Michel Laguës

Les méthodes d'étude des surfaces*

Introduction

La situation d'un utilisateur potentiel de techniques de surface lisant un article de revue consacré à ces techniques est semblable à celle d'un client à qui le restaurateur présenterait le menu, mais jamais la carte! Tel maître queux expert en cuisine superficielle ne vous proposera que ses spécialités personnelles en dehors de l'inévitable steak frites-Auger-ESCA. L'outil idéal, le Gault et Millau des spectroscopies que l'on peut déguster ici ou là, reste malheureusement à écrire, et sans doute encore pour long-temps! En effet, la diversité des approches est virtuellement infinie (voir le lexique en fin de cet article) et, de plus, celles-ci évoluent en permanence. A l'inverse, peut-être, de notre gastronome en herbe, l'utilisateur des surface-fast food est plus heureux : la cuisine y est d'une fiabilité parfaite, et sa saveur ne comporte aucune incertitude ni aucune surprise. Pour celui qui est plus exigeant, s'attaquer à une méthode moins routinière est toujours une expérience éprouvante : il lui faut bien souvent réaliser qu'elle est essentiellement... une auberge espagnole. Pour tirer parti au mieux d'une technique dans une utilisation non standardisée, on est toujours amené soit à contrôler de très près la cuisine. soit même à créer une nouvelle cuisine que, seule, on appréciera pleinement.

On classe habituellement les méthodes d'étude des surfaces dans un tableau à double entrée (tableau I), la photoémission étant l'exemple d'une famille de techniques qui remplit la case photons → électrons. Cet exemple est repris plus loin pour illustrer la

TABLEAU I.

		<u>†</u>	sign	al me	esuré	
		e-	atomes	ions	photons	etc.
+	e-					
7/////	atomes					
sonde inci-	ions					
dente	photons	photo- émission				
	champ etc.					

^{*} Seuls sont pris en compte les sigles anglo-saxons (les plus utilisés), sauf exception (RMN, RPE,...).

diversité des situations physiques que l'on rencontre au sein d'une même case.

On trouvera, en annexe, un tel tableau (tableau III, non exhaustif), ainsi qu'un lexique des sigles ** les plus courants. Une telle présentation, satisfaisante pour l'esprit, est cependant peu utile en pratique : elle ne délimite ni des champs d'application déterminés, ni même des domaines où l'on mettrait en œuvre des principes physiques identiques. Il est également clair que certaines cases sont surpeuplées :

- exemple : [e⁻ \rightarrow e⁻], tandis que d'autres sont vides ou presque vides : - exemple : [photons \rightarrow ions].

Principaux mécanismes physiques impliqués

Suivant le cas, les interactions de faisceau incident avec la cible étudiée peuvent être décrites tantôt par la nature "particule", tantôt par la nature "ondulatoire" de ce faisceau. Dans certains cas, il est cependant nécessaire d'utiliser les deux descriptions simultanément.

Les relations de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement du système (sonde + cible) sont toujours respectées et fournissent, en général, le cadre de base pour l'interprétation des mesures. Rappelons que :

Pour une particule : l'é	energie cinétique mpulsion ou quantité	$E = 1/2 \text{ mv}^2$
	mouvement	p = mv
Pour un rayonnement :	la fréquence	ν
·	l'énergie	E = hv
	l'impulsion	$p = hv/c$ $k = 2\pi v/c$
	le vecteur d'onde	$\dot{\mathbf{k}} = 2\pi \mathbf{v}/\mathbf{c}$
	la longueur d'onde	$\lambda = 2\pi/k = c/\gamma$

Etant données la multiplicité des interactions produites par une sonde donnée avec un système donné, et la diversité des informations utilisables pour l'analyse des mesures, tout l'art d'une spectroscopie consistera à sélectionner :

- · une sonde (particules/rayonnement incidents, énergie, direction)
- · des conditions d'analyse (particules/rayonnement émis, énergie, direction)

pour privilégier une information particulièrement recherchée et une interprétation la moins ambiguë possible. Par exemple, la description "particule" et la conservation de la quantité de mouvement seront privilégiées dans la spectroscopie RBS (Rutherford Backscattering) pour laquelle il suffit d'appliquer le formalisme classique du choc élastique de deux particules. Un autre exemple est fourni par la diffraction d'électrons lents (LEED) où

Directeur de recherche au CNRS (URA 421), ESPCI, 10, rue Vauquelin, Paris 5e.

^{*} D'après un exposé présenté aux Journées scientifiques de Rhône-Poulenc, le 13 octobre 1987 (version mise à jour en octobre 1989).

l'on utilise l'aspect ondulatoire et la conservation de l'énergie des électrons incidents. Dans ce cas, les transferts de quantité de mouvement subis par les électrons élastiques sont liés à la périodicité de la structure cristalline de surface et produisent des figures de diffraction caractéristiques.

La sonde incidente est caractérisée par son énergie cinétique E, sa fréquence v = E/h, son impulsion $p = \overline{h} \, \overline{k}$ (qui inclut sa direction de propagation), sa longueur d'onde $\lambda = 2\pi/|k|$, éventuellement son spin, sa polarisation, etc. Les particules ou le rayonnement mesuré sont également caractérisés par leur énergie cinétique E', leur fréquence v', leur impulsion \overline{p} ', leur longueur d'onde λ ', etc. qui portent l'information attendue dans la mesure. Les types d'interaction de la sonde avec la cible sont en général nombreux, et produisent une grande variété de particules et de rayonnements excités. Ceux-ci peuvent à leur tour interagir de nouveau avec le système étudié, et ainsi de suite. On conçoit bien que les particules primaires (ou les rayonnements), issus d'une seule interaction, seront porteurs d'une information de nature différente de celle que portent les particules secondaires ayant subi de nombreuses interactions.

Chaque méthode de mesure consiste à isoler une famille donnée parmi ces particules et rayonnements, caractérisée par exemple par une fenêtre d'énergie cinétique $\Delta E'$, et d'impulsion $\Delta p'$ centrée autour d'une valeur moyenne E'_0 , p'_0 .

Particule et rayonnements primaires ou secondaires

Ce choix doit être fait de façon à sélectionner au mieux l'information recherchée. On peut, par exemple, étudier les particules primaires qui gardent une mémoire de la sonde incidente : c'est le cas de la photoémission résolue en angle, décrite plus loin, où les électrons étudiés gardent la mémoire de l'énergie hy des photons incidents. On peut également étudier les particules secondaires qui n'ont plus aucune mémoire des caractéristiques de la sonde incidente : c'est spécialement utile pour remonter à des propriétés moyennes du système étudié, après thermalisation des excitations. Par exemple, l'étude des électrons secondaires en photoémission renseigne sur la densité des états non occupés ; la mesure de l'intensité émise en fonction de hv se rapproche d'une mesure d'absorption du rayonnement incident qui serait confinée aux premiers nanomètres au voisinage de la surface (ceci est un exemple de méthode "duale" telle qu'elles sont définies plus loin). Au voisinage d'un seuil d'absorption, on peut ainsi réaliser des spectroscopies EXAFS et XANES, mais relatives à la région de surface.

Paramètre physique pertinent

Certains paramètres expérimentaux – exemple : l'énergie E des particules (ou du rayonnement) incidentes ou émises – déterminent l'essentiel de la physique de l'interaction, et déterminent, par voie de conséquence, quels renseignements telle technique peut fournir, et à quelles quantités physiques ils seront applicables. E détermine l'intensité de l'interaction avec les électrons, les ions et éventuellement les noyaux de la cible. E détermine également la durée de l'interaction, ainsi que son extension spatiale autour de chaque atome : celle-ci diminue fortement quand E augmente (voir, par exemple, la différence entre la situation physique du SIMS et celle du RBS).

La longueur d'onde λ peut être un bon outil de mesure de la structure cristalline, par diffraction du rayonnement (ou des particules) incident, si elle correspond à l'échelle atomique : E = de 10 à 1 000 eV pour des électrons (LEED et RHEED), et les rayonnements X usuels de quelques keV.

Par ailleurs, la profondeur typique d'où provient l'information est principalement liée à l'énergie des particules, ou des rayonnements, incidents ou émis : c'est, bien entendu, la plus petite des deux longueurs caractérisant l'excitation et l'émission qui détermine la profondeur analysée. Quand il s'agit de photons et d'électrons de faible énergie, cette profondeur est limitée par les

TABLEAU II. – Profondeur de pénétration typique (ou profondeur explorée).

Energie (eV)	1	102	104	106
photons	1 000 Å	1 μm	1 mm	10 cm
e-	20 Å	10 Å	50 Å	500 Å

électrons (tableau II). Voici deux exemples où électrons et photons sont respectivement incidents ou émis, la microsonde X (EDX) et la photoémission.

Profondeur déterminée par les processus inélastiques (EDX)

Dans la situation physique de l'EDX, des électrons de quelques centaines de keV excitént l'émission de rayons X. Ces électrons ont un libre parcours moyen de quelques centaines d'angströms. Cependant, tout électron secondaire d'énergie supérieure à quelques keV est susceptible d'exciter l'émission de rayons X: la poire (c'est le terme consacré), région du matériau atteinte par de tels électrons secondaires, a atteint une profondeur de l'ordre de 1 µm. Les faisceaux excitateurs peuvent atteindre des diamètres très faibles (quelques dizaines d'Å) quand ils proviennent de cathodes à émission de champ. La résolution d'une telle analyse est pourtant limitée par les dimensions latérales de la poire d'émission secondaire, également de l'ordre du micron.

Profondeur déterminée par le libre parcours moyen (photoémission)

La figure 2 présente la profondeur d'échappement pour différents matériaux en fonction de l'énergie cinétique des électrons. Ces mesures sont approximativement regroupées sur une courbe universelle. On note, en particulier, que pour des électrons dont l'énergie cinétique se situe entre 10 eV et 1 000 eV, la profondeur effectivement testée reste voisine de 10 Å, avec un minimum d'environ 5 Å autour de 30-50 eV. Ce comportement traduit simplement les pertes d'énergie subies par l'électron, essentiellement dues à l'émission de plasmons. Les sondes électroniques basse énergie renseignent ainsi sur une région très voisine de la surface ; l'éventail de profondeur s'ouvre considérablement en dessous de 10 eV, zone par ailleurs mal connue.

Les mécanismes physiques impliqués dans les interactions sonde/ surface sont très variés. A titre d'exemple, un zoom dans le tableau I sur la case photoémission – [photon \rightarrow e⁻] – illustre la diversité de processus physiques que l'on rencontre, même au sein d'une seule famille (fig. 1).

Exemple de la photoémission

Visible et proche UV

Pour des énergies de photon inférieures à environ 10 eV, le mécanisme d'excitation des photoélectrons est très complexe. On ne peut pas, en particulier, utiliser une décomposition de ce mécanisme en trois étapes – absorption, transport, émission –, bien que ceci ait longtemps été pratiqué par la communauté scientifique. L'intensité est en première approximation proportionnelle à la densité d'états jointe (JODS), produit de la densité d'états initiale n(E)_i (états pleins) par la densité d'états finale n(E)_f (états vides). La profondeur testée est typiquement de 10 Å.

UV moyen et lointain

Entre 10 et 1 000 eV, les électrons de haute énergie cinétique reflètent la densité d'états initiale. Ils permettent même d'accé-

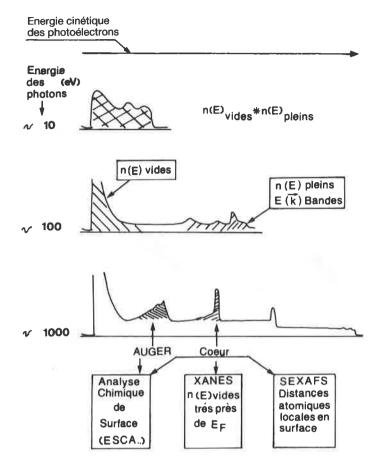


FIGURE 1. - Photoémission: distribution énergétique des électrons émis suivant la gamme d'énergie des photons incidents (représentation schématique).

der à la structure de bande au moyen d'une spectroscopie résolue en angle (voir le § consacré à l'ARPES). Ces électrons primaires sont clairement séparés des électrons secondaires qui constituent un pic très intense : pour les énergies cinétiques inférieures à environ 5 eV. De tels électrons de faible énergie cinétique ont subi de nombreuses collisions et n'ont plus de mémoire du processus d'excitation : les structures observées reflètent la densité d'états vides à l'énergie correspondante. Le simple fait que les structures dues aux électrons primaires soient bien séparées des structures dues aux électrons secondaires modifie, et simplifie profondément, la description physique pertinente. La profondeur testée est ici minimale : environ 5 Å, soit de l'ordre d'une couche atomique.

Rayons X

Autour de 1 000 eV et au-dessus, les sections efficaces des orbitales mises en jeu pour la bande de valence diminuent considérablement. Parallèlement, des informations complètement nouvelles sont disponibles par l'analyse des pics de photoémission de niveaux de cœur, ainsi que des transitions Auger correspondantes. L'intensité de ces pics permet une analyse chimique de surface (voir le § ESCA). La variation de l'intensité photoémise en fonction de l'énergie donne des informations sur des quantités très différentes auxquelles on a généralement accès en étudiant l'absorption X : la densité d'états juste au-dessus du niveau de Fermi (technique XANES) et les distances et angles de liaison (technique EXAFS). Il y a pourtant une importante différence avec l'absorption X : une spectroscopie de photons X absorbés teste le volume du matériau, tandis qu'une spectroscopie d'électrons à 1 000 eV teste environ 20 Å au voisinage de la surface. Dans ce dernier cas, les techniques correspondantes sont dites duales des techniques de volume (XANES de surface, EXAFS de surface = SEXAFS).

Cet exemple, rapidement survolé, montre que de nombreux zooms seraient encore nécessaires à l'intérieur de chacun des trois domaines d'énergie de photons, en raison de la diversité des mécanismes physiques mis en jeu. On conçoit ainsi qu'une revue sur un thème aussi vaste que les méthodes d'étude des surfaces implique nécessairement le choix de quelques techniques exemplaires, ainsi qu'une présentation schématique de chaque méthode.

Les idées directrices

Cette revue part des performances atteintes par les techniques dans quelques domaines clés tels que la sensibilité en profondeur et la résolution spatiale. Il est, par exemple, important de noter que les spectroscopies électroniques sont sensibles à une faible épaisseur de matière au voisinage de la surface (fig. 2), typiquement 20 Å à 10 eV d'énergie cinétique, 5 Å à 100 eV, 20 Å à 1 keV, 50 Å à 10 keV...

La résolution spatiale

Elle a beaucoup évolué dans les dernières années : les possibilités de faire des images de surface, avec quelles résolutions ; éventuellement les possibilités de tracer des profils, sur quelle profondeur et avec quelle résolution ; ces points constituent un des axes de cet article.

L'analyse

Les moyens pour dresser la liste des éléments contenus dans un matériau et leur concentration, mais également pour décrire les liaisons, l'énergie de ces liaisons, la distance entre premiers voisins, l'angle de liaisons, etc.

La structure

La structure d'un matériau en volume ou en surface peut être

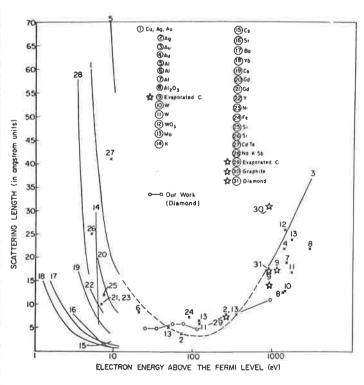


FIGURE 2. - Spectroscopies électroniques : profondeur moyenne d'échappement d'électrons élastiques (libre parcours moyen) en fonction de l'énergie à partir de $E_F =$ énergie cinétique + travail d'extraction (Pate, Surface Science, 1986, 165, 83).

étudiée par diverses techniques, que ce soit la structure de matériaux cristallins, celle de matériaux désorganisés, éventuellement de liquides. Les deux techniques présentées plus bas (EXAFS et STM) n'utilisent pas la diffraction d'un rayonnement, comme c'est le cas par exemple du LEED, et sont donc applicables aux matériaux, cristallins ou non.

L'utilisation des méthodes "duales"

(trois exemples en sont présentés ci-dessous)

Une même sonde incidente est utilisée pour deux méthodes basées sur l'analyse de deux signaux différents (fig. 3). Ces signaux sont issus, dans chacun des cas, de profondeurs très sensiblement différentes; ces méthodes fournissent en quelque sorte une double pesée d'une même propriété en volume et en surface. Cette possibilité n'est pas suffisamment exploitée, bien qu'elle soit utilisable dans de nombreux cas.

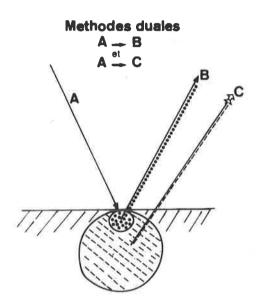


FIGURE 3. - Méthodes duales : deux spectroscopies qui utilisent la même sonde incidente, et deux types différents de particules (ou rayonnements) émis. La profondeur explorée étant souvent très différente (ex : 10 Å pour des électrons, 1 mm pour des photons), l'ensemble des résultats peut fournir une comparaison des mêmes propriétés en volume et à la surface.

Méthodes d'étude de surface intrinsèques

Elles sont liées à une faible pénétration, ou à une faible profondeur d'échappement, dans le cas des électrons par exemple. Elles s'opposent à un autre type de méthode qui permet également d'étudier des surfaces : les méthodes d'étude du volume qui utilisent un marquage de la surface. L'on peut utiliser des types de marquage très divers. On emploie souvent un "repliement de la surface": les mesures sont facilitées par les matériaux à grandes surfaces spécifiques.

Ceci sera illustré, plus loin, par l'exemple de la RMN et de la RPE appliquées à une interface solide/liquide.

D'autres caractéristiques de ces méthodes sont à prendre en compte. Par exemple:

Le type de matériaux requis

pour une technique donnée, matériaux cristallins, plans, rugueux, solides, liquides, conducteurs, isolants, etc. Certaines limitations traditionnellement attachées à nombre de méthodes (par exemple, l'impossibilité d'étudier des isolants par les méthodes à sondes chargées) sont actuellement dépassées.

Le caractère plus ou moins destructif des différentes méthodes

ne sera pas discuté en détail, bien que cet aspect soit essentiel en pratique. Il est possible de classer schématiquement les méthodes d'étude de surface par le type de sonde incidente : les moins destructives sont en général celles qui utilisent des photons (ellipsométrie, XPS, ARPES,...). Viennent ensuite les sondes électroniques (Auger, LEED, microscopie...) qui peuvent modifier la surface par effet thermique ou par réaction chimique électroassistée. Enfin, les sondes ioniques sont généralement les plus destructives (SIMS, RBS,...).

La différence entre surface et volume est quelquefois difficile à établir. Il y a des nuances dans les définitions, et parfois cette différence ne tient qu'à une lettre comme en témoigne cette illustration particulièrement pédagogique (fig. 4).

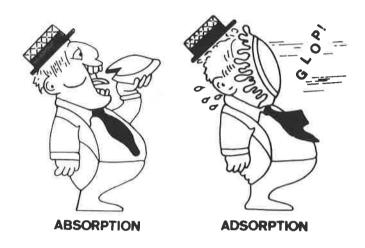


FIGURE 4. - A ceux qui dactylographient un texte sur la physicochimie des surfaces pour la première fois...

Les méthodes de surface intrinsèques

L'étude des propriétés électroniques

La photoémission résolue en angle (ARPES ou ARUPS)

Mise au point expérimentalement au début des années 70, cette méthode permet l'accès le plus direct à la structure de bande des solides. C'est une méthode de surface - puisqu'on mesure des électrons émis - qui, paradoxalement, est le plus souvent appliquée à la détermination de propriétés du volume, situation opposée à celle des techniques présentées plus bas (fig. 5). Le principe en est le suivant : on mesure la distribution énergétique et angulaire des électrons émis par le matériau, sous l'influence de photons dont l'énergie est typiquement comprise entre 10 et 100 eV. Dans cette gamme d'énergie, la physique des processus mis en jeu se simplifie, ainsi que nous l'avons remarqué dans l'introduction. La direction dans laquelle un électron est émis renseigne directement sur le vecteur d'onde de l'état initial, avec une sensibilité maximale (1 Å-1 correspond typiquement à un angle d'émission de 20º par rapport à la normale pour des photons de 50 eV). La structure de bande s'en déduit par une méthode directe (en utilisant la position en énergie des pics, ce qui est toujours plus transparent que d'utiliser leur intensité ou leur forme), particulièrement simple dans le cas des matériaux bidimension-

La figure 6 présente un exemple de structure de bandes obtenue pour des composés d'insertion du graphite du type CsC₈ [1]. On a porté l'intensité émise en fonction de l'énergie cinétique, pour une série d'angles de détection des électrons. Le pic le plus important correspond à la bande π du graphite : l'information intéressante n'est pas liée à l'intensité mais uniquement à la posi-

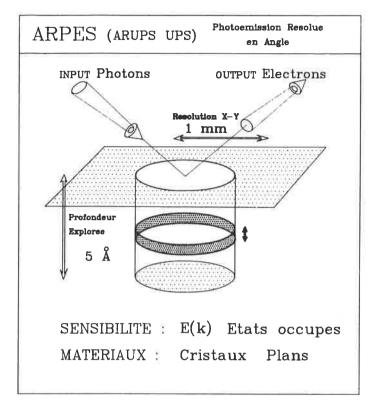


FIGURE 5. - Fiche d'identité de l'ARPES.

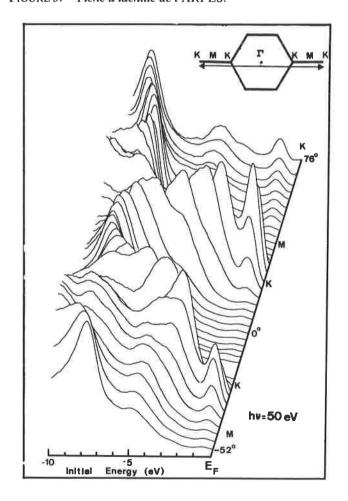


FIGURE 6. - ARPES: composé d'insertion CsC₈. Distribution en énergie des électrons photoémis en fonction de la direction d'analyse. En insert, le trajet correspondant dans la projection bidimensionnelle de la zone de Brillouin.

tion du pic. Les pics peuvent être reportés dans un diagramme énergie de liaison/vecteur d'onde (fig. 7).

Ces résultats sont en très bon accord avec les résultats de calculs théoriques, mis à part une structure qui apparaît au voisinage du niveau de Fermi et qui présente une faible dispersion (fig. 8). Cette bande qui n'est pas observée en volume présente pourtant une dispersion tridimensionnelle. Elle est ainsi liée à la surface

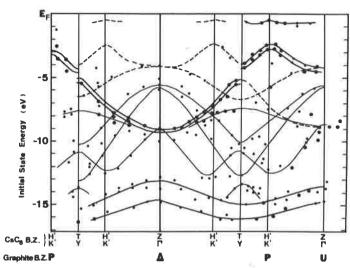


FIGURE 7. - ARPES : traduction directe de l'information de la figure 6 en terme de structure de bande bidimensionnelle.

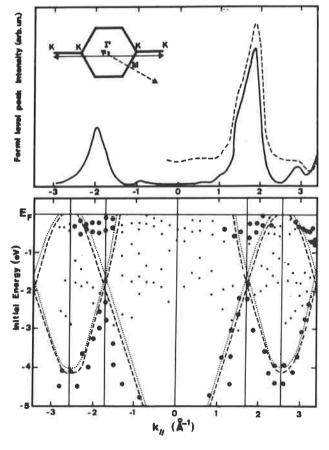


FIGURE 8. - ARPES: au voisinage de $E_{\rm F}$, la structure de bande de CsC_8 montre un niveau qui disperse peu. Il est probablement lié à une onde de densité de charge, stabilisée par la proximité de la surface (on n'observe pas d'onde de densité de charge dans ces matériaux en volume, bien que leur structure soit a priori favorable).

et au volume du matériau. C'est probablement une onde de densité de charge stabilisée par la surface [2]. On a souvent tenté de mettre en évidence des ondes de densité de charge dans des composés d'insertion du graphite, en raison d'une situation qui paraît spécialement favorable – comme dans les dicalcogénides –, mais sans succès. Ce serait ainsi la première évidence d'une onde de densité de charge, stabilisée au voisinage de la surface.

Les méthodes d'analyse chimique

Deux méthodes duales : la spectrométrie Auger et la microsonde électronique

C'est le premier exemple de méthodes duales. Des électrons incidents, d'une énergie de quelques keV, excitent différents types de particules : on peut effectuer une spectrométrie, soit des électrons émis - c'est la spectrométrie Auger -, soit des photons émis - c'est la microsonde X - (fig. 9). Dans les deux cas, l'information utile concerne la composition chimique, mais, dans le premier cas, elle est liée aux trois premières couches atomiques du solide - information de surface -, alors que, dans le deuxième cas, l'analyse est relative au premier micron - information de volume. La spectroscopie Auger (AES) est une méthode microscopique qui permet maintenant de réaliser des images à l'échelle de 100 Å, ce qui ouvre des perspectives assez intéressantes pour l'étude de la matière divisée, des matériaux poreux, des grains, des poudres, etc. Dans le cas de la microsonde X, la résolution est limitée par la pénétration des électrons inélastiques en volume : on atteint environ 1 micron latéralement sur un solide et, dans le cas d'une lame mince, la résolution est approximativement égale à l'épaisseur de la lame.

Mises à part les utilisations traditionnelles de l'AES du type analyse, il faut souligner une spectroscopie moins fréquemment employée. En conservant l'exemple du graphite, le pic Auger correspondant à la transition KVV du carbone est très large (fig.

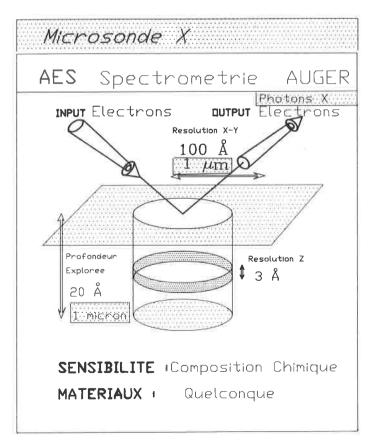


FIGURE 9. - Fiche d'identité de la microsonde X et de la spectroscopie Auger.

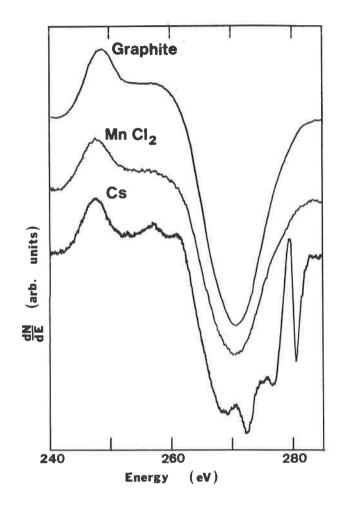


FIGURE 10. - AES: transition Auger KVV (K-valence-valence) du carbone dans le graphite et deux de ses composés d'insertion. Dans le cas du CsC₈ la modification de la bande de valence du graphite apparaît clairement. Elle est également fortement modifiée pour (MnCl₂)C₆, mais l'insertion ne se fait pas dans les toutes premières couches (figure 20) qui apparaissent ainsi comme du graphite pur.

10). Pourquoi ? D'après le modèle de Lander – modèle simple très utilisé -, la forme d'une telle transition est donnée en première approximation par l'autoconvolution de la densité d'état de la bande de valence. Celle-ci fait environ 25 eV de large, ce qui conduit à un pic Auger de 50 eV de large. La forme de cette transition est fortement modifiée dans les composés d'insertion du graphite donneurs tels que CsC₈. Ceci vient du fait que l'insertion modifie complètement la bande de valence du matériau. Le même pic dans les composés accepteurs tels que (MnCl₂)C_{4.5} présente des modifications extrêmement faibles. La bande de valence du matériau est également profondément modifiée dans le cas du chlorure de manganèse, mais l'insertion n'a pas lieu dans les premières couches [3]. Il existe, en quelque sorte, une répulsion du chlorure de manganèse par la surface. Il est montré plus loin que l'on peut remonter au profil de concentration du chlorure de manganèse en utilisant différentes informations présentes dans les spectres Auger ou ESCA.

On peut utiliser la transition KVV du carbone pour étudier la réactivité de surface, et observer comment se modifie la bande de valence au cours du temps. La figure 11 en présente un exemple : un échantillon de graphite contient une faible concentration de césium, telle qu'à 600 K on n'observe pratiquement aucune insertion au voisinage de la surface. On le laisse se refroidir et on voit apparaître l'insertion maximale lorsqu'il atteint la température ambiante. Contrairement au cas des composés accepteurs,

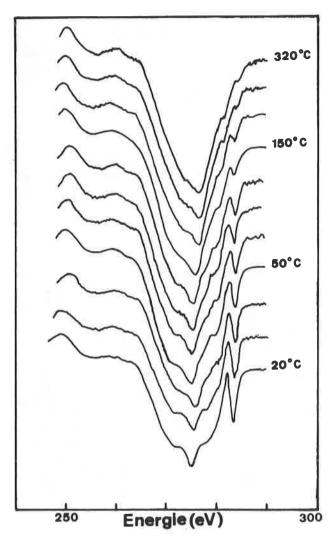


FIGURE 11. - AES: cinétique de variation de la forme de la transition C KVV d'un cristal de graphite contenant une faible concentration de césium, au cours d'un refroidissement de 600 K à 300 K.

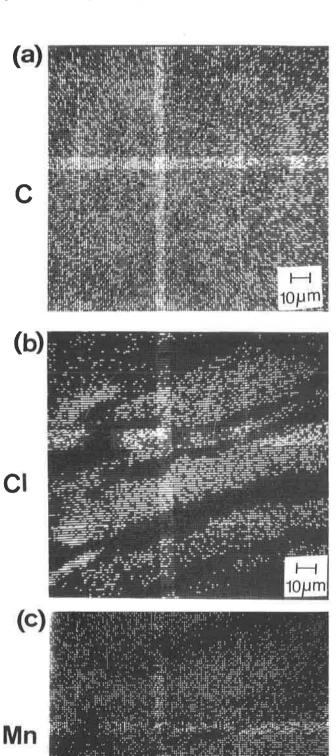
on met en évidence dans le cas du césium une attraction des couches insérées par la surface [4].

La figure 12 présente l'image Auger d'un composé d'insertion de MnCl₂. La figure 12 a est l'image Auger obtenue à partir de la transition KVV du carbone, bien homogène et ne présentant aucun accident particulier [3]. Les images Auger 12 b et c sont obtenues respectivement à partir de transitions du chlore et du manganèse. On retrouve la même structure pour ces deux éléments, ce qui suggère que le manganèse et le chlore restent en première approximation sous forme moléculaire. Les hétérogénéités de concentration de ce type sont cependant inattendues! A la surface, la concentration de MnCl₂ inséré est faible, mais elle est également très hétérogène.

La figure 13 présente une comparaison des décalages chimiques

FIGURE 12. - Microscopie Auger : images Auger d'un composé d'insertion de MnCl₂ dans le graphite. a) image Auger obtenue à partir de la transition KVV du carbone, bien uniforme. Les images Auger b et c sont obtenues respectivement à partir de transitions du chlore et du manganèse. On retrouve la même structure pour ces deux éléments, ce qui suggère que le manganèse et le chlore restent en première approximation sous forme moléculaire. Les hétérogénéités de concentration de ce type sont cependant inattendues! A la surface, la concentration de MnCl₂ inséré est faible mais elle est également très hétérogène.

en énergie de différents éléments, pour la photoémission X (XPS ou ESCA présentée plus bas) et la spectroscopie Auger. Il est souvent dit, à tort, que la spectrométrie Auger n'a pas une résolution suffisante pour atteindre les décalages chimiques. Ce tableau montre une égalité approximative des décalages XPS et Auger, avec une supériorité en général pour l'Auger: les résolu-



L'actualité chimique - Janvier-Février 1990

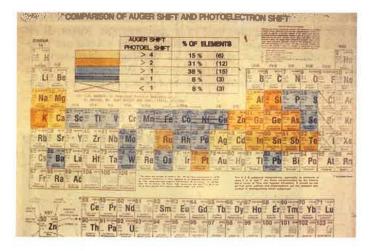


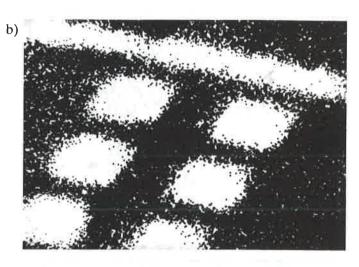


FIGURE 13. - Décalages chimiques: tableau de comparaison entre les valeurs observées par ESCA et par AES (document aimablement fourni par F. Pellerin, ISA-Riber).

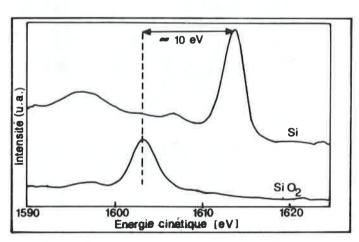
tions atteintes actuellement en spectrométrie Auger permettent de mesurer ces décalages dans la majorité des cas.

Dans le cas du silicium, si on regarde un pic lié à la transition KLL dont l'énergie est environ 1 600 eV, il y a 10 eV de décalage entre le pic du silicium pur et celui silicium oxydé dans la silice (fig. 14). La figure 15 montre l'utilisation de ces deux pics pour réaliser des images :

- a) est l'image en électron secondaire d'une microstructure (la silice est en blanc et le silicium est en noir) où on a ménagé des fenêtres de 15 microns dans la silice qui permettent de voir le silicium;
- b) est la même image obtenue en utilisant le pic d'oxygène ;
- c) est l'image du silicium pur, et



Auger: Si KLL



d)

FIGURE 14. - AES: transition Si KLL dans le silicium et dans la silice (document aimablement fourni par F. Pellerin, ISA-Riber).

FIGURE 15. - Microscopie Auger: utilisation de la transition Si KLL pour réaliser des images. a: image en électron secondaire d'une microstructure (la silice est en noir et le silicium est en blanc) où on a ménagé des fenêtres de 15 microns dans la silice qui permettent de voir le silicium. b: même image obtenue en utilisant le pic d'oxygène. c: image de Si KLL correspondant au silicium pur et d: celle de Si KLL correspondant (document aimablement fourni par F. Pellerin, ISA-Riber).

d) celle du silicium oxydé. Il est ainsi possible d'utiliser les décalages chimiques en spectroscopie Auger et de réaliser des images du degré d'oxydation comme dans le cas présent.

La photoémission X (XPS ou ESCA) et l'absorption X (méthodes duales)

Un autre exemple de méthodes duales est précisément fourni par l'XPS et l'absorption X (fig. 16). Ces techniques renseignent non seulement sur la composition chimique, mais également sur la liaison chimique puisque l'on peut atteindre une résolution en énergie de 100 meV. La figure 17 présente des seuils d'absorption X (input photon/output photon) pour divers composés du manganèse. Le seuil du manganèse se déplace en fonction de l'état d'oxydation. Il est possible d'utiliser cette propriété pour doser la quantité d'un élément suivant son degré d'oxydation ou sa valence. Cette technique a déjà été appliquée aux nouveaux composés supraconducteurs pour déterminer quelle est la proportion de Cu⁺ Cu²⁺ et Cu³⁺. En effet, suivant un modèle couramment utilisé, les propriétés de ces supraconducteurs seraient liées à l'état de valence du cuivre. Le cuivre 3+ en tant que noyau localisé n'a cependant pas été clairement mis en évidence jusqu'à présent.

Dans le cas de mesures XPS, comme pour toutes les méthodes de surface, on doit considérer la question : la surface a-t-elle la même composition que le volume ? La figure 18 présente un spectre XPS de graphite : on observe un pic lié au niveau de cœur carbone 1s, et un pic lié à la transition Auger carbone KVV. Schématiquement, pour tout pic de niveau de cœur d'énergie de liaison E, il existe un pic Auger symétrique à une énergie cinétique voisine de E (fig. 19). Ce sont deux sources d'information relatives au même noyau, liées à des électrons d'énergies différentes, provenant donc de profondeurs moyennes différentes. Il est ainsi possible de reconstituer un profil de concentration à l'échelle de quelques monocouches. Cette

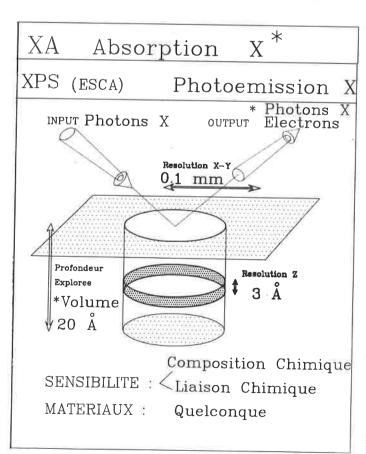


FIGURE 16. - Fiche d'identité de l'absorption X et de l'XPS.

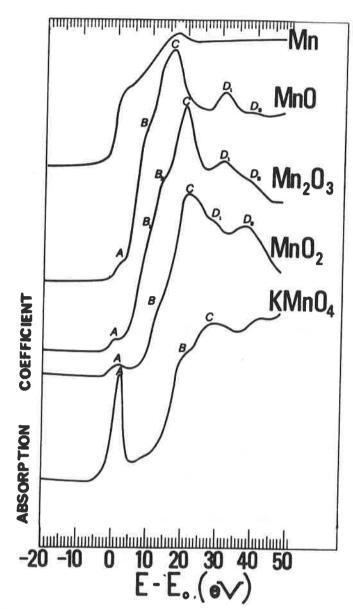


FIGURE 17. - Absorption X: seuil du manganèse dans différents composés (M. Belli et al., Solid State Commun., 1980, 35, 355).

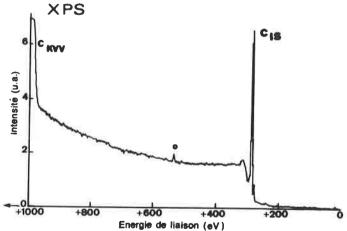


FIGURE 18. - XPS (ESCA): spectre du graphite.

approche peut être utilisée également en spectroscopie Auger. La figure 20 présente la reconstitution du profil de concentration de MnCl₂ dans les trois premières couches d'un composé d'insertion, pour sept points différents de la surface [3].

FIGURE 21. - Profil Auger-ESCA: quatre types d'information physique utilisables pour remonter à la profondeur d'où provient le signal. a: réduction de l'intensité d'une transition à concentration superficielle donnée. b: rapport de l'intensité de deux transitions d'un même atome (indépendant de la concentration superficielle). c: dépendance angulaire de l'intensité. d: intensité due aux pertes inélastiques (1^{re} publication: Physical Review B, Condensed Matter, 3rd series, 1988, 38, 968).

On peut également utiliser la dépendance angulaire : des électrons émis en incidence rasante ont une plus grande sensibilité à la surface que des électrons émis en incidence normale. Un autre effet, moins souvent utilisé, est l'intensité de la traînée de pertes électroniques qui accompagne un pic de cœur. En effet, si un atome est sur la surface, le pic de cœur est parfaitement fin ; si maintenant il est situé en profondeur dans une matrice, il apparaît un front de pertes électroniques dont l'intensité dépend de la profondeur à laquelle est situé l'atome.

Ces effets sont en général utilisés séparément, mais il serait souhaitable de les utiliser simultanément pour reconstituer des profils qui seraient alors très fiables (fig. 21).

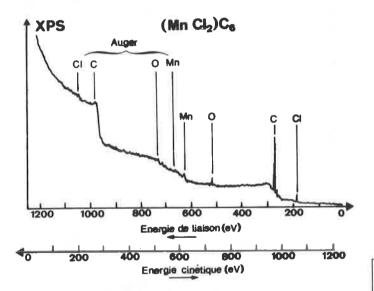


FIGURE 19. - Niveaux de cœur et transitions Auger : spectre XPS de (MnCl₂)C₆. Chaque élément présente deux pics caractéristiques : électrons photoémis à partir d'un niveau de cœur et électrons Auger.

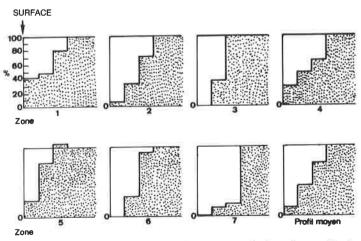
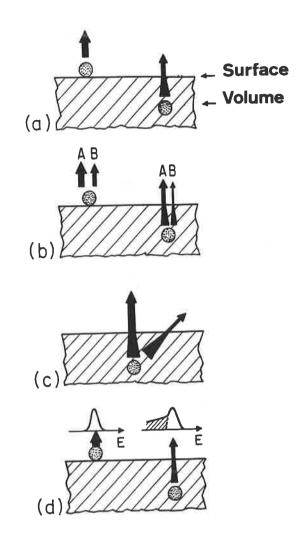


FIGURE 20. - Profil Auger-ESCA: reconstitution du profil de concentration de MnCl₂ dans un composé d'insertion du graphite, à partir des intensités relatives des pics de cœur et des transitions Auger (fig. 19). (1^{re} publication: Physical Review B, Condensed Matter, 3rd series, 1988, 38, 2, 972).



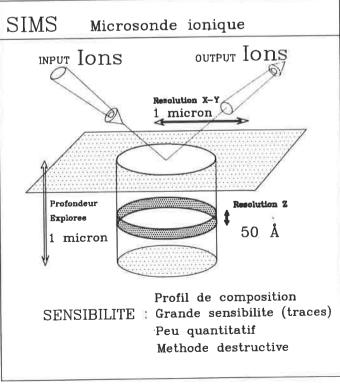


FIGURE 22. - Fiche d'identité de la microsonde ionique SIMS.

La résolution latérale de l'ESCA est de l'ordre du mm habituellement, mais certains systèmes focalisés à anode tournante permettent d'atteindre environ $10\ \mu m$.

La microsonde ionique (SIMS)

C'est une méthode destructive mais extrêmement sensible (fig. 22): suivant les éléments, les limites de détection sont de l'ordre du ppm, mais peuvent atteindre le millième de ppm. La résolution en profondeur est de 50 Å environ. La résolution latérale peut atteindre 500 Å grâce à une sonde de type gallium liquide. La figure 23 présente un profil de concentration du bore dans le silicium, la concentration limite mesurée étant de l'ordre de 10¹³ atomes par cm³! Si la sensibilité de cette méthode est remarquable, sa quantitativité n'est pas toujours absolue. La figure 24 montre un exemple un peu moins connu d'utilisation de la microsonde ionique; il s'agit d'une glande digestive provenant d'une araignée de mer pêchée en baie de Seine [5]. La concentration de plutonium a été mesurée (de l'ordre de 100 ppm, c'est-à-dire assez importante), en cryodécapant la glande, puis en la fixant sur un substrat d'or. La figure 25 présente une glande thyroïde analysée par la même équipe dans les mêmes conditions.

La rétrodiffusion Rutherford (RBS)

Le principe est de soumettre le matériau étudié à un faisceau

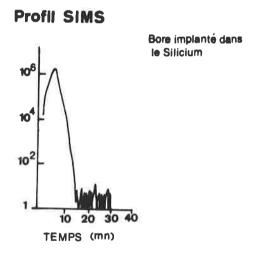


FIGURE 23. - SIMS: profil de bore implanté dans du silicium. La concentration la plus faible qui soit ici détectée correspond à 4.10 ¹³ at/cm³, soit environ 10 ⁻³ ppm (document aimablement fourni par F. Pellerin, ISA-Riber).



FIGURE 24. - SIMS: application à la recherche sur la pollution des organismes marins. Concentration du ²³⁹ Pu dans une araignée pêchée en baie de Seine (réf. [8]).



FIGURE 25. - SIMS: application médicale. Concentration du ³²S dans une glande thyroïde (réf. [8]).

d'ions, puis d'analyser l'énergie des ions rétrodiffusés (fig. 26). L'énergie des ions incidents étant élevée, de l'ordre du MeV, le processus d'interaction est simple à décrire : les chocs sont suffisamment rapides pour qu'un seul atome soit concerné ; un formalisme du type boules de billard est alors parfaitement suffisant pour rendre compte des interactions (fig. 27). La résolution spatiale typique est de quelque centaines de microns *. La figure 28 montre une application de cette méthode à du graphite recouvert de silice et d'or ; le carbone et l'or ont des masses atomiques très différentes, ce qui produit un décalage important. L'on observe de fines couches d'oxygène, de silicium et d'or. La figure 29 présente un autre exemple : une lame mince d'alumine de 2 000 Å d'épaisseur. Le RBS est une très bonne méthode pour établir des profils quantitatifs.

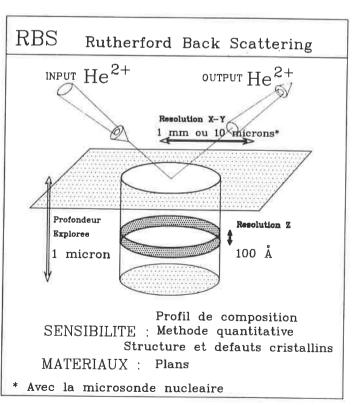


FIGURE 26. - Fiche d'identité de la rétrodiffusion Rutherford (RBS).

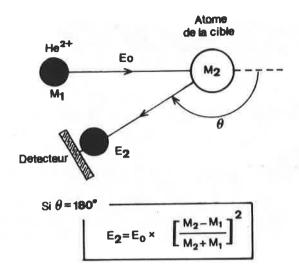


FIGURE 27. - RBS: principe de la mesure.

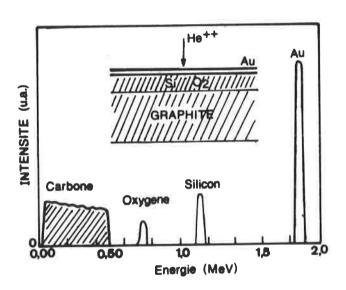


FIGURE 28. - RBS: application à du graphite recouvert de silice et d'or; le carbone et l'or ont des masses atomiques très différentes ce qui produit un décalage important. L'on observe de fines couches d'oxygène, de silicium et d'or (F. Pellerin, Riber).

Méthodes de structure

La structure fine de l'absorption X (EXAFS) et la méthode duale (SEXAFS)

Cette méthode est fondée sur l'utilisation des interférences de la fonction d'onde de l'électron excité, dues à la présence des atomes voisins (fig. 30); le rayonnement incident est en général constitué de photons X, et l'on peut détecter soit des photons X – c'est alors l'EXAFS, une méthode de volume basée sur l'absorption X –, soit des électrons – des électrons Auger ou d'autres types d'électrons secondaires –, et c'est une méthode de surface dénommée SEXAFS. La figure 31 présente des spectres typiques. Le seuil d'absorption X est représenté suivant la polarisation du champ et l'inclinaison de l'échantillon. Au voisinage immédiat du seuil (0 à environ 30 eV), l'absorption renseigne sur la structure électronique des états vides (XANES), tandis que plus loin du seuil (de 30 à quelques centaines d'eV) c'est le signal EXAFS qui informe sur la position et la distance des atomes pre-

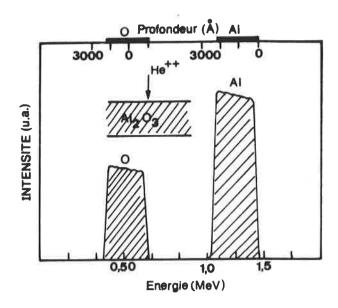


FIGURE 29. - RBS: profil de concentration de Al et O dans une lame mince d'alumine de 2 000 Å d'épaisseur (F. Pellerin, Riber).

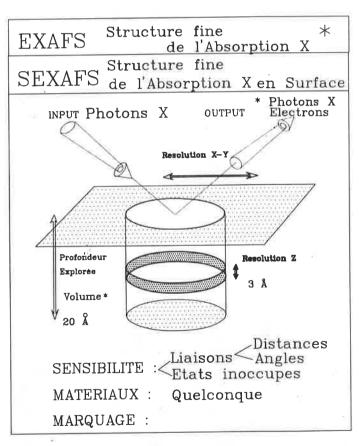


FIGURE 30. - Fiche d'identité de l'EXAFS et du SEXAFS.

miers voisins. La figure 32 présente comme exemple le cas d'un atome inséré dans du graphite, où trois types de liaisons avec le carbone C1, C2, C3 sont mises en évidence [6]. Les intensités varient très nettement suivant l'angle de détection, ce qui permet de calculer les angles que font les liaisons avec l'axe c du matériau. Les angles déduits sont 30°, 45° et 51°, à comparer à 27°, 45° et 53° effectivement observés dans le matériau.

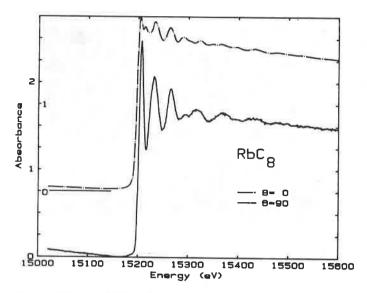


FIGURE 31. - EXAFS et XANES: seuil d'absorption X du rubidium dans le composé d'insertion RbC₈ représenté suivant la pola-risation du champ et l'inclinaison de l'échantillon. Au voisinage immédiat du seuil (0 à environ 30 eV), l'absorption renseigne sur la structure électronique des états vides (XANES), tandis que plus loin du seuil (de 30 à quelques centaines d'eV) c'est le signal EXAFS qui informe sur la position et la distance des atomes premiers voisins.

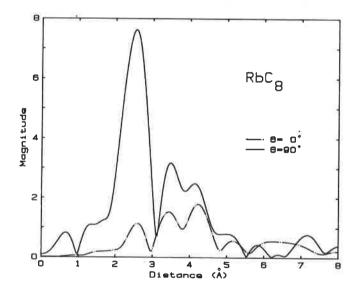


FIGURE 32. - EXAFS: atome Rb inséré dans du graphite, où trois types de liaisons avec le carbone sont mises en évidence. Les intensités varient très nettement suivant l'angle de détection ce qui permet de calculer les angles que font les liaisons avec l'axe c du matériau. Les angles déduits sont 30°, 45° et 51° à comparer à 27°, 45º et 53º effectivement observés dans le matériau.

La microscopie tunnel (STM)

Cette méthode, le dernier exemple de méthode intrinsèque d'étude des surfaces, connaît une croissance exponentielle de par ses applications. Il faut mentionner qu'elle est utilisable pour les interfaces solide/gaz, mais en principe également pour les liquides, bien que cela soulève de nombreuses questions (fig. 33). Cette méthode peut fournir des informations tant sur la structure atomique de l'interface que sur les propriétés électroniques de l'interface. Il est à la limite possible de faire la spectroscopie d'un matériau à partir du courant extrait d'un seul atome de la surface.

Le principe est simple et bien connu : une pointe métallique très fine est placée face à l'échantillon ; on déplace soit la pointe, soit l'échantillon (sur la figure 34, c'est l'échantillon qui est déplacé par des céramiques piézoélectriques) et l'on trace la distance d'équilibre entre la pointe et l'échantillon en fonction de la position latérale de la pointe (on fonctionne en général à courant constant dans la pointe).

La figure 35 a présente une surface d'or |100| sur laquelle apparaissent des marches monoatomiques parfaitement résolues. La résolution peut atteindre verticalement le centième d'angström. L'échelle de la figure 35 a est très dilatée verticalement par rapport à l'échelle latérale. Ce type de spectroscopie permet de mettre en évidence directement des processus superficiels qui n'avaient jamais été clairement démontrés (ou même jamais envisagés). La figure 35 b illustre le cas de l'adsorption du soufre sur le cuivre (11,1,1). Cette face vicinale présente des marches régulièrement espacées, qui subissent un facettage (elles prennent une forme de ligne brisée) sous l'effet de l'adsorption de soufre. En effet, les sites d'adsorption à la lisière des marches comportent plus de voisins cuivre, et sont donc très favorables : le système adopte une nouvelle configuration pour minimiser son énergie libre en surface [9].

Un résultat spectaculaire de cette technique est l'élucidation de la surstructure 7×7 que présente la face [111] du silicium. Cette structure est restée pendant longtemps une énigme ; elle pré-

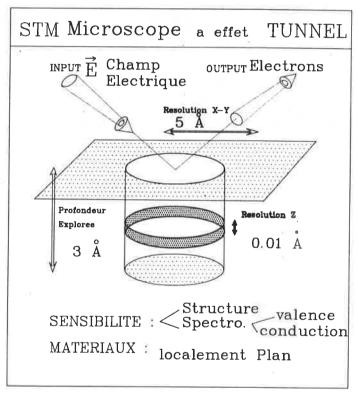


FIGURE 33. - Fiche d'identité du microscope à effet tunnel (STM).

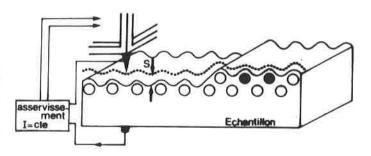


FIGURE 34. - STM: principe de la mesure.

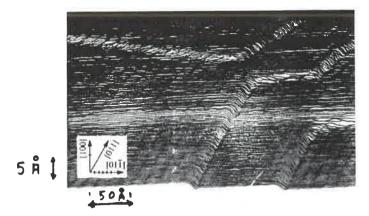
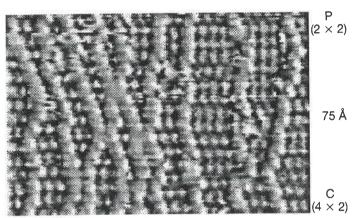


FIGURE 35 a. - STM: marches monoatomiques sur un plan |100| d'un cristal d'or (IBM J. of Research and Development, 1986, 30, p. 357, fig. 3).



215 Å

FIGURE 35 b. - STM: L'adsorption du soufre sur le cuivre (11.1.1). Cette face vicinale présente des marches régulièrement espacées, qui subissent un facettage (elles prennent une forme de ligne brisée) sous l'effet de l'adsorption de soufre. En effet, les sites d'adsorption à la lisière des marches comportent plus de voisins cuivre, et sont donc très favorables: le système adopte une nouvelle configuration pour minimiser son énergie libre en surface 191.

sente un diagramme de diffraction d'électrons lents 7×7, c'est-àdire que la surface comporte une supermaille de 49 atomes. La figure 36 présente des images directes obtenues sur une surface de silicium de ce type, où chaque tache blanche représente un adatome (un atome de surface), les couronnes violettes représentent des hexagones dilatés par rapport au volume, et les points verts représentent les atomes de volume [7]. On a donc ici confirmation d'un modèle qui existait, avec de nombreuses informations supplémentaires.

La figure 37 présente un calcul dû à Lang, qui montre que le courant tunnel provient principalement de l'atome adsorbé (ici, un atome de sodium). On peut montrer que la dérivée du courant par rapport à la tension est proportionnelle à la densité d'état d'états occupés ou inoccupés suivant le signe de la polarisation. La figure 38 a présente un signal obtenu dans le cas de l'or |111|, comparé à la densité d'état calculée. La figure 38 b présente des

FIGURE 38. - STM: on peut montrer que la dérivée du courant par rapport à la tension est proportionnelle à la densité d'état d'états occupés ou inoccupés suivant le signe de la polarisation. a : signal obtenu dans le cas de l'or |111|, comparé à la densité d'état calculée. b : résultats obtenus dans le palladium. La densité d'états observée à la surface, au voisinage d'un atome donné, peut être sensiblement différente de celle du matériau en volume (IMB J. of Research and Development, 1986, 30, p. 414, fig. 2 et fig. 3).

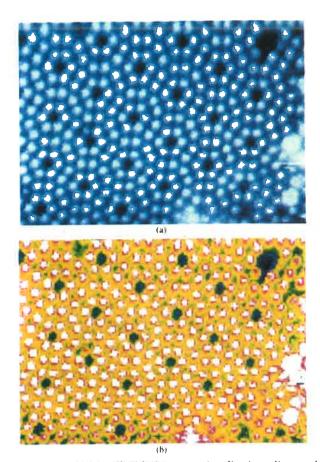


FIGURE 36. - STM: élucidation par visualisation directe de la célèbre structure 7×7 présentée à l'équilibre par le plan |111| du silicium (IBM J. of Research and Development, 1986, 30, p. 400, fig. 6). Si Adatome; Si Atome de volume.

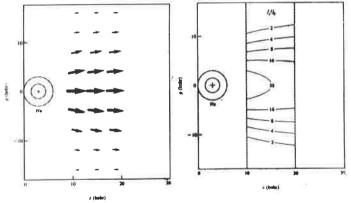
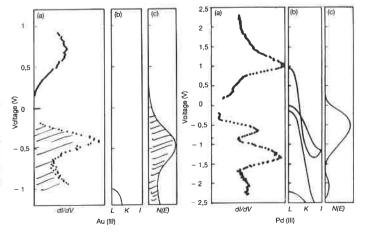


FIGURE 37. - STM: calcul suivant lequel le courant tunnel provient principalement de l'atome adsorbé (ici un atome de sodium) (IBM J. of Research and Development, 1986, 30, p. 377, fig. 4).



résultats obtenus dans le palladium. La densité d'états observée à la surface, au voisinage d'un atome donné, peut être sensiblement différente de celle du matériau en volume. On possède ainsi un moyen d'étude spécifique des propriétés électroniques locales de la couche superficielle d'un solide.

La figure 39 présente un virus bactériophage observé par spectroscopie tunnel [8]. Sa taille est d'environ 400 Å. Il est ainsi possible d'observer des objets biologiques par STM : les utilisations biologiques de cette technique semblent se développer actuelle-

Ce trop bref aperçu de quelques possibilités associées à la microscopie tunnel montre cependant que nous devons nous attendre à un développement et à des extensions du STM dans les prochaines années. De nombreuses études physiques ou chimiques des surfaces sont maintenant possibles, ouvrant ainsi de nouveaux champs ou recoupant de façon nouvelle des travaux antérieurs. Mais il y a plus ! Le principe du balayage spatial à l'échelle atomique peut être transposé en principe à d'autres types de sondes. Par exemple, des sondes mécaniques permettent déjà de réaliser de la microscopie à force atomique, des sondes chimiques pourraient permettre de recueillir ou d'implanter localement quelques atomes bien définis (micropipette), des sondes lumineuses issues d'un micro-orifice pourraient permettre une microscopie optique dont la résolution ne serait pas limitée par la longueur d'onde ou même des sondes permettant d'inscrire une information locale en surface.

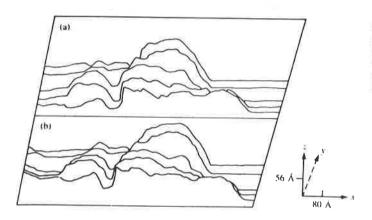
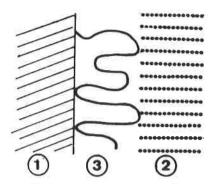


FIGURE 39. - STM: virus bactériophage observé par spectroscopie tunnel [8]. Sa taille est d'environ 400 Å (IMB J. of Research and Development, 1986, 30, p. 383, fig. 3).

Méthodes d'analyse de volume appliquées à l'étude d'une surface

Les méthodes de résonance appliquées à l'étude de l'interface silice-liquide

Dans ce cas, la résonance magnétique nucléaire utilise les noyaux suivants : le proton, le carbone 13 et le silicium 29 ; la RPE utilise des radicaux nitroxydes. La silice du substrat est soit de la silice de combustion, soit de la silice de précipitation, avec dans les deux cas une surface spécifique d'environ 300 m² par gramme. Dans la mesure où l'on dispose de groupements ou de radicaux "intéressants", sur le substrat, sur une couche adsorbée éventuelle, ou dans le solvant, il est possible d'avoir accès à des propriétés de molécules ou d'atomes présents dans chacune de ces phases (fig. 40). On mesure le temps de relaxation pour une espèce donnée ; on observe, dans le cas présent, deux types de temps de relaxation qu'on associe à deux espèces de chaînons dans la couche de polymère adsorbée *.



Composition et structure des interfaces signaux spécifiques de la zone interfacide

FIGURE 40. - RMN et RPE: ces techniques fournissent des informations sur les atomes présents dans chacune des trois phases en présence, le substrat (1), le solvant (2) et la phase adsorbée (3).

On peut caractériser le substrat lui-même : sur le substrat, les groupements OH peuvent, soit être isolés, soit être en bosquets ; cette information intéressante peut être obtenue par polarisation croisée entre le proton et le silicium. Il est ainsi possible de savoir quelle est la concentration respective de ces différents groupe-

Une autre information intéressante est constituée par le nombre de ponts siloxanes, de silanols, de silanols hydratés ; il faut souligner la difficulté de distinguer des silanols voisins, et des silanols jumeaux (ou géminés), c'est-à-dire liés au même silicium : il existe très peu de méthodes qui permettent de faire la différence entre ces deux types de groupements ; la spectroscopie infrarouge est par exemple incapable de les identifier (fig. 41).

Le principe de la méthode est l'étude de la polarisation croisée fondée sur le couplage entre le proton et, soit le carbone 13, soit

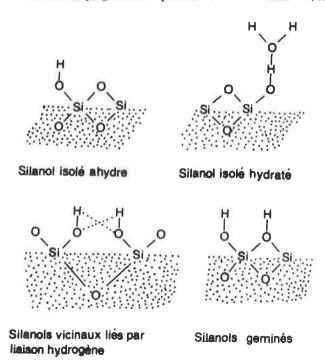


FIGURE 41. - RMN et RPE : possibilité de distinguer les ponts siloxanes et les silanols, silanols hydratés, isolés ou géminés (réf.

^{*} Il faut noter que la résolution latérale (habituellement, quelques centaines de microns) atteint environ I un pour les microsondes nucléaires, telles que celle du laboratoire Pierre Süe au CEN Saclay.

le silicium 29 ; une méthode de "double pesée" comparant les mesures avec polarisation croisée, puis sans polarisation croisée, permet une détermination très claire de la concentration de silicium comportant des groupements silanols géminés, des silanols isolés, ou des groupements siloxanes (fig. 42).

Pour l'étude de la couche adsorbée, on peut soit greffer, soit adsorber une chaîne qui sera étudiée en RMN soit par le carbone 13, soit par le proton. Elle sera marquée par des radicaux nitroxydes pour l'étude par RPE. L'étude a été faite ici pour des chaînes relativement courtes marquées à leur extrémité, mais on peut très bien concevoir de greffer le radical à n'importe quel point de la chaîne et donc de s'intéresser au comportement d'un groupement quelconque de la chaîne. L'interprétation des mesures est la suivante : le temps de relaxation des chaînons en solution est court (mouvement libre) tandis que celui des chaînons adsorbés est long (mouvement entravé) [10]. Il est ainsi possible de mesurer la quantité de chaînons marqués qui sont soit adsorbés, soit en solution (fig. 43). Le résultat est présenté ici, le spectre observé est un spectre composite que l'on peut reconstituer par simulation. On en extrait les populations de chaînons en solution et de chaînons adsorbés pour l'extrémité de la chaîne. Il

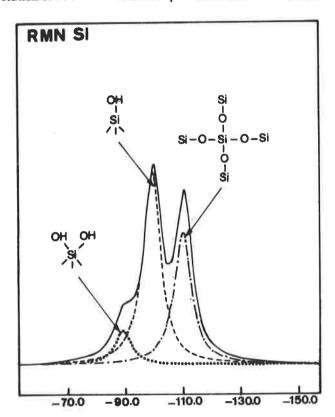
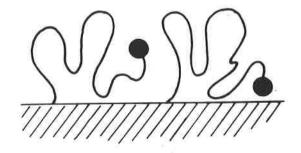


FIGURE 42. - RMN et RPE : le pic du 29 Si, suivant que l'on utilise ou non la polarisation croisée, permet d'identifier les siloxanes, ainsi que les silanols isolés ou géminés (réf. [10]).



Modèle à deux états

FIGURE 43. - RMN et RPE: identification des chaînons dont l'extrémité est ou non adsorbée (réf. [10]).

est par ailleurs possible de faire une étude thermodynamique en fonction du solvant, en fonction de la température ; on dispose ainsi un moyen d'étude puissant.

L'éllipsométrie

Le type de marquage utilisé est, dans ce cas, l'indice de la couche superficielle. La figure 44 présente des résultats récents obtenus au LEP (Laboratoire d'électronique Philips) par une équipe du Collège de France pour étudier l'étalement d'une goutte de liquide [11]. La taille de la zone étudiée est d'environ deux centimètres sur deux centimètres, et l'épaisseur maximale est de 600 Å. On a porté en ordonnée cos Δ, quantité mesurée en éllipsométrie qui est sensiblement proportionnelle à l'épaisseur. La goutte ne s'écrase pas comme un volcan à son sommet ainsi que pourrait le laisser penser la figure. Cet effet est dû à la variation non linéaire de cos Δ dans cette gamme. Il faut souligner que l'éllipsométrie est ici utilisée comme méthode d'imagerie, avec une résolution de l'ordre de dix microns au carré, tout à fait suffisante dans les problèmes comme celui-ci.

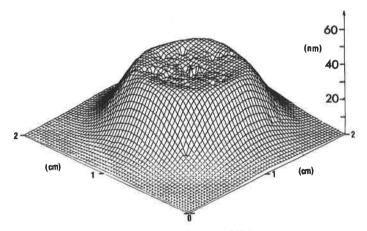


FIGURE 44. - Ellipsométrie: image tridimensionnelle d'une goutte de liquide étalée sur un plan (réf. [11]).

Un autre exemple également tiré des travaux du LEP : l'éllipsométrie cinétique in situ [12]. Elle permet d'enregistrer en temps réel la croissance de couches ultrafines (d'épaisseur nanométrique) réalisées par pulvérisation cathodique (fig. 45). Pour un composé homogène, la trajectoire est liée à l'indice optique, et l'abscisse sur cette trajectoire permet de déterminer l'épaisseur déposée. La précision de la mesure est de l'ordre du centième de nanomètre en épaisseur, et du pourcent en composition. Il est de plus possible de déterminer les processus de formation des interfaces par l'analyse des trajectoires au début des dépôts, et d'identifier ainsi des processus de diffusion, d'érosion, de compactage ou même une réaction chimique. Sur la figure 45, une partie de la croissance d'une multicouche rhodium/carbone est présentée. La diffusion du carbone dans le rhodium (0,5 nm) est suivie du lissage du rhodium par le carbone, puis de la croissance du carbone de faible rugosité. Quand la couche atteint 3,2 nm de carbone, le dépôt de rhodium commence par le compactage du carbone et se poursuit par une croissance homogène de rhodium (2 nm). Ces processus se reproduisent tout au long de l'empilement.

Conclusion

En conclusion, le monde des techniques d'étude de surface est particulièrement diversifié. On y trouve pour l'essentiel les mêmes principes physiques et les mêmes objectifs que pour l'étude des propriétés de volume, avec, de surcroît, l'imbrication, parfois profonde, d'informations relatives à la surface et au volume du matériau étudié. Il serait ainsi illusoire de tenter de

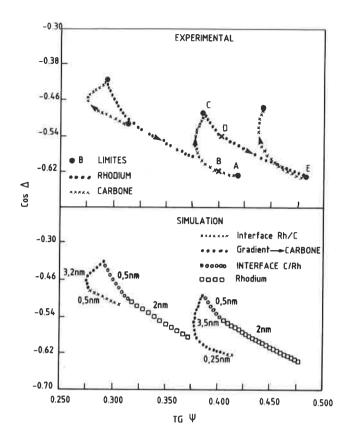


FIGURE 45. - Ellipsométrie : trajectoires correspondant à la croissance de multicouches rhodium/carbone (réf. [12]) :

A-B Diffusion de C dans Rh,

B-C Lissage du Rh puis croissance du C,

C-D Compactage du C,

D-E Croissance du Rh.

résumer l'ensemble de ces méthodes par quelques images et quelques règles schématiques.

Tout dépend de l'objectif poursuivi : il peut s'agir soit d'utiliser une technique largement éprouvée pour une mesure de routine, soit de rechercher une information qui nécessite une analyse en profondeur adaptée à la spécificité de la situation.

Exemples de situations de routine :

- analyse chimique quantitative et profil par RBS,
- analyse chimique semi-quantitative par ESCA ou Auger,
- analyse chimique semi-quantitative et profil par SIMS.

Exemples de situations spécifiques :

- analyse chimique quantitative par ESCA ou Auger (voir par exemple la réf. [3]),
- détermination d'une structure locale par EXAFS, etc.

Les mesures du type routine sont une minorité, souvent parce qu'il est délicat d'attribuer, a priori, une information à une région précise du voisinage de la surface. Dans la majorité des cas, il faut se constituer des étalons, rechercher la valeur de paramètres physiques non tabulés, et vérifier la pertinence des descriptions utilisées dans la situation spécifique considérée. Toute méthode a ses limites, et l'on a trop souvent tendance à les oublier dès qu'elle est devenue routine : on étend indûment le champ de validité et les interprétations. C'est, par exemple, le cas de l'analyse chimique ESCA ou Auger sur les systèmes commerciaux, dont les logiciels d'analyse quantitative sont aussi ambitieux dans leurs objectifs que rudimentaires dans leurs performances.

Pour bénéficier de la diversité considérable des méthodes qui apparaissent actuellement, il est nécessaire d'examiner en détail les situations physiques. L'exemple de la microscopie à effet tunnel illustre parfaitement ceci : ce n'est pas une méthode de routine, mais quelle richesse d'approches nouvelles pour les surfaces !

Remerciements : Je souhaite remercier particulièrement Gilbert Schorsch et Daniel Marchand pour de nombreuses discussions et suggestions concernant le fond et la forme de cet article.

Références

[1] M. Laguës, D. Marchand et C. Frétigny, Synthetic Metals, **1985**, 12, 263.

[2] M. Laguës, J.E. Fischer, D. Marchand et C. Frétigny, Solid State Commun., 1988, sous presse.

[3] M. Laguës, X. Hao et M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B, 1988. 38, 967.

[4] M. Laguës, D. Marchand et A.P. Legrand, Phys. of Intercalation Compounds, Sol. State Sci., 1981, 38, 49.

[5] C. Chassard-Bouchaud, Int. Symp. on Microchemical Techniques, Anvers, 25-29 août 1986.

[6] D. Bonnin, J. Bouat, P. Kaiser, C. Frétigny et F. Beguin,

J. Physique - Colloque C8, 1986, 47, 865. [7] G. Binnig, H. Rohrer, F. Salvan, Ch. Gerber et A.M. Baro,

Surface Science, 1985, 152, 17.

[8] A.M. Baro, R. Miranda, J. Alaman, N. Garcia, G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber et J.L. Carrascosa, Nature, 1985, 315, 253

[9] S. Rousset, S. Gauthier, O. Siboulet, W. Sacks, M. Belin, et J. Klein, Phys. Rev. Lett., 1989, 63, 1265.

[10] A.P. Legrand, H. Hommel et L. Facchini, Bull. Soc. Fr. Sci., 1985, 6, 1103; A.P. Legrand, J. Chimie Physique, 1987, 84,

[11] L. Léger, M. Erman, A.M. Guinet-Picard, D. Ausséré et C. Stazieulle, Phys. Rev. Lett., 1988, 60, 2390; L. Léger et al., Rev. Phys. Appl., 1988, 23, 1047.

[12] Ph. Houdy, Rev. Phys. Appl., 1988, 23, 1653.

Bibliographie sur les méthodes d'étude des surfaces

[13] Characterization of solid surfaces, P.F. Kane et G.B. Larrabee, Plenum, New York (NY),

[14] Handbook of surfaces and interfaces, L. Dobrzinsky, Garland, 1978.

[15] Chemistry and physics of solid surfaces, R. Vanselow et R. Howe, Springer Verlag, Heidelberg, 1986.

[16] Electron spectroscopy for surface analysis, H. Ibach, Springer Verlag, Heidelberg, 1977.

17] Photoemission and the electronic properties of surfaces, B. Feuerbacher, B. Fitton et R.F. Willis, Wiley, Chichester,

[18] Practical Surface Analysis by Auger and XPS, D. Briggs et M.P. Seah, Wiley, Chichester, 1983.

Annexes

voir ci-après

^{*} Le travail présenté a été effectué en liaison avec les laboratoires Rhône-

Annexes

TABLEAU III.

Signal e-		Ions	Atomes	Photons	Courant
e-	AEM AES EELS EELS HEED HREELS HREM HRTEM ILEED ILS LEELS RHEED SEE SEM STEM TEM	EIID ESDI ESDIAD	ESDN SDMM	BIS CIS EDX EM EPMA LEEIXS	SEM
Ions	SLEEP	ICISS ISS LEIS RBS SIMS SIIMS	IMMA INS ISD SNMS	IEX IIRS IIXS NRS PIXE	
Atomes			FABMS MBRS MBSS	NIRS SCANIIR	
Photons	ARPEFS ARPES ARUPS PEM PES SEXAFS SXAPS SXES UPS XEAPS XES XPS (ESCA)		LAMMA PD		ATR CL Ellipso EXAFS IRS LMP NEXAFS RAIR Raman XANES XES XRF
Champ	AEAPS APS DAPS FEEM FEES FEM STM STS	FIM FIS	FDM FDS GDMS	GDOS	CPD SC
Température	TE		FD TPD TPR		

Lexique

Utilisation: A analyse
 E structure électronique
 S structure
 P phonons
 T thermodynamique

.8			
Sigle	Util.	Signification	
AEAPS	Α	Auger Electron Appearance Potential Spectroscopy	
AEM	Α	Auger Electron Microscopy*	
AES	Α	Auger Electron Spectroscopy*	
AIM	T	Adsorption Isotherm Measurements	
APS	E	Appearance Potential Spectroscopy	
ARPEFS	E	Angle Resolved PhotoEmission Extended Fine Structure	
ARPES	E	Angle Resolved Photo Emission Spectroscopy*	
ARUPS	E	Angle Resolved UV Photoemission Spectroscopy*	
ASW	P	Acoustic Surface Wave Measurements	
ATR	E	Attenuated Total Reflectance	
BIS	E	Bremstrahlung Isochromat Spectroscopy	
CIS	E	Characteristic Isochromat Spectroscopy	
CL	E	CathodoLuminescence	
CPD	E	Contact Potentiel Difference	
DAPS	\mathbf{E}	Disappearance Potential Spectroscopy	
EDX			
(EPMA)	A	Electron Desexcitation X-ray Microprobe	
EIID	A	Electron Induced Ion Desorption	
EIS	Α	Electron Impact Spectroscopy	
ELS	AE	Electron Energy Loss Spectroscopy	
(EELS)	AE A	Electron Microprobe	
EM	A	Electron Probe X-ray Micro Analyser	
EPMA	AE	Electron Spectroscopy for Chemical	
ESCA (XPS)	AE	Analysis*	
ESDI	Α	Electron Stimulated Desorption of Ions	
ESDN	Α	Electron Stimulated Desorption of Neutrals	
ESDIAD	A	Electron Stimulated Desorption - Ion Angular Distribution	
EXAFS	S	Extended X-ray Absorption Fine Structure*	
FABMS	Α	Fast Atom Bombardment Mass Spectroscopy	
FEEM	~		
(FEM)	S	Field Emission Electron Microscopy	
FD	A	Flash Desorption	
FDM	Α	Field Desorption Microscopy	
FDS	A	Field Desorption Spectroscopy	
FEES	E	Field Electron Energy Spectroscopy	
FIM	A	Field Ion Microscopy	
FIS	A	Field Ion Spectroscopy	
GDMS	Α	Glow Discharge Mass Spectrometry	

^{*} Techniques abordées dans cet article.

GDOS	A	Class Divid			
	A	Glow Discharge Optical Spectrometry	PIXE	Α	Proton Induced X-ray Emission
HEED	S	High Energy Electron Diffraction	RAIR	PE	Reflection Absorption IR Spectroscopy
HREELS	P	High Resolution Electron Energy Loss	RBS	Α	Rutherford BackScattering*
HREM	c	Spectroscopy	REM	S	Reflection Electron Microscopy
	S	High Resolution Electron Microscopy	RHEED	S	Reflection High Energy Electron Diffraction
HRTEM	S	High Resolution Transmission Electron	SC	E	Surface Capacitance
ICISS		Microscopy	SCANIIR	Α	Surface Composition by Analysis of Neutral
IEX	A	Impact Collision Ion Surface Scattering			and Ion Impact Radiation
	A	Ion Excited X-ray fluorescence	SDMM	Α	Scanning Desorption Molecule Microscopy
IIRS	A	Ion Impact Radiation Spectroscopy	SEE	E	Secondary Electron Emission
IIXS	A	Ion Induced X-ray Spectroscopy	SEM	SE	Scanning Electron Microscopy
ILEED	S	Inelastic Low Energy Electron Diffraction	SIIMS	Α	Secondary Ion Imaging Mass Spectrometry
ILS	AE	Ionization Loss Spectroscopy	SIMS	Α	Secondary Ion Mass Spectrometry*
IMMA	Α	Ion Microprobe Mass Analysis	SLEEP	AE	Scanning Low Energy Electron Probe
IMXA	Α	Ion Microprobe X-ray Analysis	SNMS	Α	Sputtered Neutral Mass Spectroscopy
INS	Α	Ion Neutralization Spectroscopy	SRS	E	Surface Reflectance Spectroscopy
IRS	E	Internal Reflection Spectroscopy	STEM	S	Scanning Transmission Electron Microscopy
ISD	Α	Ion Stimulated Desorption	STM	SE	Scanning Transmission Electron Wheroscopy Scanning Tunnelling Microscopy*
ISS	Α	Ion Surface Scattering	STS	SE	
ITS	EP	Inelastic Tunneling Spectroscopy			Scanning Tunnelling Spectroscopy*
LAMMA	Α	Laser Mass Spectroscopy	SXAPS	E	Soft X-ray induced electron Appearance Potential Spectroscopy
LEED	S	Low Energy Electron Diffraction	SXES	Α	Soft X-ray Emission Spectroscopy
LEEIXS	Α	Low Energy Electron-Induced X-ray	TE	E	Thermoionic Emission
		Spectrometry	TEM	S	
LEELS	AS	Low Energy Electron Loss Spectroscopy	TPD	S T	Transmission Electron Microscopy
LEIS	Α	Low Energy Ion Scattering	TPR	_	Temperature Programmed Desorption
LMP	Α	Laser MicroProbe	IPK	T	Temperature Programmed Reaction
MBRS	T	Molecular Beam Reactive Scattering	UPS	Е	Spectroscopy
MBSS	T	Molecular Beam Surface Scattering	XANES	E	UV Photoemission Spectroscopy*
NEXAFS			(NEXAFS)	Е	V roy Absorption Near Educ Court
(XANES)	\mathbf{E}	Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*	XEAPS	E	X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*
NIRS	Α	Neutral Impact Radiation Spectroscopy	ALAFS	E	X-ray induced Electron Appearance Potential Spectroscopy
NRS	Α	Nuclear Reaction Spectroscopy	XES	Α	X-ray Emission Spectroscopy
PD	Α	PhotoDesorption	XPS	71	22 14 Dimosion spectroscopy
PEM	AE	PhotoElectron Microscopy	(ESCA)	ΑE	X-ray Photoemission Spectroscopy*
PES	E	PhotoEmission Spectroscopy*	XRF	AE	X-ray Fluorescence
					11 14, 1 140100001100