Analyse de surface dans le domaine des couches monomoléculaires ; un nouveau champ d'application des méthodes de travail en microchimie *

par Reimer Holm
(Bayer AG, Division physique appliquée, 5090 Leverkusen, RFA)

Les couches moléculaires supérieures d'un corps solide présentent presque toujours une composition autre que dans la masse. Dans de nombreux cas, les procédés classiques utilisés en microchimie ne permettent pas de cerner complètement ces différences ; il est nécessaire pour cela de procéder par analyse directe des couches monomoléculaires supérieures. En outre, des procédés semblables sont utilisables pour l'analyse des traces lorsqu'il est possible d'enrichir à la surface d'un solide les substances recherchées.

Il existe tout un nombre d'effets capables de nous renseigner sur les couches monomoléculaires supérieures d'un corps solide. Toutefois, si l'on désire que la méthode d'analyse soit applicable non seulement dans des conditions spéciales, mais aussi à des systèmes réels, le nombre des procédés les plus importants et réalisables couramment se réduit à trois, à savoir la spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS), la spectroscopie des électrons d'Auger (AES) et la spectroscopie des photoélectrons (ESCA). Ces méthodes sont traitées ici en détail.

1. Introduction

Les phénomènes dans la masse, auxquels tous les atomes d'un corps solide réel participent, ont déjà fait depuis longtemps l'objet de recherches permettant de les connaître avec précision. Par contre, jusqu'à il y a encore très peu de temps, on a reproché à la partie de la recherche concernée par la surface des corps de ne s'intéresser qu'aux «phénomènes d'encrassement». Les raisons en sont multiples : tout d'abord, les atomes superficiels ne représentent, du point de vue arithmétique, qu'une très faible minorité ; pour les méthodes d'analyse intégrale, une population superficielle d'atomes étrangers ne peut pas être distinguée d'impuretés dans la masse de l'ordre des ppm. En deuxième lieu, il faut encore aujourd'hui mettre en œuvre beaucoup de moyens pour obtenir des surfaces reproductibles avec une composition et une structure données. C'est la technique du vide qui permet d'y parvenir. Enfin, le traitement théorique des problèmes de surface est extrêmement difficile étant donné l'absence, à ce niveau, de la périodicité réticulaire caractérisant le corps en masse.

D'autre part, la surface des corps joue un rôle décisif et multiple, à savoir dans les processus d'émission des corps solides, dans les phéno-

* *Première publication : Chemische Rundschau (Suisse) du 18-5-77.*

Tableau 1.– Matrice des processus d'excitation et d'émission (d'après le réf. 1).

Excitation →

Émission ↓	Photons hν	Électrons e	Ions i	Part. neutres N	Chaleur kT	Champ él. E	Mécanique
hν	Réflexion fluorescente	Émission photonique induite par électrons	Émission photonique induite par ions	Émission photonique induite par part. neutres	Rayonnement thermique		
e	Photoélectrons et électrons d'Auger	Électrons secondaires (y compris électrons réfléchis et d'Auger)	Émission électronique induite par les ions	Émission électronique induite par part. neutres	Émission thermo-ionique	Émission électronique de champ	Émission exoélectronique
i	Photodésorption d'ions	Désorption ionique induite par électrons	Émission ionique secondaire, réflexion d'ions	Émission ionique induite par part. neutres	Désorption thermo-ionique	Émission ionique de champ	
N	Photo désorption de part. neutres	Désorption de part. neutres induite par électrons	Métallisation cathodique	Métallisation cathodique	Évaporation thermique		Désorption aux ultrasons

mènes d'adsorption et dans les réactions chimiques sur les corps solides ainsi que dans les propriétés électroniques des surfaces des corps solides. Sur le plan économique, elle présente également une importance extraordinaire. Il suffit ici de citer les termes de catalyse, corrosion, passivation, techniques électrique et optique des couches minces.

Le terme de surface ne doit pas être compris au sens trop étroit, comme en mathématique. C'est de l'énoncé de chacun des problèmes que dépend la signification accordée aux couches monomoléculaires différentes, par exemple uniquement à la couche monomoléculaire supérieure, dont l'épaisseur en Å est déterminée par le type de molécule, ou à plusieurs couches monomoléculaires. La limite séparant cette méthode de celle de l'analyse intégrale est flottante ; souvent, la distribution en profondeur avec un pouvoir de résolution le meilleur possible joue également un rôle.

Pour éclaircir les propriétés d'une surface, il faut connaître sa morphologie et sa composition. Pour l'étude de la morphologie, on dispose du microscope et, pour celle de la composition, d'analyseurs spéciaux. On a également mis au point des combinaisons d'appareils, les microsondes. Les expériences de diffraction renseignent sur la configuration géométrique des atomes à la surface d'un monocristal. On ne traitera dans les pages qui suivent que des procédés d'analyse, également du point de vue de la microanalyse.

Tous les procédés intéressants doivent être soumis aux critères suivants :

- la zone d'information doit se limiter à un petit nombre de couches monomoléculaires,
- la méthode doit appréhender tous les éléments et fournir en outre des renseignements sur les composés existants,
- la surface ne doit pas être modifiée par le procédé d'analyse,
- le procédé doit être d'une utilisation aussi polyvalente que possible, c'est-à-dire ne présenter aucun comportement sélectif vis-à-vis de la composition ou de la géométrie du spécimen.

Les procédés doivent également :

- être doués d'une grande sensibilité
- renseigner sur les distributions en profondeur
- ne pas demander de moyens expérimentaux trop compliqués.

Les photons, électrons, particules neutres et ions émis par les atomes superficiels peuvent servir de vecteurs d'information. Leur émission peut être provoquée par bombardement de la surface à l'aide de photons, d'électrons, d'ions ou de particules neutres, mais aussi par application de champs électriques intenses, par réchauffement ou par excitation mécanique. La combinaison de ces processus d'excitation et d'émission permet d'établir la matrice (1) du procédé analytique imaginable (tableau 1). Presque toutes les cases de cette matrice sont pleines, c'est-à-dire que les processus physiques sont connus et constituent des phénomènes partiellement familiers. Pour savoir lesquels conviennent pour l'analyse de surface, il faut vérifier dans quelle mesure ils satisfont aux exigences posées.

Toute une série d'essais sont à écarter soit pour des raisons d'intensité (par ex. photodésorption), soit à cause de difficultés expérimentales (par ex. manipulation de particules neutres), de la destruction de la surface (par ex., métallisation cathodique), de comportement sélectif vis-à-vis de la composition (par ex. spectroscopie de

Tableau 2. – Méthodes d'analyse de surface

Excitation →

Émission ↓	Photons hν	Électrons e	Ions i	Part. neutres N	Chaleur kT	Champ él. E
hν	Microscopie optique Spectroscopie, ellipsométrie	EMA REM SXAPS				
e	ESCA PhEEM	Diffraction électronique			Therm. EEM	FEM
i		EID	IMA IEM SIMS ISS RIBS		Source ionique thermique avec MS	FIM
N					Filament flash	

Raman en réflexion) ou de la géométrie du corps (par ex. émission d'ions de champ) (2). De son côté, la profondeur de détection est également décisive. Avec les microanalyseurs électroniques aux rayons X (EMA) (3, 4), cette profondeur est de l'ordre de 10 000 Å pour des densités normales et des tensions de rayonnement primaires habituelles de 10 à 50 kV. On n'accordera ici aux couches de cette épaisseur qu'une considération marginale.

Le tableau 2 représente une matrice du genre de celle du tableau 1, mais dont les cases ont servi à indiquer les méthodes reposant sur les effets évoqués dans le tableau 1. Il n'a été tenu compte que des procédés courants ou relativement faciles à réaliser. Les trois premières colonnes font ressortir un certain cumul. On traitera donc en détail les excitations ioniques, électroniques et par rayonnement électromagnétique.

2. Excitation ionique

Si l'on bombarde d'ions la surface d'un corps solide, ces ions se réfléchissent en partie, provoquant d'autre part l'émission de photons, électrons, particules neutres ainsi que d'atomes chargés positivement ou négativement ou d'unions atomiques, les ions secondaires. Ces processus se déroulent toujours rapprochés les uns des autres de sorte que ces méthodes sont forcément destructives.
On s'efforce de réduire à un faible taux la désintégration et la détérioration du matériau du corps solide en ne soumettant ce dernier qu'à de faibles bombardements et densités de courant ionique primaire. Les modifications provoquées par le bombardement ionique d'une surface de spécimen font justement l'objet de travaux de recherches scientifiques poussés (5,6).

2.1 Rétrodiffusion ionique

Dans certaines conditions, les impacts d'ions à la surface d'un corps solide peuvent être considérés comme les impacts élastiques d'un ion arrivant au contact d'un atome discret de la surface. A partir de l'énergie des ions rétrodiffusés, on peut alors déduire la masse des atomes à la surface (7) en se référant à la loi de l'impulsion et de l'énergie. On obtient un renseignement sur les éléments présents à la surface (sauf H), mais non pas sur les composés. L'intérêt particulier du procédé, souvent appelé «Ion Surface Scattering» (ISS) dans la littérature anglo-saxonne, tient au fait qu'il est pratiquement le seul à s'intéresser uniquement aux atomes de la toute première couche. A partir de la distribution angulaire des ions réfléchis et du rapport assujettissant les intensités relatives à l'angle d'incidence des ions primaires, on peut également avoir une idée de la configuration des atomes à la surface (effets d'ombre). Ceci est valable pour les ions lourds et légers dans la gamme d'énergie de 500 eV à 2 keV. Lorsque l'énergie des ions augmente, la section efficace d'interaction des ions primaires avec les atomes superficiels diminue et les ions peuvent pénétrer plus profondément dans le réseau du solide. Lorsque les énergies atteignent plus de 1 MeV, la section efficace de H^+ et de He^+ est déjà si faible que pratiquement tous les ions passent dans le réseau. Ils y perdent de l'énergie, sont rétrodiffusés par les couches d'atomes plus profondes ou demeurent emprisonnés. Les applications de ce procédé sont donc ici pratiquement hors du domaine de l'analyse des couches moléculaires supérieures, mais intéressent surtout la mesure de l'épaisseur des couches de surface ou la mesure de la profondeur des ions retenus dans les solides (8). Le procédé (Ion Backscattering de Rutherford, RIBS) est particulièrement sensible lorsqu'une matrice légère contient des éléments lourds. Le pouvoir de résolution massique n'est pas extrêment bon ; à partir du Fe, les éléments voisins sont encore à peine séparables.

2.2 Spectroscopie de masse des ions secondaires

Les ions secondaires proviennent pratiquement uniquement des couches monomoléculaires supérieures du corps solide bombardé et ont une composition caractéristique de leur composition chimique (9).
L'émission d'ions secondaires est provoquée par la transmission d'une impulsion de l'ion de bombardement sur l'ion secondaire émis avec intercalage du réseau du corps solide : l'ion de bombardement pénètre dans le solide jusqu'à une profondeur qui dépend de l'énergie et donne ce faisant son énergie cinétique aux atomes du réseau. Une partie de cette énergie peut être transmise à une particule de surface sous l'effet des impacts à l'intérieur du réseau et provoquer son émission. En raison de processus divers d'ionisation, une certaine partie des atomes émis ou groupes d'atomes est chargée positivement ou négativement.

Les ions primaires (par ex. Ar^+, 3 keV) sont produits dans une source ionique par impacts électroniques et focalisés sur un point mesurant environ 0,1 cm^2 de la surface du corps solide à examiner. Les ions secondaires émis traversent un champ magnétique de secteur ou un filtre de masse quadripolaire et sont détectés par un multiplicateur convenable (comptage des ions discrets).

Pour le procédé SIMS, il faut distinguer entre la méthode dynamique et la méthode statique, selon que, dans les conditions d'excitation choisies, la durée de vie d'une couche monomoléculaire est courte ou longue par rapport au temps de mesure. On choisit toujours la méthode dynamique lorsqu'on désire obtenir une sensibilité de décèlement élevée et la représentation de profils caractéristiques en profondeur par enlèvement des couches superficielles. La sensibilité est alors suffisante pour fournir également des informations sur des zones très limitées dans l'espace (pouvoir de résolution des microsondes ioniques jusqu'à 1 µm). Le procédé est essentiellement borné par les modifications très difficiles à observer engendrées à la surface du spécimen par le bombardement ionique. Les réactions provoquées par les ions obligent en particulier à renoncer à déceler la présence de composés. En appliquant la méthode dite statique de la spectroscopie de masse des électrons secondaires, on a abaissé la densité de courant ionique primaire de plus de 5 puissances de dix, soit à des valeurs approximatives de 10^{-10} A/cm^2. Cela signifie que la durée de vie d'une couche monomoléculaire atteint l'ordre de 10^4 secondes, c'est-à-dire plus longue que le temps de mesure lui-même. Pour compenser la diminution du nombre des ions secondaires émis, on bombarde une cible plus grande (environ 0,1 cm^2).

La figure 1 représente le spectre positif et négatif des ions secondaires d'une surface de molybdène (1). La plaque de Mo a été montée sur le porte-cible du spectromètre, sans autre forme de traitement préalable. Pour l'enregistrement des spectres, la cible a été placée dans un vide de moins 10^{-8} Torr et soumise à une densité de courant ionique primaire de 10^{-9} A/cm^2. Cela signifie que l'enregistrement des deux spectres a nécessité la dégradation d'environ 1 % de la couche monomoléculaire supérieure. Les spectres renseignent donc sur une surface demeurant pratiquement intacte sous le bombardement ionique. Les spectres de la figure 1 révèlent de nombreux types

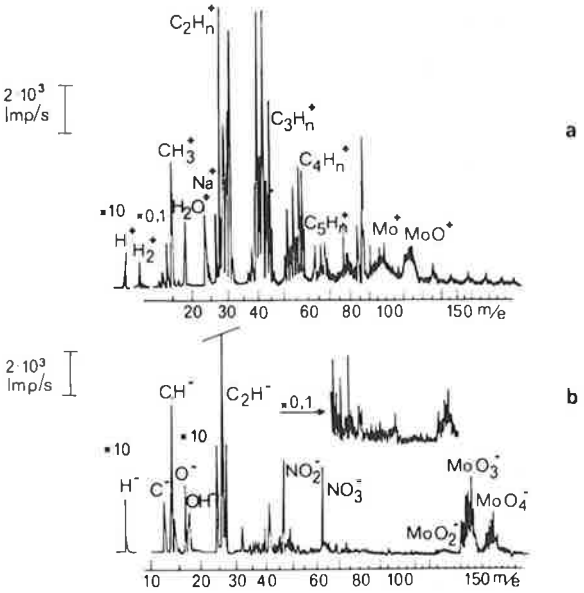

Figure 1. Spectre positif et négatif des ions secondaires d'une surface de Mo après exposition prolongée à l'air (d'après la réf. 1).

d'ions secondaires dus à la présence de certaines impuretés à la surface de la plaque de Mo ou à la couche superficielle d'oxyde de Mo : les ions d'hydrogène H^+ H^- proviennent de composés hydrogénés ou de l'hydrogène adsorbé en surface. Le groupe ionique $C_mH_n^+$ provient des hydrocarbures. Les ions NO_2^- et NO_3^- sont dus à la présence de nitrates, Na^+ et Cl^- à celle d'impuretés de la cible. Les molécules H_2O présentes à la surface provoquent entre autres l'émission d'ions OH^- et H_2O^+. La couche d'oxyde de Mo recouvant le métal proprement dit est certes recouverte elle-même essentiellement par la couche de contamination superficielle, ce qui n'empêche pas que les ions MoO^+, MoO_2^+, MoO_3^- et MoO_4^- apparaissent dès le début des mesures. Les couches d'oxyde, ainsi d'ailleurs que d'autres formes du voisinage d'atomes métalliques et d'oxygène, entraînent généralement l'émission d'ions secondaires du type $Me_mO_n^{\pm}$. La caractéristique n des ions secondaires augmente avec l'incorporation d'oxygène. Le rapport d'intensité des types isolés d'ions les uns vis-à-vis des autres est caractéristique de la stoechiométrie de la couche d'oxyde existante (9).

En général, on peut supposer que toute surface émet son spectre spécifique d'ions secondaires sans qu'il soit toutefois possible de prévoir le type et l'intensité des ions émis. Pour n'obtenir ne serait-ce qu'un renseignement qualitatif sur la composition de la surface, il faut également procéder à de très nombreuses mesures de comparaison.

3. Excitation électronique

Des électrons venant frapper la surface d'un corps solide provoquent l'émission d'un rayonnement électromagnétique ainsi que d'électrons secondaires. Les modifications superficielles sont observables sous forme de décomposition (dommages causés par les radiations sur les substances organiques) ou de désorption d'adsorbats. Ce dernier phénomène est à la base du procédé EID (désorption ionique par induction électronique) ; ce procédé, bien qu'il ne doive pas constituer une méthode d'analyse de surface applicable dans tous les cas, complète judicieusement le procédé SIMS pour l'étude des processus d'adsorption.

3.1 Spectroscopie par potentiel d'émission des rayons X

Le rayonnement électromagnétique provoqué par bombardement électronique a généralement sa source à une profondeur trop grande pour qu'il soit possible de se servir de la microsonde de rayonnement électronique ou de la méthode par luminescence cathodique du microscope électronique à balayage comme méthode d'analyse superficielle au sens où nous l'entendons (4). Avec la spectroscopie par potentiel d'émission des rayons X (Soft X-Ray Appearance Potential Spectroscopy, SXAPS), on n'utilise toutefois que des électrons de faible énergie ($E_{cin} < 1$ keV) doués seulement d'une faible profondeur de pénétration (10). Le montage expérimental est très simple : un filament incandescent sert de source de bombardement électronique de la cible à étudier. Les rayons X mous, émis à cette occasion, sont enregistrés par une photocathode et un multiplicateur d'émissions secondaires. La modification du potentiel de cible permet toujours d'observer l'augmentation frappante du rayonnement X total lorsque les électrons de bombardement atteignent l'énergie nécessaire pour ioniser un atome de la cible à un niveau d'énergie donné. Une méthode convenable d'accrochage permet de mettre cette augmentation en évidence.

3.2 Spectroscopie par perte d'ionisation

En connaissant l'origine des électrons quittant la surface, on connaît également leur distribution énergétique. On peut procéder à la mesure à l'aide d'un montage à contre-champ (par exemple avec le spectromètre à réseau d'un système à diffraction électronique LEED) ou, pour un meilleur rapport signal sur bruit, à l'aide d'analyseurs dispersifs d'énergie (analyseurs à miroir cylindrique, condensateur hémisphérique).

Pour étudier la structure fine de la distribution énergétique, il faut, pour bien faire, passer de la fonction N (E) à sa dérivée suivant l'énergie (11). La figure 2 représente une distribution énergétique de ce genre (N) E et sa dérivée dN(E)/dE. Il s'agit d'électrons secondaires (12) émis par une surface d'argent exposée à un bombardement d'électrons primaires d'énergie $E_p = 1\,000$ eV. Une telle distribution énergétique révèle toute une série de maxima d'intensités très différentes, attribuables à des processus donnés d'émission :

- Electrons primaires de réflexion élastique si $E = E_p$.
- Electrons d'Auger (voir 3.3)
- Electrons par perte d'ionisation. Il s'agit ici d'électrons primaires émis après une perte discrète d'énergie lors de l'ionisation d'un atome du corps solide (13)
- Electrons de perte plasmique, par exemple électrons de réflexion élastique ou électrons d'Auger qui ont perdu des quantités discrètes d'énergie à l'excitation des oscillations du plasma (14).

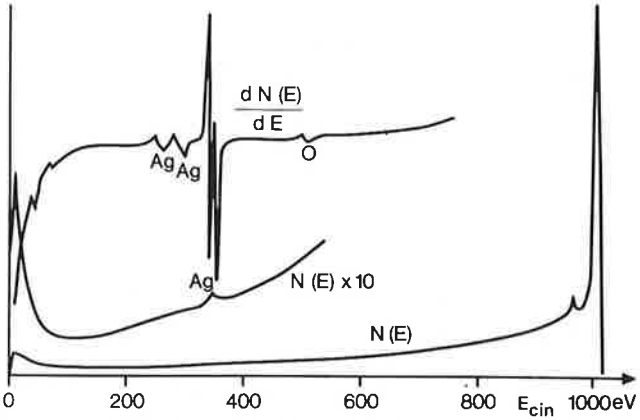

Figure 2. Distribution énergétique des électrons secondaires sous bombardement d'un spécimen d'Ag par des électrons primaires de 1000 eV (d'après la réf. 12).

Ces raies, relativement précises, sont superposées à un large fond d'électrons secondaires émis aux énergies les plus diverses, en gros à la suite de pertes d'énergie multiples. Ils constituent la composante majeure du signal électronique secondaire dans le microscope électronique à balayage.

Lorsque l'énergie primaire E_p varie, les raies des électrons de réflexion élastique et des électrons par perte d'ionisation se déplacent, à l'inclusion des raies de perte plasmique qui les accompagnent jusqu'aux basses énergies. Par contre, la position des raies d'Auger est indépendante de l'énergie des électrons primaires.

Ce comportement différent permet à l'expérience de distinguer facilement entre les électrons d'Auger et les électrons par perte d'ionisation.
Si des électrons primaires d'énergie E_p ionisent au niveau d'énergie E_i, la distribution énergétique fait apparaître des raies correspondant à $E_p - E_i$ de manière analogue à ce qui se passe avec les photoélectrons que nous traiterons par la suite. Leur observation suppose une source électronique absolument monochromatique. Le rapport signal sur fond est toutefois plus mauvais qu'en spectroscopie photoélectronique. Dans ces conditions, bien que les spectres soient moins complexes et qu'en principe la largeur des raies obtenues soit faible, la spectroscopie par perte d'ionisation n'a pas trouvé d'application plus étendue dans l'analyse de surface. La part d'intérêt qu'elle offre vient de ce que l'on peut balayer relativement facilement une plus grande plage d'énergie et donc faire varier la profondeur de sortie provoquée par le bombardement.

3.3 Spectroscopie des électrons d'Auger

L'émission de ce type d'électrons a été observée pour la première fois en 1925 par Pierre Auger dans la chambre de Wilson. Il a cependant fallu attendre jusqu'en 1953 pour que, grâce à J.J. Lander (15), on puisse attribuer des crêtes à l'effet Auger dans la distribution énergétique des électrons secondaires. En combinaison avec la diffraction électronique (LEED), la spectroscopie par émission des électrons Auger (AES) a acquis ses lettres de noblesse en tant que mé-

thode d'analyse de surface et a même conduit à la mise au point d'appareils expérimentaux de fabrication courante (16). L'énergie des électrons d'Auger est indépendante du type et de l'énergie de l'excitation, c'est-à-dire que l'effet Auger est un processus secondaire typique. Il suppose comme processus primaire l'ionisation d'un atome. Le passage à un état de faible énergie ne se produit alors pas avec émission d'un rayonnement électromagnétique, mais avec émission d'un électron.
Prenons comme exemple l'ionisation d'un atome dans la couche K. Le transfert de la lacune de la couche K a la couche L_I provoque la libération de l'énergie $E_K - E_{LI}$. Cette énergie est utilisée en partie pour l'enlèvement d'un autre électron à la couche L_{III} et en partie fournie à ce dernier sous forme d'énergie cinétique. Son énergie cinétique s'exprime en conséquence approximativement d'après la formule :

$$E_{cin} \approx E_K - E_{LI} - E_{LIII} \qquad (I)$$

pour le transfert KLL supposé. Pour la précision des calculs, il faut considérer que l'état final est celui d'un ion à double charge. Les énergies cinétiques à mesurer sont toujours caractéristiques des atomes émetteurs. Le fait qu'à l'ionisation d'une couche donnée une fluorescence de rayonnement X ou un effet Auger se produit dépend de l'énergie libérée à la relaxation. Si cette énergie est inférieure à 2 keV, c'est l'effet Auger qui domine.

Trois niveaux participent à un processus d'Auger XYZ. Si une charge partielle est enlevée à un atome, par exemple par oxydation, tous les niveaux se déplacent d'environ la même quantité, c'est-à-dire que tous les électrons sont alors fermement liés au noyau de sorte que leur énergie d'ionisation augmente. On a donc la formule :

$$\Delta E_{cin} = \Delta E_x - \Delta E_y - \Delta E_z \approx - \Delta E_z \qquad (II)$$

à savoir que les raies d'Auger laissent observer des transferts chimiques du même type et du même ordre de grandeur qu'avec la méthode de ESCA (voir en 4.), transferts qui renseignent sur l'état de liaison de l'atome concerné. Dans la plupart des transitions d'Auger XYZ décrites dans la littérature, YZ représentent la bande de valence ou la bande de conductivité. On n'observe aucun maximum très net d'Auger, mais plutôt une raie ayant au maximum une largeur double de la bande valence étant donné que les deux électrons concernés par le processus d'Auger peuvent provenir de niveaux quelconques à l'intérieur de la bande. C'est de la densité d'état que dépend leur provenance d'un niveau probable donné. Comme la densité d'état subit l'influence de l'environnement chimique, la liaison joue également un rôle dans les transferts auxquels participent les électrons de valence.

Les raies d'Auger ne font état que des électrons qui ont pu quitter la surface sans perte d'énergie. Tous les autres électrons constituent le fond. Le problème de la profondeur de sortie et donc de l'épaisseur de couche concernée en fonction de l'énergie cinétique et de la matrice fait l'objet de toute une série de recherches. La figure 3 en donne un aperçu (suivant C. R. Brundle).

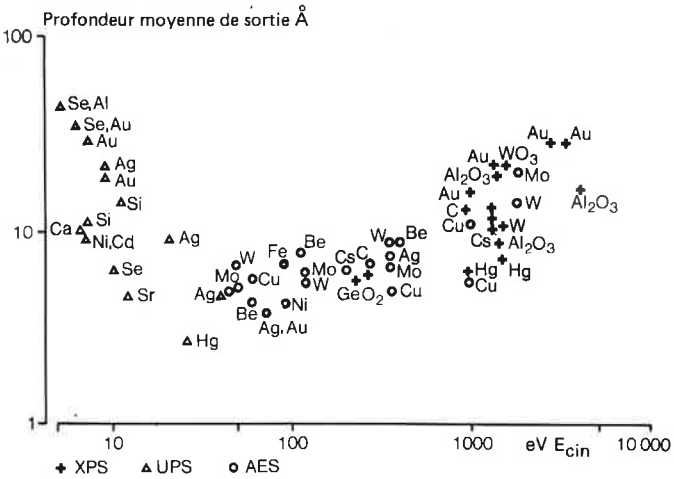

Figure 3. Profondeurs moyennes de sortie de photoélectrons et d'électrons d'Auger (d'après la réf. 17).

Les mécanismes dominants de perte d'énergie sont l'excitation plasmonique ainsi que les transitions interbandes. L'excitation phononique n'entraîne que de très faibles pertes d'énergie (de l'ordre de grandeur de 0,01 eV), mais provoque la modification très sensible de la direction des électrons. Ceci explique pourquoi, aux énergies inférieures à l'excitation possible des plasmons, on constate une très grande profondeur de sortie ; en effet, les électrons peuvent supporter de nombreux impacts sans perte sensible d'énergie, mais être renvoyés avec une grande probabilité à la surface. L'excitation plasmonique détermine essentiellement l'emplacement du minimum à la figure 3. Aux énergies cinétiques plus élevées, le libre parcours moyen des électrons domine à nouveau.

L'intensité d'une raie d'Auger renseigne sur le nombre des atomes émetteurs d'un élément dans la couche de surface concernée. Les difficultés de la mesure quantitative sont dues d'une part à l'imprécision de l'information de profondeur de sortie, d'autre part au problème consistant à tenir compte de l'apport des électrons rétrodiffusés dans les couches monomoléculaires supérieures à partir des couches plus profondes. Il faut ajouter à cela les influences de la topographie de surface. P. W. Palmberg (18) propose des formules applicables aux mesures avec et sans normes.

4. Excitation par rayonnement électromagnétique

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique atteint une substance, il peut être tout simplement réfléchi par cette dernière avec, selon les cas, modification de ses propriétés de polarisation. On en tient compte en ellipsométrie pour mesurer l'épaisseur des couches superficielles dans la zone des couches monomoléculaires (19). Il est possible de formuler les conclusions analytiques lorsqu'à la réflexion se produisent partiellement une absorption par les molécules à la surface (par exemple méthodes par réflexion totale atténuée ou Attenuated total réflection, (20)) ou une diffusion de Raman. Le problème de la sensibilité a pu être résolu en IR par les méthodes de Fourier ; en ce qui concerne la diffusion Raman, on se limite actuellement à des molécules diffusant bien (par exemple, pyridine, pipéridine). Même si ces méthodes ne sont pas applicables en général, ne permettent pas d'obtenir des renseignements spécifiques sur les éléments et n'intéressent pas que les couches monomoléculaires supérieures, il convient de leur accorder l'attention qu'elles méritent étant donné qu'elles ne sont pas liées au vide et qu'elles peuvent donc être utilisées dans les conditions normales.

Le rayonnement électromagnétique a pour autre effet l'émission de photoélectrons et d'électrons d'Auger. L'excitation par la lumière UV ne suffit qu'à ioniser les orbitales moléculaires, ne permet donc pas d'analyse des éléments et renseigne seulement dans certains cas particuliers (adsorption de petites molécules sur les métaux) sur les caractéristiques des matériaux. Pour la même raison, le microscope électronique à photoémission (PhEEM) ne fournit qu'un contraste matériel et non pas un renseignement analytique. Avec l'excitation aux rayons X, l'analyse de surface est par contre possible. K. Siegbahn a mis au point cette méthode qu'il a baptisée «Electron spectroscopy for chemical analysis» ou ESCA (Spectroscopie électronique pour l'analyse chimique) (21). On trouve souvent dans la littérature anglo-saxonne l'abréviation XPS pour «X-ray photoelectron spectroscopy» (spectroscopie photoélectronique par rayons X). La méthode se réfère à l'effet photonique et l'effet d'Auger. Les parties essentielles d'un appareil ESCA sont la source de rayons X, la chambre à spécimen, l'analyseur et le système détecteur. Pour obtenir un pouvoir élevé de résolution, on peut concevoir la source de rayons X (AlKα) comme monochromateur. On utilise le plus souvent comme analyseurs des condensateurs hémisphériques. La figure 4 représente un spectre général typique. L'énergie cinétique des électrons est reportée en abscisse, leur nombre en ordonnée. Etant donné le bon rapport de signal sur fond, la différenciation est superflue.

Comme pour la méthode AES, seuls contribuent à l'obtention des raies les électrons qui ont pu quitter le spécimen sans perte d'énergie. Dans la figure 4, la façon dont cela se manifeste fait apparaître une

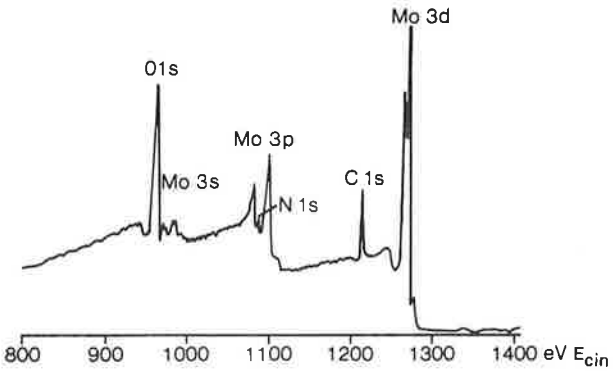

Figure 4. Spectre général ESCA d'une surface de Mo.

queue accompagnant du côté des faibles énergies cinétiques les raies intenses du spectre. Les raies sont séparées de cette queue par un minimum dû à la quantification des mécanismes les plus importants de perte d'énergie.

D'après la position énergétique des raies, on conclut suivant l'équation d'Einstein relative à l'effet photonique la position absolue du niveau énergétique des électrons dans un atome :

$E_{cin} = h\nu - Ei$

où E_{cin} est l'énergie cinétique des photoélectrons, $H\nu$ l'énergie du rayonnement X d'excitation et E_i l'énergie d'ionisation du niveau concerné. La précision de la mesure est ici si grande qu'il est possible non seulement d'identifier le type de l'atome, mais aussi d'être renseigné sur la liaison chimique de l'atome via le transfert du niveau énergétique sous l'influence des atomes voisins (voir également la figure 5). Le transfert chimique est proportionnel à la densité des électrons au voisinage du noyau étudié. On peut connaître ainsi l'état d'oxydation, la valence, etc.

Dans l'exemple de la figure 4, le spectre général fait déjà ressortir la présence des éléments Mo, O, N et C. Pour mesurer les transitions chimiques, il faut balayer de petites plages d'énergie en étirant l'abscisse ; on constate alors la présence de C sous forme d'hydrocarbures, de

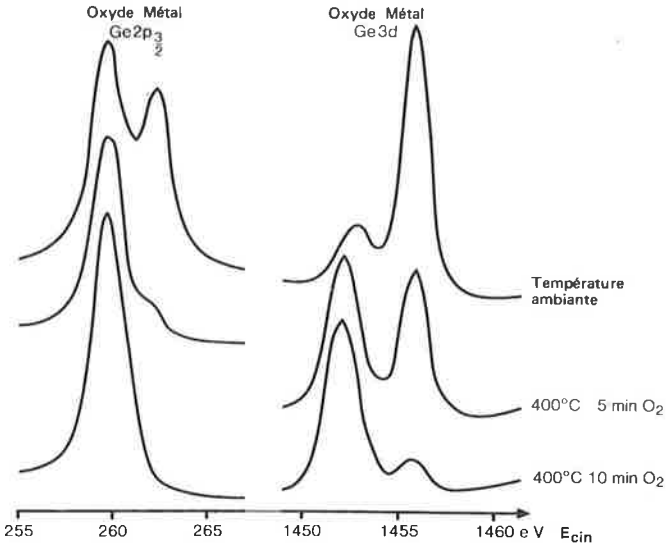

Figure 5. Spectres ESCA de spécimens de Ge à divers degrés d'oxydation.

N pentavalent et de Mo hexavalent. La méthode ESCA fournit de la sorte les mêmes renseignements sur la surface Mo que la méthode SIMS (figure 1), bien que les spectres de la figure 1 présentent des raies beaucoup plus serrées. Cependant, la valence du Mo apparaît de façon plus claire qu'avec la méthode SIMS. On trouve dans la littérature spécialisée les tables de déplacement relatives à de nombreux éléments importants (21, 2). Ces tables ont été avant tout établies pour élucider la structure des molécules organiques et inorganiques. Dans l'analyse de surface, elles sont essentielles pour étudier la présence de composés.

L'intensité des raies renseigne sur le nombre des atomes dans un état de liaison donné. L'analyse quantitative ne présente aucune difficulté si l'on a procédé à l'étalonnage du type d'appareil à l'aide de substances de comparaison définies.

5. Comparaison des procédés

L'observation critique des éléments de la matrice du tableau 1 a fait ressortir que les processus qui conviennent en principe, compte tenu de l'état actuel de la technique expérimentale, à l'analyse chimique de surfaces de corps solides dans la zone des couches monomoléculaires se réduisent à un petit nombre. Il s'agit des procédés de spectroscopie électronique ESCA et AES, communs par beaucoup de points, ainsi que de la méthode statique SIMS de la spectroscopie de masse des ions secondaires. En se référant à une comparaison des méthodes ESCA et SIMS, on montrera dans quelle mesure ces méthodes satisfont aux exigences énumérées au départ. On s'efforcera de montrer en même temps comment les procédés de spectroscopie électronique et de spectroscopie de masse se complètent et sous quels aspects ils peuvent se contrôler réciproquement.

Ce qui sera dit ici pour l'ESCA s'applique également à l'AES avec les correspondances nécessaires. C.R. Brundle a opéré la comparaison détaillée des méthodes de spectroscopie électronique. Sous certains rapports, l'ESCA est supérieure à l'AES : le spectre de l'ESCA contient les deux informations, à savoir celle de l'effet photonique et celle de l'effet Auger ; d'autre part, les spécimens, par exemple les matières plastiques, subissent moins de dommages dus au rayonnement, les isolateurs sont le siège de charges électrostatiques moindres et les transitions chimiques sont plus faciles à mesurer et à interpréter. De son côté, l'AES a comme avantage essentiel sa sensibilité encore aujourd'hui, supérieure. Si pourtant on parvient à rendre l'ESCA plus sensible, elle prendra plus d'importance que l'AES comme méthode de macroanalyse de surface et l'AES sera surtout utilisée en microanalyse.

5.1 Mise en évidence des composés

Avec la méthode ESCA, on reconnaît les composés aux transitions chimiques et avec la méthode SIMS aux ions moléculaires ou ions fragmentés caractéristiques. La question soulevée est celle de la non-ambiguïté.

Méthode ESCA : la mise en évidence de l'élément est en général unique. Les possibilités d'interprétations multiples par superposition de raies d'éléments divers sont rares. Il est presque toujours possible de passer à un autre niveau ou à une raie d'Auger. Par contre, les renseignements obtenus d'après la transition chimique sont souvent équivoques étant donné le faible pouvoir de résolution dont on dispose. Même avec un monochromateur, le rapport du déplacement maximum à la largeur de raie dépasse à peine 100 (à comparer avec $> 1\,000$ en RMN !). Avec certains composés des métaux de transition, on a toutefois trouvé, pour des valences données, des divisions caractéristiques de multiplets à la suite d'interactions spin-spin ou bien des satellites à la suite d'une excitation multiple, ce qui facilite la détermination des valences (23).

Dans le domaine organique, il est également possible de reconnaître des composés aromatiques à partir de satellites de «shake-up» (24). Au total, la caractérisation des composés de la méthode ESCA est certes limitée, mais très fiable en raison de la vaste expérience qui a été accumulée et soigneusement consignée à ce sujet.

Méthode SIMS : le spectre des ions secondaires fait apparaître des ions secondaires spécifiques des composés. Lorsque la liaison des molécules à la surface est relâchée, on a affaire à la fois à l'émission d'ions parents et d'ions fragmentés. En tentant d'identifier les molécules organiques, il ne faut toutefois pas oublier que les spectres enregistrés ne sont pas identiques à ceux des catalogues concernant la spectroscopie de masse des composés organiques. En effet, les mécanismes d'excitation sont totalement différents : le bombardement électronique produit plutôt des fragments de grandes dimensions, le

Appareil ESCA (ES 200)
(Photo Kratos-AEI, Manchester)

bombardement ionique des fragments de petites dimensions qui sont en général les moins caractéristiques.
On n'a pas encore pu jusqu'ici établir clairement dans quelle mesure des réactions sous l'effet des ions se produisent également avec le procédé SIMS statique, ni si elles mettent en principe en question la présence des composés que l'on s'efforce de prouver. Avant de discuter, d'après des résultats de recherche par la méthode SIMS, l'existence de «composés de surface» spéciaux et contredisant l'expérience dans le domaine chimique, il conviendrait d'étudier très précisément le mécanisme de l'émission des ions secondaires et de procéder par corrélation avec d'autres méthodes.

On est certes parvenu dans des conditions favorables à obtenir la crête d'ions parents d'acides aminés bas, adsorbés par le métal Ag ([25]) ; pourtant, ce résultat fait immédiatement se demander où se trouve la limite inférieure de l'énergie d'interaction nécessaire pour que la méthode SIMS considère comme «liés» des atomes géométriquement voisins. Que l'on songe par exemple que des ions spécifiques d'oxydes ne sont pas seulement émis par des oxydes au sens chimique, mais aussi en cas de faibles interactions entre les atomes métalliques et les atomes d'oxygène. Ce pourrait être la cause de ce qu'à l'occasion de l'interaction de surfaces pures avec l'O_2 dans le vide poussé la méthode SIMS fasse déjà apparaître des ions spécifiques d'oxydes tandis que d'autres procédés comme l'AES et l'ESCA ne mettent en évidence que des phases d'adsorption.

La mise en évidence de composés, à laquelle on s'efforce avec la méthode SIMS statique, oblige d'autre part à renoncer à l'obtention de tout renseignement quantitatif. La production des ions secondaires est extrêmement influencée par les modifications apportées à la composition du spécimen : une légère augmentation de la teneur en oxygène (par exemple par adsorption de gaz résiduel) peut déplacer de plusieurs puissances de dix la production des ions secondaires. Si l'on renonce à mettre en évidence les composés, on peut réduire ces difficultés en réalisant par exemple un état de liaison uniforme par bombardement d'ions réactifs.

5.2. Considérations relatives à la profondeur de détection et à l'examen des distributions en épaisseur.

La profondeur de détection s'obtient en unités de masse différentes selon que l'on applique la méthode ESCA ou SIMS : avec l'ESCA, on mesure un certain nombre d'Å en fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons ou des électrons d'Auger ; avec la SIMS, les ions secondaires proviennent des couches monomoléculaires supérieures momentanées dont l'épaisseur en Å dépend du type des molécules.

ESCA : la valeur souvent citée de 100 Å (26) concerne l'épaisseur effective de couche considérée et doit être estimée à peu près à la valeur triple de la profondeur moyenne de sortie des photoélectrons.
La figure 3 est également valable pour la méthode ESCA. On travaille surtout ici dans la gamme d'énergie de 500 à 1500 eV ; pour la méthode AES, dans la gamme de 10 à 1000 eV. En conséquence, les profondeurs de sortie sont en général plus grandes avec l'ESCA qu'avec l'AES. L'augmentation de la profondeur de sortie proportionnelle à l'énergie cinétique apparaît à la figure 5 à l'occasion d'une expérience effectuée sur trois spécimens de germanium oxydé (23, 24) avec modification du rapport d'intensité oxyde sur métal. Il en ressort que la méthode ESCA ne s'intéresse pas à la première couche moléculaire momentanée, mais à une zone de jusqu'à environ 80 à 100 Å d'épaisseur. Cet inconvénient à certains égards est pourtant compensé par des avantages. On peut par exemple expliquer pourquoi il est possible d'effectuer des mesures avec la méthode ESCA, même si le vide de l'expérience est insuffisant ; la présence d'une couche monomoléculaire de gaz résiduel adsorbé provoque un manque à gagner en intensité, mais n'empêche pas l'analyse des couches sous-jacentes. On peut alors examiner également des systèmes non idéaux dans des conditions de vide non idéales (matières plastiques, catalyseurs à support). D'autre part, on peut toutefois en choisissant convenablement les paramètres de l'expérience (basculement du spécimen, mesure à faible énergie cinétique) également optimaliser la sensibilité de surface pour la méthode concernée (26).

SIMS : les ions secondaires proviennent presque exclusivement de la première couche monomoléculaire momentanée. Une décomposition par densités de courant plus élevées est nécessaire pour permettre de reconnaître la présence d'un composant uniquement dans les couches monomoléculaires supérieures ou également dans les couches plus profondes.

Avec les systèmes à plusieurs composants, on peut même aller plus loin. Oxyde et métal sont pris séparément pour les composants alliés. Si l'on établit séparément les rapports d'intensité pour chacun des éléments discrets dans la phase oxyde et dans la phase

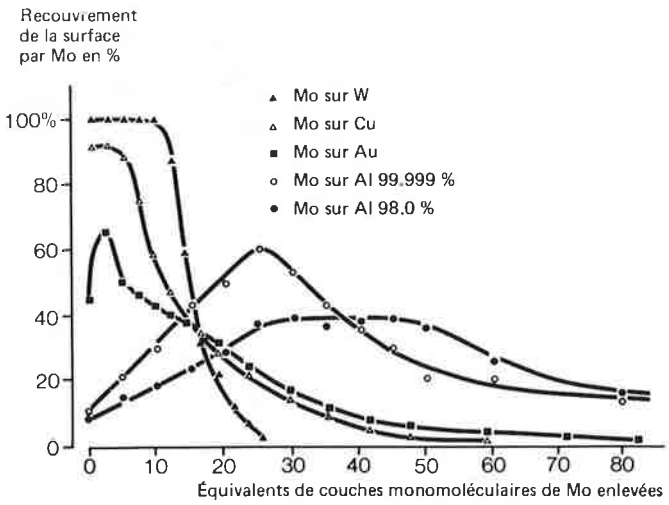

Figure 6. Intensités d'Auger relatives au Mo avec enlèvement de 12 couches monomoléculaires de Mo par des ions Ar^+ (d'après la réf. 27).

métallique, on peut lire immédiatement sur un spectre ESCA, sans décomposition, les modifications de concentration dans l'oxyde par rapport au métal. Les expériences avec basculement du spécimen offrent un autre moyen d'obtenir des renseignements en profondeur sans dégradation ; le rapport d'intensité oxyde sur métal dépend de l'angle d'inclinaison du spécimen.

Lorsqu'on dépasse des profondeurs de 100 Å, il ne faut pas hésiter pour vérifier les mesures de décomposition à appliquer la méthode RIBS (voir en 2.1).

5.3. Considérations relatives aux différences de sensibilité avec des éléments ou composés divers.

ESCA : les différences de sensibilité relatives avec des éléments divers ne sont pas grandes. Elles dépendent surtout de la section efficace de l'atome pour le rayonnement X, de la quantité de mouvement orbital de l'électron émis, de la profondeur de sortie et de la construction du spectromètre. Pour la plupart des éléments, la sensibilité relative est du même ordre de grandeur (2). En outre, l'interaction avec le quantum X constitue essentiellement une propriété atomique et n'est quasiment pas influencée par l'état de liaison de l'élément ; de même, les effets de matrice pour la probabilité de sortie sont faibles. Si l'on procède à des recherches quantitatives, il suffit donc d'effectuer pour l'élément concerné un étalonnage ensuite également valable pour ces composés.

SIMS : les différences de sensibilité avec les divers éléments et composés peuvent dans certains cas être très grandes. On a par exemple pour les métaux des sensibilités de décèlement variant d'un facteur de plus de 10^3. Avec les oxydes métalliques et les complexes anioniques, les valeurs extrêmes sont séparées (9) d'environ six puissances de dix.

5.4. Considérations relatives à l'analyse des isolateurs.

ESCA : la charge électrostatique entraîne un déplacement du spectre, ce que l'on peut facilement contrôler en observant les raies d'un élément connu. L'ionisation par rayonnement X s'oppose à la charge (avantage de l'ESCA par rapport à l'AES).

SIMS : dans l'analyse des isolateurs, le bombardement par ions primaires positifs provoquerait la charge de la cible, avec donc impossibilité de procéder ensuite à l'analyse spectrométrique de masse des ions secondaires. En soumettant simultanément la cible à un bombardement d'électrons, on peut compenser la charge en question.
Les méthodes ESCA, AES et SIMS sont donc des procédés universels d'analyse de surface, capables de remplir largement les impératifs énoncés en commençant. Elles se complètent et autorisent dans certaines limites des contrôles de corrélation. Leur application combinée est enfin le seul moyen de reconnaître des erreurs systématiques dans les études de surface.

6. Microanalyse

Il n'est pas toujours possible d'observer une surface d'environ 1 cm^2 avec l'homogénéité convenable (par exemple rayures, catalyseurs). Il s'agit donc de savoir quels procédés sont également applicables comme méthodes de microanalyse. On s'est engagé dans cette voie seulement pour deux effets énoncés au tableau 1, à savoir l'émission des ions secondaires et des électrons d'Auger (29). Il existe pour les deux cas des appareils de fabrication courante, c'est-à-dire d'une part le microscope d'émission ionique et le micro-

Vue du microscope Stereoscan 180 avec l'électronique pour la microanalyse aux rayons X à dispersion d'énergie et la microanalyse Auger *(Photo Bayer AG)*

analyseur ionique, d'autre part la microsonde d'Auger. Ces deux possibilités sont comparées au tableau 3 établi pour la microsonde classique à fluorescence de rayons X. Comme de nombreux points ont déjà été examinés, on ne fera ressortir que ce qui est typique de la microanalyse. Quoi qu'il en soit, on se trouve devant un problème d'intensité. Une couche monomoléculaire ne contient que peu d'atomes et il convient alors de limiter le domaine d'analyse à un ordre de grandeur du µm, ce qui oblige dans le cas de l'émission des ions secondaires à opérer une décomposition plus ou moins intense ; il n'est plus possible de respecter les conditions de la méthode SIMS statique. L'épaisseur de couche appréhendée dans chaque cas est toujours de l'ordre de quelques couches monomoléculaires, mais on assiste au creusement progressif d'un cratère dans la surface. Si cela ne nuit pas, on peut par cette méthode obtenir une sensibilité de décèlement extrêmement élevée ainsi que des résultats quantitatifs passablement bons (30).
Le pouvoir de résolution indiqué ne constitue pas une limite absolue, mais dépend des valeurs de rayonnement dirigé des sources ioniques actuelles.

Abstraction faite des dommages dus au rayonnement et sans aucun doute pas toujours négligeables, c'est certainement la microsonde d'Auger qui correspond le mieux à la conception du procédé de microanalyse de surface. Le problème d'intensité réside ici dans la nécessité d'utiliser des canons à électrons capables de livrer pour des tensions de rayonnement de 1 à 10 kV un courant le plus élevé possible ($> 10^{-8}$ A) sur la tâche focale la plus réduite possible. L'émission thermique fournit certes des courants suffisamment élevés, mais sa focalisation est difficile. L'émission de champ est caractérisée également par des valeurs très élevées de rayonnement dirigé, mais il n'est pas possible d'augmenter le courant maximum comme on le désire, même sans tenir compte de la grosseur de la tâche. Dans ces conditions, la microanalyse d'Auger peut déjà présenter actuellement, ne serait-ce qu'en partie, un avantage par rapport à la microsonde classique, à savoir, par élimination des informations relatives à la profondeur, un pouvoir de résolution spatial plus élevé dans la représentation de distribution des éléments.

L'expérimentateur demandera si la microanalyse d'Auger exige en fait l'acquisition d'un nouvel appareil ou s'il n'est pas plutôt possible de travailler en combinaison avec un microscope électronique à balayage. Il faut remonter ici à l'année 1970 où N.C. McDonald (31) a effectué des essais à ce sujet. Les résultats ont montré que cette question peut avoir en principe une réponse positive, bien qu'en pratique le cas ne soit pas aussi simple qu'avec le spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie. On se heurte surtout ici à un problème d'exigences de vide. Un appareil à pompes à diffusion sans pièges de réfrigération pour azote liquide, à joints d'étanchéité de caoutchouc enduits de graisse, utilisé pour des examens de routine sur des matériaux hostiles au vide, par exemple des hauts polymères, des catalyseurs à support épuisés, des spécimens biologiques, etc., ne convient certainement pas à l'application. Par contre, un appareil propre, combiné à un canon à Ar destiné à supprimer les couches de contamination ainsi qu'à certains moyens spéciaux préventifs contre la contamination (par exemple huiles de pompe à faible interaction avec les rayonnements électroniques, film gazeux d'Ar sur le spécimen) permet d'obtenir des résultats analytiques intéressants (26).

Tableau 3.– Comparaison de diverses méthodes de microanalyse

	Fluorescence aux rayons X	Effet d'Auger	Émission d'ions secondaires
Principe d'excitation Information	Électrons Énergie ou longueur d'onde du rayonnement X caractéristique	Électrons Énergie cinétique des électrons d'Auger émis	Ions Rapport m/e des ions positifs et négatifs
Mise en évidence de : Éléments Isotopes Hydrogène Composés	Oui, Z > 3 Non Non Dans cas spéciaux déplacement de raies	Oui, Z>3 Non Non En général, modification forme de raie et E_{cin} avec l'état de liaison	Oui Oui Oui Ions moléculaires et fragments
Épaisseur de couche appréhendée	env. 10 000 Å	5-50 Å	10 Å
Dégradation de la surface	très faible	Faible	Décomposition
Limite de mise en évidence en % du volume appréhendé En grammes	$10^{-1} - 10^{-3}$ $10^{-11} - 10^{-16}$	10^{-2} $10^{-11} - 10^{-15}$	$10^{-3} - 10^{-7}$ $10^{-15} - 10^{-19}$
Sensibilité différente pour éléments et composés	Facteur 10 à l'exception des éléments légers	Facteur 10	Facteur 10^3, si incorporation d'O facteur 10^2
Mesures quant.	Sans problème	Possibles en principe	Seulement si excitation à l'O
Analyse d'isolateurs et de mat. plastiques	Métallisation au vide	Seulement si charge spatialement homogène Décomposition fréquente	Avec ions négatifs ?
Pouvoir de résolution spatial	10 000 Å	1 000 Å	20 000 Å
Vide nécessaire	10^{-5} Torr	$10^{-6} - 10^{-11}$ Torr	$10^{-6} - 10^{-11}$ Torr

7. Quelques exemples tirés de la pratique

C'est vers la méthode ESCA que l'on se tourne pour toutes les analyses de surface à effectuer sur les polymères, particulièrement lorsqu'il s'agit de reconnaître des composés (par exemple mise en évidence de matériaux exsudés, agents de démoulage, couches de post-traitement antistatiques, etc.).
A titre d'exemple, la figure 7 représente les spectres ESCA (seulement domaine du Cls) de matières plastiques ayant subi un traitement de surface. Le traitement des polyéthylènes par décharge corona provoque l'oxydation des atomes de carbone à la surface jusqu'à la formation de groupes acides ou anhydrides d'acide, même avec formation à ce stade d'un maximum relatif (espacé de 4,5 eV de la raie des liaisons C-C ou C-H). D'autres produits d'oxydation à faible transition chimique (groupes cétoniques, aldéhydriques, péroxydes) sont également représentés avec presque la même intensité, de sorte qu'aucun minimum n'apparaît entre les raies à 1196 eV et 1201 eV.
Le traitement à l'ozone appliqué au polybutadiène provoque par contre la formation dominante de groupes cétoniques (le spectre correspond à celui de l'acétone).

En ce qui concerne les problèmes soulevés par les couches d'oxyde et de surface recouvrant les métaux, il existe à l'heure actuelle toute une série de publications faisant surtout état de l'ESCA et, en moindre mesure, de l'AES comme méthodes (26, 32, 33). Comme

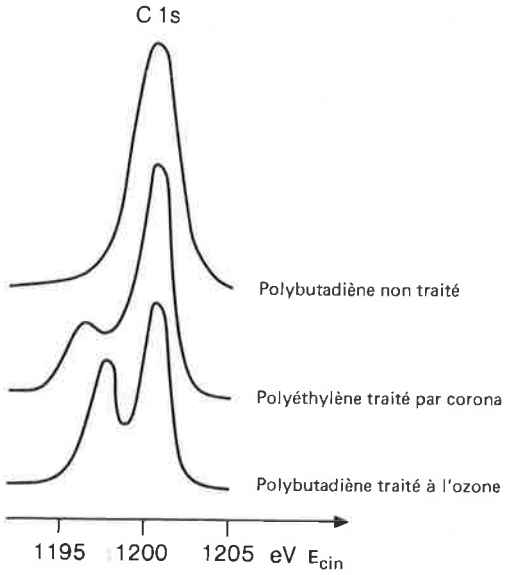

Figure 7. Spectres ESCA (domaine Cls) de matières plastiques ayant subi un traitement de surface. Les transitions chimiques montrent que sur un polyéthylène traité par corona tous les degrés d'oxydation sont représentés, de celui de l'alcool à celui de l'anhydride d'acide. Pour le polybutadiène traité à l'ozone, c'est par contre la formation de groupes cétoniques qui domine.

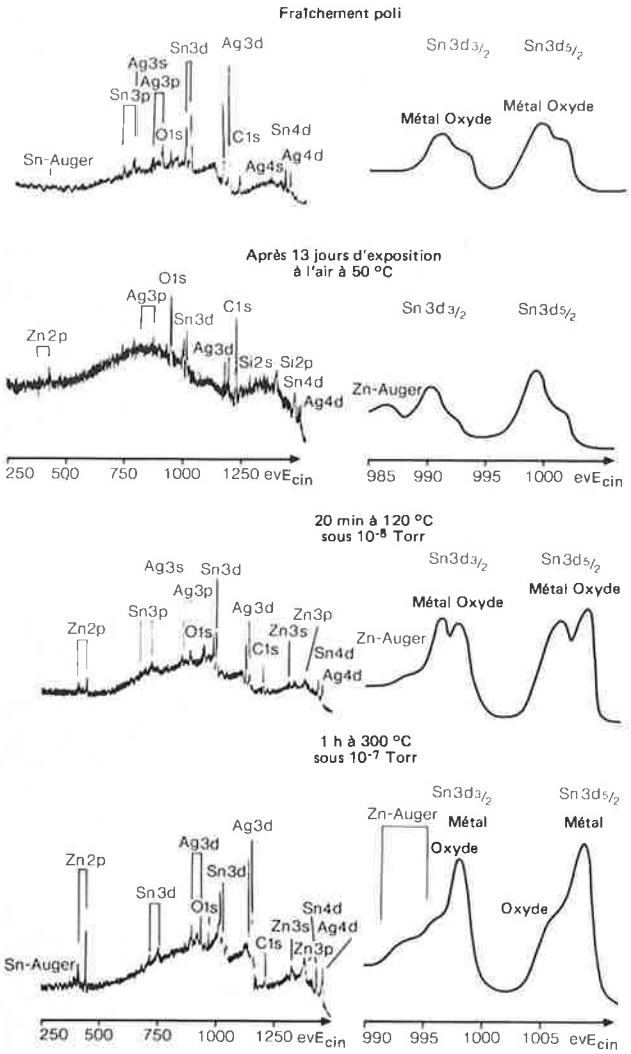

Figure 8. Analyses de surface d'un alliage d'Ag-Sn par la méthode ESCA
a) après exposition à l'air,
b) après chauffage dans le vide.

exemple, on peut citer des examens conduits avec la méthode ESCA sur un alliage d'Ag-Sn à environ 70 % d'Ag, 28 % de Sn et 2 % de Zn (34).

Sur un spécimen fraîchement poli (figure 8a), ce sont les raies d'Ag et de Sn qui dominent dans le spectre. La mise en évidence du Zn demande pour le spectromètre plus de sensibilité. Avec le Sn, les raies de l'oxyde et du métal ont à peu près la même intensité. Le déplacement de l'oxyde par rapport au métal est d'environ 1,8 eV, ce qui correspond au SnO.

En cas d'exposition prolongée à l'air, l'intensité de l'Ag diminue et celle du Zn augmente tandis que le rapport d'intensité de l'oxyde sur le métal croît pour le Sn. Les raies du Zn atteignent une telle intensité qu'on peut déjà les observer dans le spectre général. Le chauffage à l'air provoque avec l'augmentation de la température une diminution d'intensité, d'abord des raies de l'Ag, puis de celles du Sn jusqu'à ce que, aux températures justes inférieures au point de fusion, l'épaisseur supérieure de 100 Å du spécimen ne soit plus constituée que de ZnO. Lorsque l'apport d'oxygène est limité (chauffage dans le vide, présence d'O_2 seulement dans le gaz résiduel), c'est plutôt le Zn qui subit l'oxydation (figure 8b). La diminution du rapport d'intensité de l'oxyde sur le métal pour le Sn indique même une réduction partielle du SnO (exemple sur la manière de suivre une réaction superficielle avec la méthode ESCA !).

Comme caractéristique frappante, on peut citer le fort enrichissement du Zn dans les couches monomoléculaires supérieures, phénomène que l'on connaît également avec les alliages Zn-Cu. Cette constatation s'accorde avec la mise en évidence d'enrichissements de Zn aux frontières granulaires par le microscope électronique à balayage ou la microsonde ; avec la méthode ESCA, cet effet est toutefois déjà observable à un stade beaucoup plus précoce. L'enrichissement de Zn réclame la présence d'oxygène ; il se produit beaucoup plus lentement dans le vide poussé.

Un certain nombre de méthodes d'analyse de surface ont également donné satisfaction dans la solution de problèmes analytiques quotidiens du domaine de la catalyse, d'ailleurs de façon beaucoup plus probante qu'il n'en a été question jusqu'ici dans les publications. L'ESCA est la méthode retenue pour la détermination des degrés de valence des éléments, quelle que soit la forme ou la distribution dans laquelle ils se trouvent. La figure 9 met en évidence, malgré la difficulté relative de l'opération, la présence de Mo tétravalent ou pentavalent à la réduction du MoO_3. D'autres méthodes avaient déjà per-

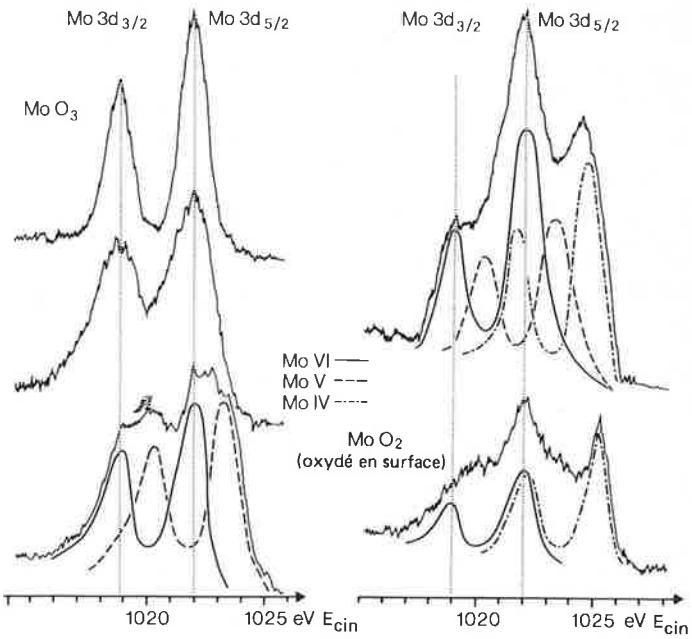

Figure 9. Spectres ESCA de la forme Mo 3d du MoO_3 et des produits de réduction. On a représenté la décomposition graphique en doublets de 3d appartenant à des valences différentes.

mis de reconnaître la relation existant entre le Mo pentavalent et l'activité catalytique de catalyseurs de molybdate de Sn. La méthode ESCA peut cependant prouver en plus la présence de Mo(V) à la surface ; elle offre en même temps des renseignements quantitatifs intéressant les couches superficielles efficaces en catalyse quant aux rapports des quantités de Mo(VI) sur Mo(V) ou Mo (VI) sur Mo(IV).

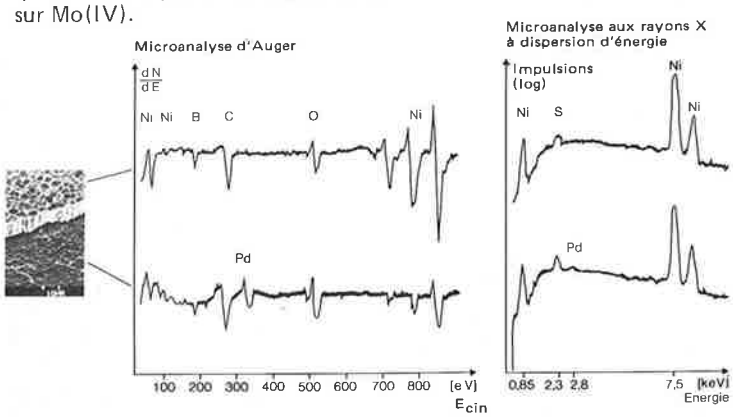

Figure 10. Microanalyses d'Auger et aux rayons X d'un dépôt défectueux de Ni.

On a décelé sur une couche de Ni chimiquement déposée sur du Fe (figure 10) des défauts tels qu'une partie de la couche de Ni a légèrement éclaté à la flexion. A la microanalyse aux rayons X à dispersion d'énergie, on n'a constaté pratiquement aucune différence entre la partie supérieure et la partie inférieure de la couche de Ni. Comme on a entre autres supposé que diverses teneurs en B pouvaient jouer ici un rôle, on s'est tourné d'abord vers la microanalyse de l'Ag. On a cependant constaté des différences nettes quant au Pd. Ces constatations laissent également penser que la crête très faible (représentation log. !) apparaissant à 2,8 keV dans le spectre X à dispersion d'énergie provient du Pd. Les différences des résultats spectroscopiques des deux méthodes microanalytiques ne résident pas dans la sensibilité (la microanalyse aux rayons X à dispersion d'énergie est d'ailleurs la méthode la plus sensible !), mais dans l'épaisseur de couche appréhendée (environ 50 Å pour la microanalyse d'Auger, environ 10 000 Å pour la microanalyse aux rayons X). En conséquence, le Pd n'est enrichi que sur une épaisseur de quelques couches monomoléculaires.

L'exemple montre que des épaisseurs si minces peuvent déjà être à la source de défauts ; les possibilités nouvelles d'analyse permettent de les cerner beaucoup mieux.

Les couches monomoléculaires supérieures d'un corps solide sont aujourd'hui accessibles à l'échelle macroanalytique d'une analyse précise. Des méthodes testées sur des systèmes définis sont de plus en plus appliquées à l'étude de surfaces réelles, c'est-à-dire en pratique industrielle. En même temps est franchi le pas vers la microanalyse dans le domaine des couches monomoléculaires.

Bibliographie

(1) A. Benninghoven, *App. Phys.* 1973, **1**, 3.
(2) E.W. Müller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1771, **75**, 979.
(3) W. Reuter, *Surface Sci.* 1971, **25**, 80.
(4) R. Holm, *Angew. Chem.* 1971, **83**, 632.
(5) I.A. Abroyan, *Sov. Phys. Usp.* 1971, **14**, 242.
(6) R. Holm, S. Storp, *Appl. Phys.* 1977, **12**, 101.
(7) H.H. Brongersma, P.M. Mul, *Surface Sci.* 1973, **35**, 393.
(8) M. Peisach, D.O. Poole, *Anal. Chem.* 1966, **38**, 1345.
(9) A. Benninghoven, *Surface Sci.* 1973, **35**, 427.
(10) J.E. Houston, R.L. Park, *J. Vac. Sci. Technol.* 1971, **8**, 91.
(11) L.A. Harris, *J. Appl. Phys.* 1968, **39**, 1419.
(12) R.E. Weber, *J. Chrystal Growth*, 1972, **17**, 342.
(13) R.L. Gerlach, J.E. Houston, R.L. Park, *Appl. Phys. Lett.* 1970, **16**, 179.
(14) H. Raether, Résultats des sciences naturelles exactes, (Springer Tracts in Mod. Phys.), 1965, **38**, 84.
(15) J.J. Lander, *Phys. Rev.* 1953, **91**, 1382.
(16) Exposés généraux, dont C.C. Chang, *Surface Sci.* 1971, **25**, 5 ; J.C. Riviere, *Contemp. Phys.* 1973, **14**, 513 ; E.N. Sickafus, *J. Vac. Technol.* 1974, **11**, 299.
(17) C.R. Brundle, *J. Vac. Sci. Technol.* 1974, **11**, 212.
(18) P.W. Palmberg, *Anal. Chem.* 1973, **45**, 549.
(19) W.E.J. Neal, R.W. Fane, *J. Phys. E.* 1973, 409.
(20) E. Gallei, *Chem. Ing. Techn.* 1972, **44**, 722.
(21) K. Siegbahn et al. : ESCA : Étude de structures atomique, moléculaire et à l'état solide par la spectroscopie électronique, Uppsala 1967.
(22) R. Holm, S. Storp, *Appl. Phys.* 1976, **9**, 217.
(23) R. Holm, *G-I-T Fachz. Lab.* 1973, **17**, 929 et 1025.
(24) D.T. Clark, O.B. Adams, A. Dilks, J. Peeling, H.R. Thomas, *J. Electron Spectr.* 1976, **8**, 51.
(25) A. Benninghoven, D. Jaspers, W. Sichtermann, *Appl. Phys.* 1976, **11**, 35.
(26) R. Holm, S. Storp, *Vakuum-Techn.* 1976, **25**, 41 et 73.
(27) M.L. Tarng, G.K. Wehner, *J. Appl. Phys.* 1972, **43**, 2268.
(28) C.D. Wagner, *Anal. Chem.* 1972, **44**, 1050.
(29) H. Seiler, *Chem. Ing. Techn.* 1974, **46**, 797.
(30) C.A. Anderson, J.R. Hinthorne, *Anal. Chem.* 1973, **45**, 147.
(31) N.C. McDonald, *Appl. Phys. Lett.* 1970, **16**, 76.
(32) R. Holm, S. Storp, *J. Electron Spectr.* 1976, **8**, 139.
(33) J. Olefjord, *Scand. J. Metall.* 1974, **3**, 129.
(34) R. Holm, S. Storp, *J. Electron Spectr.* 1976, **8**, 459.