

THESIS / THÈSE

DEA EN PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATÉRIAUX

Le co-sputtering de césium et de xénon : une nouvelle approche pour une méthode de profilage quantitative en ToF-SIMS

Brison, Jérémy

Award date:
2004

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



FUNDP
61 Rue de Bruxelles
B5000 Namur
<http://www.fundp.ac.be>

Le co-sputtering de césium et de xénon :

Une nouvelle approche pour une méthode de profilage quantitative en *ToF-SIMS*

Faculté des Sciences

Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de
DEA en physique et chimie des systèmes mésoscopiques

Brison JérémY

2003 - 2004

Résumé

La spectrométrie de masse des ions secondaires combinée avec un analyseur à temps de vol ou *ToF-SIMS* est une technique très performante pour l'analyse de surface et pour le profilage de couches ultraminces. Malheureusement, la technique *SIMS* souffre d'une lacune importante : la quantification des résultats est très difficile voire impossible. Cette limitation est provoquée par un phénomène bien connu : l'effet de matrice. Il est dû à la dépendance des intensités des signaux obtenus avec la nature de l'échantillon étudié et celle des ions primaires.

Le profilage au césium pourrait être une solution à ce problème. En effet, l'utilisation de ces ions alcalins augmente fortement les rendements ioniques négatifs, diminue les positifs et permet la formation des ions moléculaires MCs^+ et MCs_2^+ . L'étude de ces clusters a montré qu'ils sont moins sensibles à l'effet de matrice que leurs homologues M^+ [1, 2]. Récemment, Niehuis et Grehl [3] ont développé une nouvelle approche consistant à co-pulvériser du césium et xénon afin de contrôler la concentration de césium en surface. Nous avons appliqué cette technique sur des échantillons connus (silicium, SiO_2 , Al_2O_3 , etc.) et nous avons étudié les ions positifs (Si^+ , Al^+ , Cs^+ , $CsSi^+$, $CsAl^+$, CsO^+ , Cs_2O^+ , Cs_2Si^+ , etc.) en fonction de la concentration en *Cs* dans faisceau de pulvérisation.

Conformément au modèle de l'effet tunnel électronique, nous avons observé la diminution des rendements ioniques positifs avec l'augmentation de la concentration de césium en surface.

Nous avons ensuite étudié l'intensité des clusters MCs^+ et MCs_2^+ en fonction de la concentration en césium dans le faisceau. Le signal MCs^+ présente un maximum pour un rapport donné de *Cs/Xe*, dépendant de l'élément étudié *M*, de son environnement chimique (par exemple silicium et SiO_2) et de l'énergie du faisceau de *Cs*. Ce maximum est dû à la compétition entre l'augmentation de la concentration de *Cs* en surface (effet direct de concentration) et la décroissance de la probabilité d'ionisation due à ce même *Cs* [4, 5]. Des modèles simples basés sur le modèle de l'effet tunnel électronique sont appliqués pour interpréter nos résultats.

Le signal de MCs_2^+ se comporte d'une manière très différente. Comme l'a décrit Gao [6], ces clusters sont prédominants pour les éléments électronégatifs et augmentent d'une manière monotone avec la concentration de césium dans le faisceau.

References:

- [1] J. M. Schroer, H. Gnaser and H. Oechsner : proc. SIMS IX, New York (1993), 387
- [2] Y. Gao, Y. Marie, F. Saldi and H. N. Migeon : proc. SIMS IX, 382
- [3] E. Niehuis, T. Grehl : proc. SIMS XII, 49 (2000)
- [4] M. L. Yu : Phys. Rev. B 29, 4, 2311 (1984)
- [5] K. Wittmaack, Proceedings SIMS VIII, pg 91
- [6] Y. Gao, Y. Marie, F. Saldi and H. N. Migeon : proc. SIMS IX, 382

Abstract

The secondary ion mass spectrometer combined with a time of flight analyzer is well known as a powerful technique for surface analysis and for ultra shallow depth profiles. Unfortunately, the many advantages of the SIMS technique are often shadowed by a major problem: the quantification of the results is not straightforward and sometimes nearly impossible.

This inconvenience is caused by a well known phenomenon, the matrix effect, which means that the intensity of the signals depends strongly on the nature of the studied sample and on the primary ions.

Using Cs^+ ions for sputtering offers a semi-quantitative solution to depth profiling. Specifically, the use of these alkali ions strongly increases negative ion yields, decreases the positive ones and allows the formation of MCs^+ and MCs_2^+ clusters. The study of these clusters has shown their low sensitivity to matrix effect and their applicability to quantitative profiles [1,2].

Recently, Niehuis and Grehl [3] developed a new approach consisting of co-sputtering Xe and Cs in order to control the Cs surface concentration, thus allowing the optimization of elemental and cluster ion yields.

We applied that technique on different well-defined samples (e.g. Si, SiO_2 and Al_2O_3) and we monitored positive ions (e.g. Si^+ , Al^+ , Cs^+ , $CsSi^+$, $CsAl^+$, CsO^+ , Cs_2O^+ , Cs_2Si^+ , etc.) as a function of the sputtering beam Cs concentration.

First, we observed the decrease of the elemental ions due to the work function lowering, as is predicted by the tunneling model. We then studied the behavior of the MCs^+ and the MCs_2^+ clusters.

The MCs^+ yield exhibits a maximum at a given Cs/Xe beam concentration ratio, depending on the studied element **M** but also on his chemical environment (e.g. Si and SiO_2) and on the energy of the Cs beam. In other words, it is hypothesized that this yield maximum is a consequence of the competition between the varying surface Cs coverage (direct concentration effect) and the decreasing ionization probability due to that varying Cs [4-5]. Simple models based on the tunneling model are applied to interpret our results.

The MCs_2^+ signal behaves in a very different way. As shown by Gao [6], these clusters are predominant for electronegative elements and increase in a monotonous way with the Cs beam concentration.

References:

- [1] J. M. Schroeer, H. Gnaser and H. Oechsner : proc. SIMS IX, New York (1993), 387
- [2] Y. Gao, Y. Marie, F. Saldi and H. N. Migeon : proc. SIMS IX, 382
- [3] E. Niehuis, T. Grehl : proc. SIMS XII, 49 (2000)
- [4] M. L. Yu : Phys. Rev. B 29, 4, 2311 (1984)
- [5] K. Wittmaack, Proceedings SIMS VIII, pg 91
- [6] Y. Gao, Y. Marie, F. Saldi and H. N. Migeon : proc. SIMS IX, 382

Avant-propos

A l'issue de ce travail, je tiens à remercier chaleureusement les Professeurs Jean-Jacques Pireaux et Laurent Houssiau pour m'avoir donné la chance de réaliser ce mémoire au sein du laboratoire interdisciplinaire de spectroscopie électronique de Namur.

Aux commandes du *ToF-SIMS*, à San Diego ou sur les autoroutes allemandes menant à Munster, j'ai beaucoup appris, scientifiquement et humainement, aux côtés du Professeur Laurent Houssiau. Un tout grand merci, Chef !

Merci à Wilfried Vandervorst, Thierry Connard (*IMEC*), Ewald Niehuis et Thomas Grehl (*ION-TOF*) pour le soutien technique qu'ils m'ont apporté durant ce travail et pour les discussions fructueuses concernant le césium/xénon.

Je remercie également toute l'équipe du laboratoire Lise pour les bons moments passés autour d'un café (ou d'un verre de vin), pour les nombreuses discussions scientifiques et pour le soutien technique qui m'ont permis de mener à bien ce mémoire. Merci Pierre, Jacques, Vahit, les Frédéric's, Alex, Carla, Ammar, Joseph, Fabrice, Fabian, Delphine et j'en oublie...

Les années passent et ils sont toujours là. Pour la physique, la biologie (la sélection sexuelle) ou n'importe quel autre sujet, *Le Physician Power* est toujours disponible pour m'aider avec une efficacité et un humour inaltérables. Merci à vous: Christophe, Yannick et Nicolas.

Je remercie chaleureusement ma famille pour m'avoir soutenu sans relâche durant toutes ces années d'études et de *stress*. Merci tout particulièrement à Valérie pour tout ce qu'elle m'a apporté durant les trois ans de vie commune pendant lesquelles j'ai réalisé ce travail, pour avoir supporté mon humeur maussade les soirs de pannes et pour avoir toujours trouvé les mots qui re-motivent. Merci ma petite lampe !

Je terminerai cet avant-propos en remerciant les membres du jury pour la lecture et l'évaluation de ce mémoire.

Table des matières

Chapitre 1 : Introduction	7
Chapitre 2 : Spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol ou TOF-SIMS	9
2.1. Spectrométrie de masse des ions secondaires - SIMS	9
2.1.1. Introduction	9
2.1.2. La théorie du sputtering	10
2.1.2.1 Régimes de cascades	10
2.1.2.2 Rendement de pulvérisation	11
2.1.2.3 Influence du bombardement primaire	12
2.1.2.4 Influence de la nature de la cible	15
2.1.3. Dose d'ions primaires incidents: SIMS Statique et SIMS dynamique	16
2.1.4. Probabilité d'ionisation et rendements ioniques	16
2.1.4.1 Emissions d'ions secondaires dans les métaux et les semi-conducteurs	18
2.1.4.2 Emissions d'ions secondaires dans les composés chimiques	21
2.1.5. L'effet de matrice	23
2.2. Le spectromètre à temps de vol - ToF	24
2.2.1. Principe	24
2.2.2. La détection des ions	25
2.3. Conclusion	25
Chapitre 3 : Caractéristiques générales du Tof-Sims IV et modes d'analyse	27
3.1. Géométrie et schéma global	27
3.2. Canon d'analyse	28
3.3. Canon d'érosion	29
3.4. Analyseur à temps de vol	30
3.5. Modes d'analyse et performances	32
3.5.1. Analyse de surfaces ou SIMS statique	32
3.5.2. Imagerie de surfaces	35
3.5.3. Profilage en profondeur	36
3.5.4. Compensation de charge	38
3.6. Conclusion	38

Chapitre 4 : La solution MCs_n^+	40
4.1. Mécanismes de formation	40
4.1.1. Approche théorique	41
4.1.2. Confirmation expérimentale	42
4.2. Clusters MCs_n^+ et concentration de césium en surface	42
4.2.1. Concentration de césium en surface	42
4.2.2. césium et fonction de travail	43
4.3. Conclusion	45
Chapitre 5 : Le co-sputtering Cs/Xe	47
5.1. Principe	47
5.2. Concentration de césium dans le faisceau et concentration réelle en surface	49
5.3. Conclusion	50
Chapitre 6 : Résultats expérimentaux	52
6.1. Principe des mesures	52
6.2. Cs/Xe sur échantillons métalliques et semi-conducteurs	53
6.2.1. Si pur	53
6.2.2. Si pur et Burst Mode	59
6.2.3. Au sur silicium (Burst mode)	64
6.3. Cs/Xe sur composés chimiques	67
6.3.1. SiO_2/Si	67
6.4. Cs/Xe et observations expérimentales	71
6.4.1. Cs/Xe et énergie	71
6.4.2. Cs/Xe et coefficient de sputtering	75
6.4.3. Cs/Xe et régions transitoires	77
6.5. Conclusion	80
Chapitre 7 : Conclusions et perspectives	82

Chapitre 1 : Introduction

La spectrométrie de masse des ions secondaires *SIMS* couplée à l'analyse par temps de vol *ToF* est une technique d'analyse de surface très performante. Le mode dual de profilage en profondeur, combinant un canon d'analyse et un canon d'érosion, permet l'étude de tous les types d'échantillons avec, non seulement d'excellentes résolutions en masse ($M/\Delta M = 10000$) et en profondeur et (1 nm), mais également une sensibilité largement supérieure à celle des autres techniques d'analyse de surface (1 ppm). Malheureusement, le *ToF-SIMS* souffre d'une lacune liée à l'essence même de la technique : les résultats sont difficiles voire impossible à quantifier.

Le phénomène qui empêche cette quantification et rend l'interprétation des résultats fastidieuse est bien connu. Il est nommé *effet de matrice* et provient du fait que les rendements ioniques dépendent fortement de l'état chimique de la cible et de la nature des ions primaires. Ainsi, la présence d'oxygène en surface d'un échantillon décuple les rendements ioniques positifs et inversement, moins d'une monocouche de césium déposée sur la même surface entraîne l'augmentation drastique des rendements ioniques négatifs [1, 2].

Une solution à ce problème fut proposée à la fin des années 80 par *Gao* et *Ray* [3, 4]. Ils démontrèrent que les ions moléculaires MCs_n^+ , détectés sous bombardement de césium, sont moins sensibles que leurs homologues M^+ à l'effet de matrice. Ces clusters se formeraient au dessus de la surface et seraient issus de la recombinaison d'un ou plusieurs ions de Cs^+ avec un atome M^0 , M étant l'élément étudié. De nombreuses études ont succédé à cette découverte et à ce jour, aucune méthode d'analyse cohérente n'a pu être développée. Le bilan des clusters est donc mitigé...

Les limitations rencontrées étant essentiellement liées à la complexité des mécanismes de formation, de nouvelles techniques dédiées à l'étude des ions MCs_n^+ en fonction des paramètres expérimentaux et de la nature des échantillons ont été développées. Certaines consistent à déposer du césium neutre en surface de l'échantillon par évaporation durant les profils, d'autres à varier les paramètres de bombardement pour ajuster la concentration de césium en surface (angle d'incidence, rapport courants analyse/érosion, etc.).

La technique proposée dans ce travail se nomme **co-sputtering césium/xénon** et consiste à diluer le faisceau de césium avec des ions de xénon. Son but est d'étudier les rendements ioniques en fonction de la concentration de césium dans le faisceau, elle-même proportionnelle à la concentration réelle de césium en surface de l'échantillon. Interprétés grâce à un modèle théorique basé sur l'effet tunnel électronique, ces résultats expérimentaux aideront à la compréhension des mécanismes d'ionisation et de formation des clusters. Ils pourraient, dans un futur proche, mener à l'élaboration d'une méthode quantitative de profilage en *ToF-SIMS*.

La première partie de ce travail décrit les techniques *SIMS* et *ToF* séparément afin d'en étudier les caractéristiques principales. Le *ToF-SIMS* est ensuite abordé dans entièreté dans un chapitre dédié au *ToF-SIMS IV* du laboratoire interdisciplinaire de spectroscopie électronique de Namur. La description des différents modes d'analyses y est illustrée par de nombreux exemples de spectres et de profils réalisés au laboratoire.

La seconde partie est consacrée aux clusters MCs_n^+ et au co-sputtering césium/xénon. Les mécanismes de formation des ions moléculaires ainsi que le fonctionnement du canon d'érosion y sont décrits.

Finalement, la troisième partie de ce mémoire est dédiée aux résultats expérimentaux obtenus sur des échantillons de silicium pur, d'or, d'oxyde de silicium et d'oxyde d'aluminium. Les résultats y sont modélisés et interprétés grâce aux modèles de recombinaison et de l'effet tunnel électronique.

Bonne lecture !

1. H. A. Storms, *Anal. Chem.*, 1977. Vol. **49**: p. 2023.
2. Ming L. Yu in *Sputtering by particle bombardment III*, R. Behrish and K. Wittmaack Editors. 1991, Springer: Berlin p. **91**.
3. M. A. Ray, *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1988. Vol. **A6**: p. 44.
4. Y. Gao, *J. Appl. Phys.*, 1988. Vol. **64**: p. 3760.

Chapitre 2 : Spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol ou *TOF-SIMS*

L'acronyme anglais *ToF-SIMS* (Time of flight – Secondary ion mass spectrometry) dénomme la combinaison de la spectrométrie de masse des ions secondaires (*SIMS*) et de l'analyse par temps de vol (*ToF*). Dans les paragraphes suivants, nous introduirons ces deux techniques séparément afin d'en isoler les diverses caractéristiques. La technique *ToF-SIMS* sera décrite dans son entièreté au chapitre 3.

2.1. Spectrométrie de masse des ions secondaires – *SIMS*

2.1.1. Introduction

Lorsqu'un solide est soumis à un bombardement ionique de quelques keV, différents événements peuvent se produire à la surface ou dans les premières couches de l'échantillon. Ces interactions sont très variées et dépendent de nombreux facteurs tels que le type de projectile, la nature des atomes de la cible ou encore l'énergie apportée par les ions primaires. La figure 2-1 illustre certaines de ces interactions.

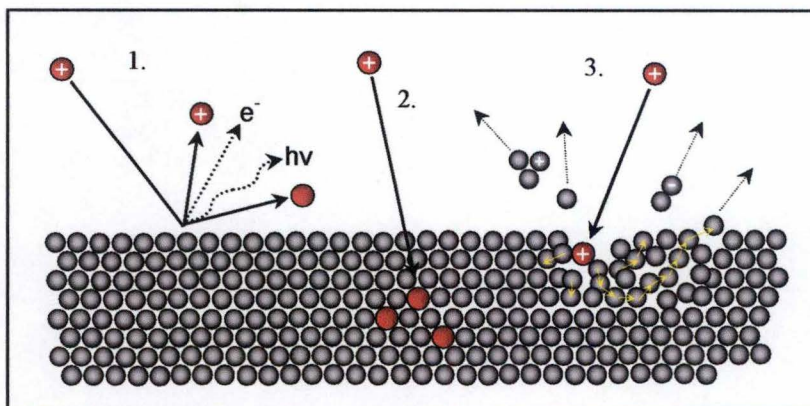


Figure 2 - 1: Effets du bombardement ionique.

Dans le premier cas, l'ion incident peut être rétrodiffusé ou peut provoquer l'émission de radiations ou d'électrons secondaires. Dans le second, il peut s'implanter dans le solide et former un composé chimique nouveau.

Finalement, l'ion incident peut engendrer une cascade de collisions dans les premières couches atomiques de la cible, conduisant à l'éjection de fragments neutres ou ionisés. Ces derniers peuvent être monoatomiques ou moléculaires et sont appelés **ions secondaires**. Ils contiennent de nombreuses informations sur la surface qu'ils constituaient et peuvent être étudiés par spectrométrie de masse.

La spectrométrie de masse des ions secondaires consiste à bombarder une cible avec des ions de quelques kiloélectrons-volts et d'analyser les ions secondaires en fonction de leur rapport masse/charge.

L'étude de ces ions secondaires nécessite, dans un premier temps, la compréhension des mécanismes d'éjection de particules secondaires et ensuite, l'étude des différents mécanismes d'ionisation.

2.1.2. La théorie du sputtering

Le phénomène d'érosion fut observé pour la première fois en 1853 lors de la décharge d'un gaz par *William Grove*. *Michael Faraday* l'observa également en 1854 mais il fallut attendre plus de 50 ans pour qu'il soit compris comme étant dû au bombardement de la cathode par les ions positifs du plasma [1].

Le phénomène de sputtering fut ensuite très étudié au cours du 20^{ème} siècle et une pléthore de publications et de modèles sont aujourd'hui en compétition.

2.1.2.1 Régimes de cascades

Lorsque des ions énergétiques heurtent la surface d'un matériau, il peuvent céder une partie de leur énergie par collisions aux atomes constituant la matière. Ces cascades de collisions binaires peuvent être modélisées en fonction du bombardement primaire et sont classées selon trois catégories ou « régimes » :

- Lorsque les ions primaires sont légers et/ou de basse énergie, les atomes de la cible reçoivent suffisamment d'énergie pour être éjectés mais pas assez pour entraîner des collisions secondaires. Nous parlerons alors de **régime à un choc** (ou *Single knockon*, figure a).

- Lorsque les ions primaires sont lourds ou ont une énergie importante (>1 keV), les atomes de la cible reçoivent suffisamment d'énergie pour entraîner des chocs secondaires et de nombreux atomes sont en mouvement. Cependant, les chocs entre atomes mobiles sont très improbables. Nous parlerons de **régime de cascade linéaire** (ou *linear cascade*, figure b). Ce régime concerne directement les analyses SIMS.
- Si les ions primaires sont très énergétiques (>100 keV) et lourds, la densité d'atomes en mouvement est grande. Tous les atomes situés dans un volume entourant la zone de choc sont mobiles et subissent plusieurs chocs successifs. Nous parlerons de **régime de pointe de collisions** (ou *Collision spike*, figure c).

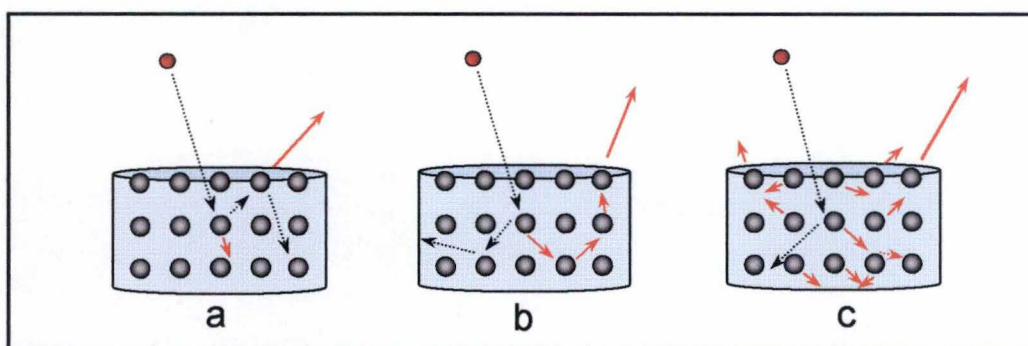


Figure 2 - 2: Régimes de cascades de collisions. Figure a: Single Knockon, figure b: Linear cascade et figure c: collision spike.

Dans ce travail, nous nous concentrerons essentiellement sur le régime de cascade linéaire.

2.1.2.2 Rendement de pulvérisation

Le rendement de pulvérisation ou *sputtering yield* est un paramètre essentiel en spectrométrie de masse des ions secondaire. Il représente le rapport du nombre moyen de particules éjectées par particule incidente ou encore [2]:

$$Y = \frac{N_{\text{émis}}}{N_{\text{incident}}}$$

Généralement, il peut être décrit par deux termes : le premier décrit la densité d'énergie déposée en surface par les particules primaires et le second, les caractéristiques de la cible.

La théorie de Sigmund est la plus probante pour décrire Y dans les conditions d'analyse SIMS. Cette description considère que peu d'atomes de la cible sont en mouvement et que le nombre d'atomes en recul est distribué isotropiquement [1, 3]. Au vu de la nature statistique des processus induits par les ions primaires, cette théorie n'est applicable qu'à un très grand

nombre d'événements individuels et aléatoires. Considérons un ion d'énergie E de masse M_1 et de numéro atomique Z_1 frappant une cible constituée d'atomes de masse M_2 et de numéro atomique Z_2 avec un angle d'incidence θ par rapport à la normale à la surface de la cible, le sputtering yield est estimé par :

$$Y(E, \theta) = 0,042 \cdot \frac{\alpha \cdot S_n(E)}{U} \quad \text{équation 2-1}$$

Avec S_n la section efficace d'arrêt nucléaire, U l'énergie de liaison de surface de la cible et α un paramètre sans dimension dépendant de l'angle d'incidence θ et du rapport M_2/M_1 .

Les paramètres influençant le rendement de pulvérisation peuvent donc être classés selon deux catégories. La première regroupe les caractéristiques du faisceau primaire (Masse des ions, énergie, angle d'incidence, etc.) et la seconde, celles de la cible (Densité, masse et nature des atomes, etc.). Le sputtering yield ne dépend pas de la température dans le régime de cascades linéaires [4].

2.1.2.3 Influence du bombardement primaire

L'énergie des ions primaires influence fortement le rendement de pulvérisation. Remarquons tout d'abord qu'aucune pulvérisation n'est possible si l'énergie incidente est inférieure à l'énergie de seuil, E_{th} . Celle-ci fût définie empiriquement et est exprimée par [5]:

$$E_{th} = U \times \left[7.0 \times \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{-0.54} + 0.15 \times \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{1.12} \right] \quad \text{équation 2-2}$$

Avec U l'énergie de liaison de surface.

La figure 2 – 3 page suivante représente le simulation *TRIM* [6] de l'évolution du rendement de pulvérisation en fonction de l'énergie pour des ions primaires de gallium et une cible de silicium.

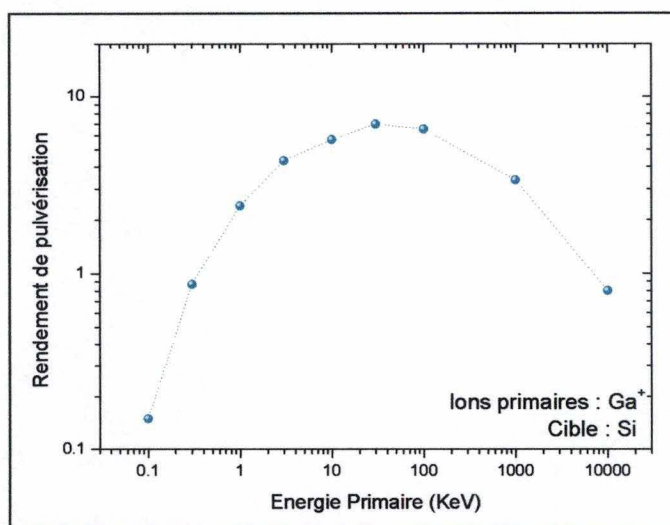


Figure 2 - 3: Simulation *TRIM* de l'évolution du rendement de pulvérisation d'un faisceau primaire de Ga⁺ sur une cible de silicium en fonction de l'énergie primaire.

Lorsque l'énergie des ions primaires est supérieure à l'énergie de seuil (typiquement de 20 eV), le sputtering yield augmente **exponentiellement** avec l'énergie de bombardement [2]. Aux environs d'un keV, la croissance devient linéaire jusqu'à ce qu'*Y* atteigne un plateau à environ 10 keV. Sa valeur est ensuite constante jusqu'à 100 keV et décroît pour des énergies plus élevées. Dans ce dernier cas, les ions primaires pénètrent plus profondément dans la cible et la densité d'énergie déposée en surface est moins importante.

L'angle d'incidence a également une grande influence sur le rendement de pulvérisation. Comme l'illustre la figure 2 – 4 page suivante, *Y* augmente exponentiellement avec l'angle d'incidence jusqu'à 80 degrés avant de décroître brusquement. Lorsque l'angle d'incidence augmente, l'énergie déposée en surface augmente proportionnellement et le rendement de pulvérisation croît. Pour les angles rasants (>80°), le transfert énergétique est moins efficace et de plus en plus d'ions sont réfléchis, ce qui entraîne la décroissance du rendement de pulvérisation [2].

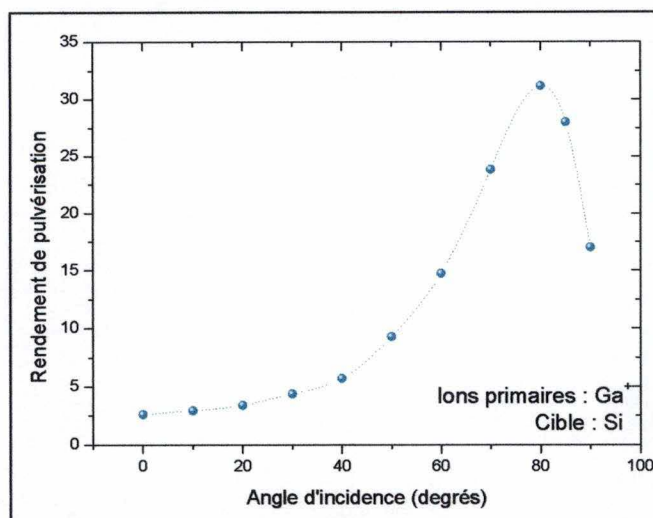


Figure 2 - 4: Simulation TRIM de l'évolution du rendement de pulvérisation d'une cible de silicium par des ions de Ga^+ de 25 keV en fonction de l'angle d'incidence.

Le rendement de pulvérisation augmente également avec la **masse des ions primaires**. Comme le montre la figure 2 - 5, cet effet est d'autant plus marqué que l'énergie est grande.

De plus, la **nature des ions primaires** influe fortement sur le rendement de pulvérisation. Ainsi, certains éléments interagissent chimiquement avec la surface bombardée et peuvent favoriser ou défavoriser la pulvérisation [7].

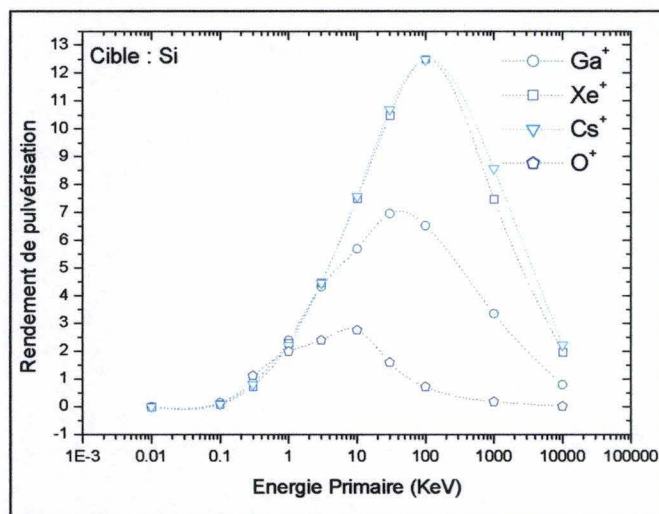


Figure 2 - 5: Simulation TRIM de l'évolution du rendement de pulvérisation d'une cible de silicium par des ions de Ga^+ , de Xe^+ , de Cs^+ et d' O^+ en fonction de l'énergie d'impact.

2.1.2.4 Influence de la nature de la cible

L'importance de la **masse** des atomes de la cible et de **l'énergie de liaison** a été discutée précédemment. Nous verrons ultérieurement que **la densité** de la cible a également une grande influence sur les rendements de pulvérisation. La figure 2 – 6 illustre ce phénomène. Dans le cas du Cs^+ à 1 keV, le sputtering yield augmente avec la densité pour atteindre un plateau à 5 grammes par cm^3 . Cette augmentation s'explique par l'accroissement de la densité d'énergie déposée en surface lorsque la cible est plus dense. Pour le faisceau de césium à 250 eV, la simulation tend vers un maximum à 2,5 grammes par cm^3 et une décroissance du rendement de pulvérisation avec les cibles plus denses. Dans ce cas, les ions ne sont pas suffisamment énergétiques pour pénétrer dans la cible et le coefficient de pulvérisation diminue [7].

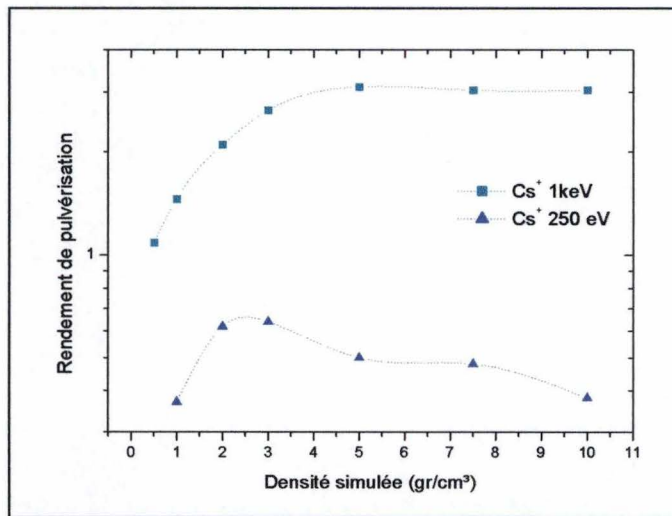


Figure 2 - 6: Simulation TRIM de l'évolution du rendement de pulvérisation d'une cible de silicium dont la densité varie par des ions de Cs^+ à 250 eV et à 1 keV.

Différentes expériences indiquent que la **crystallinité** de la cible influe également sur les coefficients de pulvérisation. Ainsi, des orientations plus denses (ex: empilement hexagonal) sont plus favorables à la pulvérisation comparativement à des empilements moins compacts. Ceci s'explique non seulement par une augmentation de la densité d'énergie déposée en surface pour les empilements compacts mais également par l'apparition de phénomènes de « tunneling » et d'émissions préférentielles pour les orientations moins denses [7].

2.1.3. Dose d'ions primaires incidents: *SIMS* Statique et *SIMS* dynamique

Lors de l'impact de l'ion incident sur la surface, toutes les molécules se situant dans un rayon de 5 à 10 nanomètres sont endommagées et ne pourront plus être analysées ultérieurement. Cette notion permet la distinction entre les deux régimes d'analyses *SIMS*.

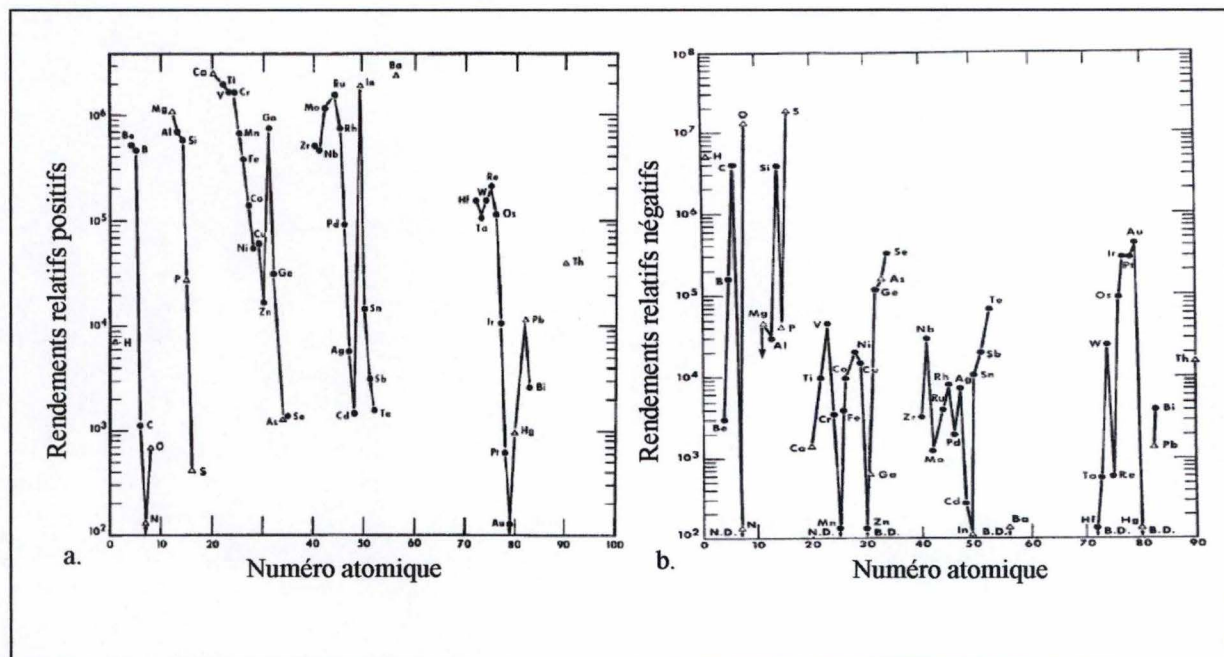
Lorsque la dose de particules est suffisamment faible pour que la probabilité qu'une zone soit analysée deux fois soit négligeable, nous parlerons de *SIMS statique* (ou *SSIMS*). Ce régime est caractérisé par une dose d'ions primaires inférieure à 10^{12} ions/cm². Il permet l'analyse de l'extrême surface et l'acquisition de **spectres de masse ou d'images**.

Lorsque cette dose est dépassée, les ions primaires endommagent l'extrême surface jusqu'à la pulvériser entièrement. Nous entrons alors dans un régime d'**analyse en profondeur** et nous parlerons de *SIMS dynamique*.

2.1.4. Probabilité d'ionisation et rendements ioniques

Un événement de sputtering dure environ 10^{-13} s. Durant cette période, le cortège électronique de l'atome pulvérisé subit de nombreuses perturbations qui peuvent entraîner son ionisation positive ou négative. Ces ions secondaires, à l'état fondamental ou à l'état excité, peuvent **délors** être recueillis et étudiés par spectrométrie de masse. La plupart d'entre d'eux ont une charge simple et sont à l'état fondamental mais pour des systèmes particuliers, le nombre d'ions doublement chargés et/ou l'état excité peut devenir conséquent.

Une approche empirique a permis d'établir des tableaux décrivant la probabilité d'ionisation positive et négative des différents éléments chimiques en fonction de la nature de l'ion primaire (Figures 2 – 7 page suivante) [8].



Figures 2 - 7: Rendements ioniques positifs et négatifs en fonction du numéro atomique et de la nature de l'ion primaire. Figure a : bombardement à l'O⁺, figure b : bombardement au Cs⁺. Les rendements sont exprimés en coups par seconde [8].

Ces études pragmatiques illustrent d'une part, l'importance du potentiel d'ionisation pour les ions positifs et de l'affinité électronique pour les ions négatifs et d'autre part, la grande sensibilité des processus d'ionisations à la nature de l'ion primaire (Figures 2 – 7) et à l'état chimique de la surface (Tableau 2 – 8). Ainsi, les ions primaires électronégatifs (ex: O⁺) améliorent les rendements d'ions positifs alors que les ions primaires électropositifs (ex: Cs⁺) améliorent les rendements ioniques négatifs. De même, il est possible de déposer un élément sur la surface d'un échantillon dans le but d'influencer les rendements ioniques (ex : CO, Au, Li).

	<i>P</i> ⁺ Surface propre	<i>P</i> ⁺ Surface oxydée
<i>Si</i>	0.0084	0.58
<i>Al</i>	0.007	0.7
<i>Ni</i>	0.0006	0.045
<i>Ti</i>	0.0013	0.4

Tableau 2 - 8: Probabilité d'ionisation positive du silicium, de l'aluminium, du nickel et du Titane en fonction de l'état chimique de la surface. La colonne de gauche concerne des échantillons purs et celle de droite des échantillons oxydés.

Ces expériences mettent en exergue le fait que les différences drastiques observées au niveau des rendements ioniques sont directement liées à l'état chimique et aux propriétés intrinsèques de l'échantillon. Les procédés physiques régissant l'ionisation dans les métaux purs et dans les composés chimiques sont donc différents.

Trois catégories d'échantillons ont été distinguées afin d'établir des modèles appropriés à chacun des systèmes [9]:

1. Les métaux et les semi-conducteurs « propres » pour lesquels les électrons de valence sont nombreux et non localisés.
2. Les composés chimiques pour lesquels les liaisons fortes dominent et où les électrons sont issus de liaisons chimiques rompues.
3. Les systèmes où l'ionisation est causée par les collisions très énergétiques et pour lesquels les couches électroniques internes sont excitées.

Pour des énergies d'analyses exploitées en SIMS, seules les deux premières catégories sont rencontrées. Le troisième système ne sera donc pas étudié dans ce travail.

2.1.4.1 Emission d'ions secondaires dans les métaux et les semi-conducteurs

Ces matériaux sont caractérisés par un grand nombre d'électrons mobiles et par leur niveau de Fermi (E_f), séparant les états occupés et non occupés. Les paramètres énergétiques importants pour l'atome pulvérisé et pour le solide sont respectivement le potentiel d'ionisation I (ou l'affinité électronique A) et la fonction de travail Φ , définie comme étant la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et le niveau du vide.

L'énergie nécessaire pour arracher un électron à un atome situé à l'infini et le déposer à la surface de l'échantillon équivaut à $I - \Phi$ (ou $\Phi - A$). La probabilité d'ionisation d'un atome devrait dépendre de cette grandeur.

Yu et *Lang* [10-12] ont démontré cette dépendance en déposant différents atomes ou molécules sur des surfaces métalliques et en mesurant les rendements ioniques résultants. Ces atomes adsorbés en surfaces influencent fortement les rendements ioniques en induisant des dipôles électriques qui modifient la fonction de travail des échantillons étudiés (voir chapitre 4).

Le modèle de l'effet tunnel électronique

Il décrit les transitions électroniques par transfert résonant entre les états atomiques de l'atome pulvérisé et les états électroniques du solide. Impliquant de nombreux électrons, ce modèle est cohérent avec la nature délocalisée des liaisons métalliques.

Considérons un atome ayant un niveau de valence non dégénéré d'énergie $E_a(z)$ à une distance z de l'échantillon. Le métal est représenté par une bande de valence avec une densité d'état constante. Un électron peut transiter par effet tunnel entre le niveau d'énergie E_a et le niveau électronique de même énergie de la bande de valence.

L'interaction entre l'atome et le solide entraîne l'élargissement du niveau atomique. Celui-ci est de $2\Delta(z)$ et décroît exponentiellement avec la distance :

$$\Delta z = \Delta_0 \cdot e^{-\gamma z} \quad \text{équation 2-3}$$

avec γ une longueur caractéristique valant 0,2 nm.

Lorsque l'atome est proche de la surface, le niveau $E_a(z)$ est décalé par un potentiel image dû

à l'écrantage exercé par les électrons du métal. Ce potentiel est exprimé par $\frac{e^2}{4(z - z_{im})}$ où z_{im}

est la position du plan image. Le diagramme d'énergie est représenté par la figure 2 - 9.

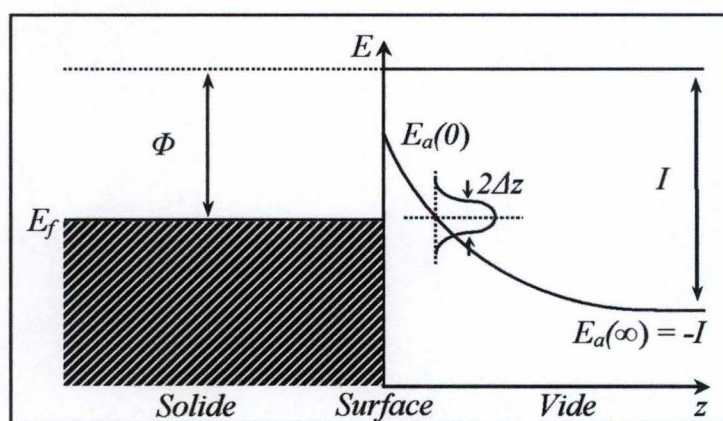


Figure 2 - 9: Diagramme d'énergie schématique d'un atome quittant une surface métallique.

La probabilité P^+ qu'un atome soit ionisé positivement à une grande distance de la surface est donnée par :

$$P^+ = \exp\left(\frac{-2\Delta(z_c)}{\gamma \cdot v_{\perp}}\right) \quad \text{équation 2-4}$$

avec z_c la distance à laquelle le niveau atomique croise le niveau de Fermi : $E_a(z_c) - E_f = 0$ et v_{\perp} la composante perpendiculaire de la vitesse de l'atome par rapport à la surface. Ce dernier paramètre tient compte du temps passé par l'atome pulvérisé dans la zone d'interaction. Lorsque le niveau atomique ne croise pas le niveau de Fermi, aucun transfert électronique n'est possible et la probabilité d'ionisation est proche de 1.

Finalement, la probabilité d'ionisation positive varie comme suit :

$$P^+ = k \cdot \exp\left(-\frac{I - \Phi}{c \cdot v_{\perp}}\right) \text{ quand } I > \Phi \text{ et } P^+ = 1 \text{ quand } I \leq \Phi \quad \text{équation 2-5}$$

De la même manière, la probabilité d'ionisation négative s'écrit comme suit :

$$P^- = k \cdot \exp\left(-\frac{\Phi - A}{c \cdot v_{\perp}}\right) \text{ quand } A < \Phi \text{ et } P^- = 1 \text{ quand } A \geq \Phi \quad \text{équation 2-6}$$

où k est une constante et c est un paramètre dépendant de l'échantillon étudié.

Remarquons qu'en pratique, la probabilité d'ionisation positive (ou négative) ne commence pas à décroître dès que la fonction de travail est inférieure au potentiel d'ionisation (ou l'affinité électronique), mais seulement quand la distance à laquelle les niveaux se croisent est suffisamment petite pour que l'élargissement du niveau atomique soit appréciable.

La théorie de l'effet tunnel a été confortée par de nombreux résultats expérimentaux. Elle est par conséquent la plus utilisée en SIMS pour interpréter les résultats obtenus sur des échantillons métalliques.

Pour les semi-conducteurs, la théorie est compliquée par la présence d'une bande d'énergie interdite. Dans ce cas, le niveau de Fermi peut être remplacé par la limite énergétique inférieure de cette bande [9].

2.1.4.2 Emission d'ions secondaires dans les composés chimiques

Les métaux recouverts d'éléments tels l'oxygène ou l'azote voient leurs rendements ioniques positifs et négatifs décupler. Même si la fonction de travail du métal est modifiée, aucun lien n'a pu être établi entre cette variation et les dépôts d'oxygènes ou d'azote. Le modèle de l'effet tunnel n'est pas cohérent avec la nature localisée des liaisons dans les oxydes et les nitrures [9].

Martin et al. proposèrent un modèle selon lequel les bandes d'énergie interdite des oxydes entraverait la neutralisation par effet tunnel des ions quittant la surface. Le SiO_2 présente une bande d'énergie interdite de 9 eV située 10,2 eV sous le niveau du vide. Le potentiel d'ionisation du Si étant de 8,1 eV, aucun transfert électronique n'est possible entre le solide et l'ion quittant la surface. La probabilité d'ionisation est donc proche 1.

Yu et al. démontrèrent que le phénomène ne nécessite pas l'existence d'une large bande interdite en étudiant le SiO_x ($x < 2$). La bande d'énergie interdite de ces oxydes est minime mais les rendements ioniques positifs n'en sont pas altérés.

L'idée que l'ionisation dans les composés chimiques est due aux ruptures de liaisons ioniques fût introduite par *Slodzian. Williams* étendit ensuite le modèle aux oxydes, pour lesquels les liaisons ne sont que partiellement ioniques. *Yu et al.* formulèrent finalement un modèle plus général et quantitatif.

Le modèle de ruptures de liaisons

Considérons le système chimique MX . Durant la pulvérisation de M , l'élément X d'affinité électronique A reste en surface. Ce dernier peut capturer l'électron laissé derrière M^+ durant le temps de pulvérisation (10^{-13} s) suivant le diagramme d'énergie présenté page suivante (figure 2 – 10) [9].

Le transfert de charge peut se produire à la distance R_c de la surface avec une probabilité dépendant la vitesse de la particule en ce point. Le calcul de cette probabilité d'ionisation est fastidieuse mais il est cependant possible de simplifier les hypothèses du modèle afin d'approcher la solution.

Considérons l'énergie potentielle du système covalent $M^0 + X^0$ comme étant indépendante de la distance R . Celle du système ionique $M^+ + X^-$ s'est elle accrue de $I - A$, avec I le potentiel d'ionisation et A l'affinité électronique.

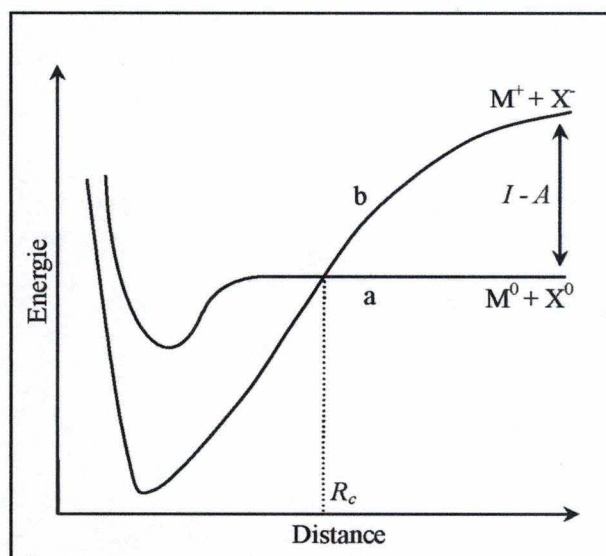


Figure 2 - 10: Diagramme d'énergie comparant la courbe d'énergie covalente (a) et la courbe d'énergie potentielle ionique (b).

A la distance R_c de la surface, le potentiel coulombien est égal à $I - A$. R_c peut donc s'écrire :

$$R_c = \frac{e^2}{I - A} \quad \text{équation 2-7}$$

et la vitesse de la particule pulvérisée de masse M en ce point s'écrit :

$$v(R_c) = \sqrt{\frac{2(E_1 + I - A)}{M}} \quad \text{équation 2-8}$$

Lorsque E_1 tend vers 0, P^+ converge vers une valeur constante correspondant à :

$$v(R_c) \approx \sqrt{\frac{2(I - A)}{M}} \quad \text{équation 2-9}$$

A haute énergie, P^+ tend vers une dépendance exponentielle en $E_1^{-1/2} (v^{-1})$ avec $v \approx \sqrt{\frac{2E_1}{M}}$.

Pour des énergies moyennes (quelques dizaines d'eV), le modèle de rupture de liaisons prédit une décroissance linéaire de la probabilité d'ionisation avec la masse de la particule pulvérisée. De plus, P^+ devrait décroître rapidement avec le potentiel d'ionisation.

Ces conclusions ont été vérifiées pour 11 éléments du tableau périodique par Yu [9].

2.1.5. L'effet de matrice

Outre son excellente sensibilité et sa résolution en masse inégalable, la technique *SIMS* souffre d'une grosse lacune qui rend les résultats obtenus difficiles voire impossibles à interpréter. Ce phénomène a été introduit dans les paragraphes précédents; il est dû à la complexité des mécanismes d'ionisation et porte le nom d'**effet de matrice**.

Comme nous l'avons discuté précédemment, les rendements ioniques dépendent fortement de l'état chimique de la surface bombardée et de la nature des ions primaires. Chaque matrice étudiée, métallique ou non, présente des propriétés de surface différentes qui influent sur les signaux obtenus. La figure 2 – 11 illustre cet effet de matrice:

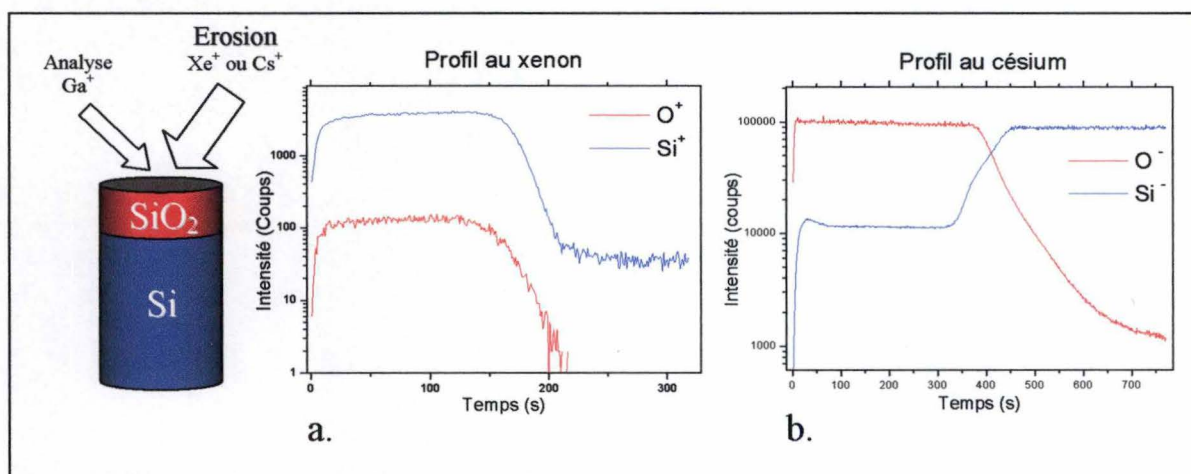


Figure 2 - 10 : L'effet de matrice. Profil a. en positif avec érosion au Xe et b. en négatif avec érosion au césium.

Les paramètres d'analyse et d'érosion sont identiques pour les deux profils (énergie, zone d'analyse) et la concentration en silicium dans le substrat est 2,3 fois supérieure de celle de la couche d'oxyde ($5,0 \times 10^{22}$ at/cm³ et $2,2 \times 10^{22}$ at/cm³).

Dans le profil *a* réalisé au xénon, le signal de Si⁺ est 100 fois plus élevé dans l'oxyde que dans le substrat. Le signal d'O⁺ y est 30 fois moins intense que celui de Si⁺. Ce profil indique donc que l'ionisation positive du silicium est environ 200 fois plus probable dans une matrice oxydée que dans une matrice de silicium pur. De même, cette probabilité est 30 fois moins élevée pour l'oxygène que pour silicium dans ce type de matrice.

Pour le profil *b* réalisé au césium, les tendances s'inversent mais les rapports d'intensités restent très différents de ceux des concentrations.

Les résultats obtenus par *ToF-SIMS* sont donc très difficiles voire impossibles à interpréter et à quantifier. Les utilisateurs se tournent alors vers des techniques plus quantitatives telle la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (ou *XPS*) pour compléter leurs mesures.

2.2 Le spectromètre à temps de vol - ToF

2.2.1. Principe

La spectrométrie de masse à temps de vol est basée sur un principe physique très simple : des particules chargées de masses différentes mais de même énergie se déplacent à des vitesses différentes.

Les ions secondaires sont donc produits par le faisceau ionique primaire et sont extraits de la surface par la *tension d'extraction* qui leur confère une énergie E_0 commune suivant la relation :

$$E_0 = q.V_{ext} \quad \text{équation 2-10}$$

Les ions secondaires traversent alors le détecteur à une vitesse inversement proportionnelle à la racine carrée de leur masse et arrivent au détecteur successivement, du plus léger au plus lourd. Ce cycle peut recommencer dès que l'ion secondaire le plus lourd est détecté.

Pour s'en rendre compte, il suffit d'écrire la formule de l'énergie cinétique d'une particule en mouvement :

$$E_0 = \frac{m.v^2}{2} \quad \text{qui devient avec } v = \frac{x}{t}, \quad E_0 = \frac{m.x^2}{2.t^2} \quad \text{équation 2-11}$$

$$\text{et finalement : } t = \left[x \cdot \sqrt{\frac{1}{2.E_0}} \right] \cdot \sqrt{m} \quad \text{équation 2-12}$$

Avec E : l'énergie cinétique, m : la masse, v : la vitesse, x : la distance parcourue et t : le temps de vol de la particule.

Le temps de vol d'une particule dans l'analyseur est donc proportionnel à la racine carrée de sa masse. Le schéma 2 – 11 ci-dessous résume le trajet des ions depuis leur émission jusqu'à leur détection.

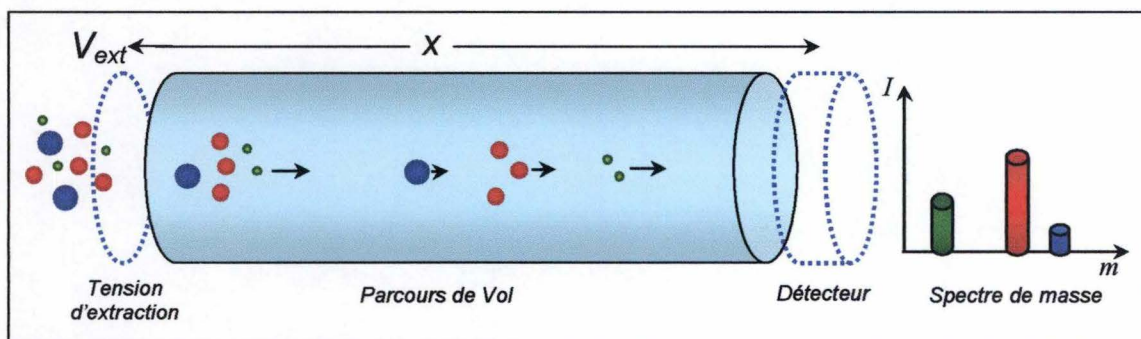


Figure 2 - 11: Principe de l'analyseur à temps de vol.

2.2.2 La détection des ions

Dans la plupart des cas, le spectromètre à temps de vol est couplé à un détecteur bidimensionnel multicanaux ou *channel plate*. Capables de réagir en moins d'une nanoseconde, ces détecteurs sont très sensibles et présentent une aire de détection large et plane permettant la détection simultanée de plusieurs ions. Ces derniers sont alors convertis en électrons qui sont à leur tour convertis en photons par un scintillateur. Finalement, un photomultiplicateur reçoit l'information à l'extérieur de la machine et à pression atmosphérique.

2.3 Conclusion

Nous avons à présent décrit qualitativement les principes et processus physiques impliqués dans le fonctionnement d'un spectromètre de masse des ions secondaires à temps de vol. Comme nous le verrons ultérieurement, la maîtrise des paramètres influençant les rendements de pulvérisation est cruciale lors de l'interprétation des résultats expérimentaux. Le chapitre suivant concernera plus particulièrement le *ToF-SIMS IV* du laboratoire *LISE* de Namur. Les performances de la machine et les modes d'analyse y seront décrits.

Références du chapitre 2

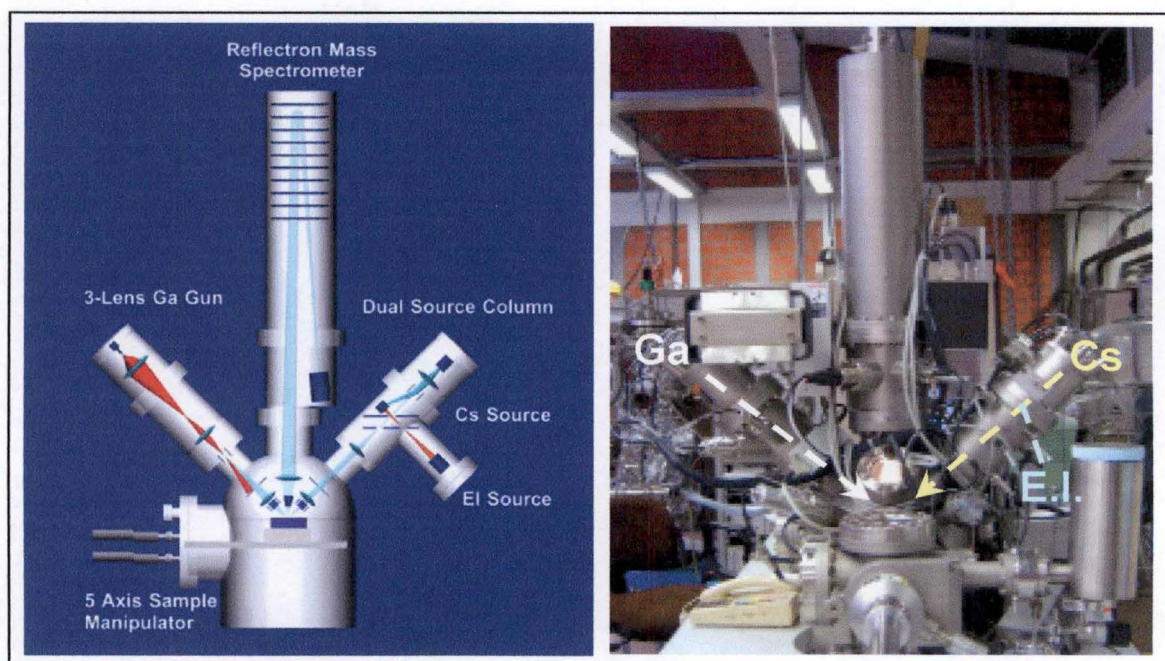
1. *P. Sigmund* in *Sputtering by particle bombardment I*, R. Behrish Editor. 1981, Springer: Berlin p. **9**.
2. *R. Behrish and K. Wittmaack* in *Sputtering by particle bombardment I*, R. Behrish Editor. 1991, Springer: Berlin p. **1**.
3. *P. Sigmund*, Phys. Rev., 1969. Vol. **184**: p. 383.
4. *H.N. Andersen* in *Sputtering by particle bombardment I*, R. Behrish Editor. 1981, Springer: Berlin p. **73**.
5. *H.M. Urbassek* in *ToF-SIMS*, John C. Vickerman and D. Briggs Editors. 2001, IMPublications p. **139**.
6. *W. Eckstein*, Nucl. Inst. and Methods, 1985. Vol. **B7**: p. 272.
7. *W. O. Hofer* in *Sputtering by particle bombardment III*, R. Behrish Editor. 1991, Springer: Berlin p. **16**.
8. *H. A. Storms*, Anal. Chem., 1977. Vol. **49**: p. 2023.
9. *Ming L. Yu* in *Sputtering by particle bombardment III*, R. Behrish and K. Wittmaack Editors. 1991, Springer: Berlin p. **91**.
10. *Ming L. Yu*, Phys. Rev. Let., 1983. Vol. **50**(2): p. 127.
11. *Ming L. Yu*, Phys. Rev. B, 1984. Vol. **29**(4): p. 2311.
12. *Ming L. Yu*, Phys. Rev. Let., 1978. Vol. **40**: p. 574.

Chapitre 3 : Caractéristiques générales du *ToF-Sims IV* et modes d'analyse

Si les principes généraux décrits au chapitre 2 restent applicables à la plupart des systèmes utilisés, les caractéristiques de chaque machine sont différentes et sont adaptées aux besoins des utilisateurs. Ainsi, certains *ToF-SIMS* sont développés pour l'analyse de surface alors que d'autres sont optimisés pour le profilage en profondeur. Dans ce paragraphe, nous décrivons la machine utilisée pour ce travail : Le *ToF-SIMS IV* du *Laboratoire Interdisciplinaire de Spectroscopie Electronique* de Namur, développé et assemblé par *Ion-Tof* [1].

3.1 Géométrie et schéma global

Voici une coupe verticale du *ToF-SIMS IV* (figure 3 – 1). Les deux canons ioniques sont positionnés à 45° de part et d'autre de l'analyseur à temps de vol. Celui de gauche est destiné à l'analyse et celui de droite à l'érosion de la cible. Le porte-échantillons est positionné exactement au croisement virtuel des axes de chacun des trois éléments précités. La pression dans la chambre d'analyse est de l'ordre de 10^{-10} torr.



Figures 3 – 1a et 3 – 1b: Le *ToF-SIMS IV* du *LISE*

3.2 Canon d'analyse

Constitué de cations de gallium, le faisceau d'analyse doit être énergétique, pulsé et focalisé afin d'engendrer d'une part, un bon rendement de pulvérisation et d'autre part, de bonnes résolutions en masse et spatiale. Comme l'illustre la figure 3 – 2, quatre étapes transforment le faisceau continu de Ga^+ généré par la source de métal liquide en pulses focalisés d'une durée inférieure à une nanoseconde.

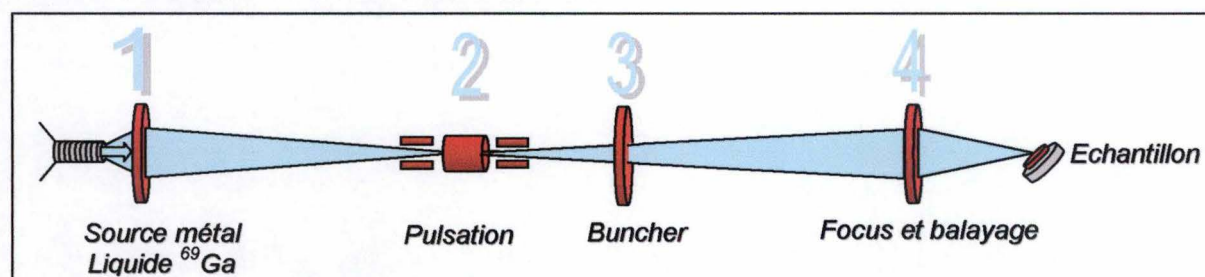


Figure 3 - 2 : Schéma du faisceau d'analyse

1. Génération des ions :

Le 69 gallium enrichi est contenu à l'état liquide dans un réservoir en tungstène de forme cylindrique et terminé par une pointe. Le réservoir est chauffé jusqu'à l'émission des ions (500 à 700 degrés) et une tension est appliquée afin de leur communiquer l'énergie souhaitée (0 à 25kV). Les ions se dirigent alors vers la première lentille électrostatique qui focalise le faisceau sur l'unité de pulsation.

2. Pulsation

Le système de pulsation est constitué de deux plaques de déflexions pulsées à 10 kHz, générant des pulses d'ions d'une durée de 20 à 100 ns toutes les 100 μs .

3. Compression

Le « buncher » est utilisé afin de comprimer le faisceau d'ions généré par le pulser. Il réduit sa durée à moins d'une nanoseconde afin d'améliorer la résolution en masse. Son principe consiste à accélérer les derniers ions du train afin qu'ils rattrapent les premiers et ce, par l'application d'un champ électrique uniforme.

4. Focalisation et balayage

Finalement, une lentille électrostatique focalise le faisceau et des plaques de déflexion le déplacent de point en point sur l'échantillon.

Le faisceau ainsi produit est énergétique (25 keV), pulsé (<800 ps) et balaye la surface de l'échantillon avec une résolution latérale inférieure à 1 μm . La résolution en masse attendue dans ces conditions est de $M/\Delta M=10000$.

3.3 Canon d'érosion

Il se compose de deux sources ioniques, d'un système de pulsation à 90° et de lentilles électrostatiques comparables à celles du canon d'analyse (figure 3 – 3). Le faisceau d'érosion œuvre à basse énergie pour garantir une bonne résolution en profondeur, ce qui diminue fortement les rendements de pulvérisation. Cette lacune est comblée en augmentant la dose d'ions incident et en utilisant des ions plus lourds (Cs, Xe).

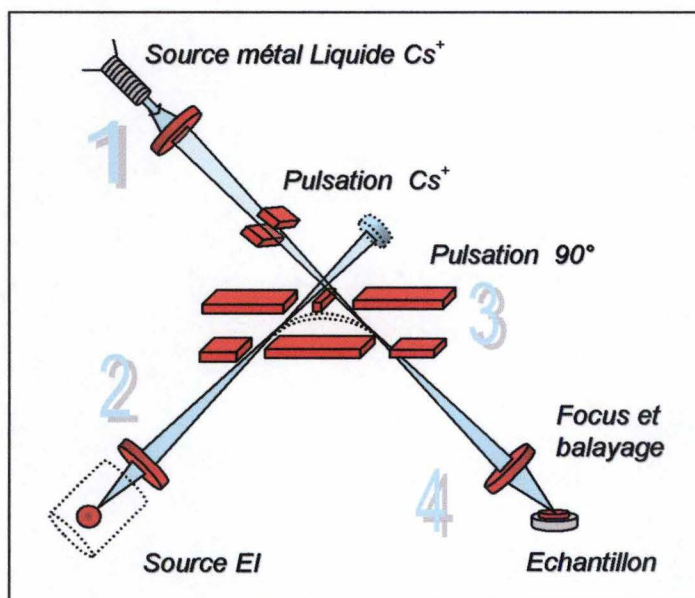


Figure 3 - 3 : Schéma des faisceaux d'érosion

1. Source métal liquide Cs⁺

Le faisceau de césium est généré par une source à ionisation thermique. Comme pour le faisceau d'analyse, les cations Cs⁺ sont accélérés et focalisés sur l'unité de pulsation par un champ électrique. Les trains ioniques sont engendrés par des plaques de déflections pulsées à 10kHz.

2. Source à impact électronique - EI

Les ions sont générés dans une chambre à ionisation dans laquelle le gaz choisi (Xe, Ar, SF₅, O₂) est maintenu à basse pression (10⁻⁵ torr). Un filament de tungstène est chauffé et émet les électrons nécessaires à l'ionisation du gaz. Les cations ainsi produits sont accélérés vers la lentille électrostatique et sont focalisés sur l'unité de pulsation.

3. Unité de pulsation à 90°

Elle est destinée à sélectionner le canon d'érosion désiré (EI ou Cs) et à produire les pulses ioniques. Lorsque aucune tension n'est appliquée sur les plaques de déflections, le faisceau de

césium n'est pas défléchi et érode la surface de l'échantillon. Le faisceau EI est alors dirigé vers une cage de faraday et n'atteint pas l'échantillon. Lorsqu'une tension appropriée est appliquée sur les plaques, le faisceau EI est défléchi à 90°, traverse l'optique de focalisation et érode la surface de l'échantillon. Le faisceau de césium est alors dévié et n'atteint plus la cible.

L'unité de pulsation est généralement utilisée en « mode statique » pour l'un ou l'autre faisceau exclusivement, mais nous verrons ultérieurement qu'il est possible d'adapter l'électronique afin de mélanger deux faisceaux d'érosion (Voir mode Cs/Xe: chap. 5).

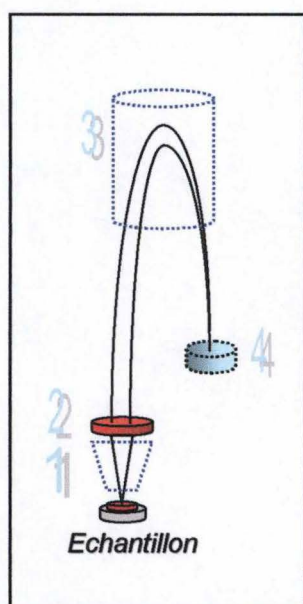
4. Focalisation et balayage

Le système de focalisation et de balayage est semblable à celui du canon d'analyse. Seul un filtre de Wien est ajouté afin sélectionner les ions. Il est également important de remarquer que les deux faisceaux d'érosion traversent la même optique de focalisation et de balayage, ce qui leur confère la même zone d'analyse pour des énergies et des masses identiques (Voir mode Cs/Xe chapitre 5).

Les faisceaux de sputtering, focalisés et pulsés, entrent en action lorsque le faisceau d'analyse est éteint et que les ions volent dans le spectromètre de masse à temps de vol. La résolution en profondeur est de l'ordre du nanomètre.

3.4 Analyseur à temps de vol

Le principe de l'analyseur à temps de vol a été décrit au paragraphe 2.2. Le spectromètre du *ToF-SIMS IV* est illustré à la figure 3 - 4.



1. L'extracteur

La tension d'extraction est pulsée et peut être positive ou négative ($\pm 2000\text{V}$). Elle est appliquée à la base du spectromètre et confère aux ions secondaires une même énergie cinétique de 2000 eV.

2. La lentille électrostatique

Elle focalise le faisceau d'ions secondaires sur le détecteur.

3. Le réflectron

Le miroir électrostatique est créé par un champ électrique uniforme. Son but est d'améliorer la résolution en masse focalisant le faisceau d'ions secondaires en énergie. En d'autres mots, il permet aux ions plus énergétiques d'arriver au même moment que les moins

Figure 3 - 4: L'analyseur à temps de vol

énergétiques sur le détecteur en les faisant parcourir une distance plus grande. L'entrée du miroir est constituée d'une grille à haute transmission placée à une tension V_1 . Une seconde électrode est placée au sommet de l'analyseur avec un potentiel V_2 . Notons que ce champ électrique joue également le rôle de filtre passe haut en réfléchissant les ions secondaires ayant une énergie inférieure à eV_1 .

4. *La post-accélération et le détecteur*

Avant d'entrer dans le détecteur, les ions sont accélérés afin d'améliorer le taux de conversion en électrons par le *channel plate*. Les électrons sont à leur tour convertis en photons par un scintillateur et le photomultiplicateur reçoit finalement l'information à l'extérieur de la machine et à pression atmosphérique.

3.5 Modes d'analyse et performances

Les paragraphes suivants décrivent les trois principaux modes d'analyse *SIMS*. Les deux premiers modes sont non destructifs et consistent à caractériser la surface d'un échantillon par spectrométrie ou par imagerie. Le troisième requiert l'utilisation du canon d'érosion et caractérise le volume de l'échantillon en le profilant en profondeur.

3.5.1 Analyse de surfaces ou *SIMS* statique

Dans son mode le plus simple, le *ToF-SIMS* est utilisé pour l'analyse de surfaces à haute résolution. La dose d'ions primaires est alors inférieure à 10^{12} ions/cm² et le canon d'érosion est éteint. Le cycle se déroule comme suit (figure 3 – 5):

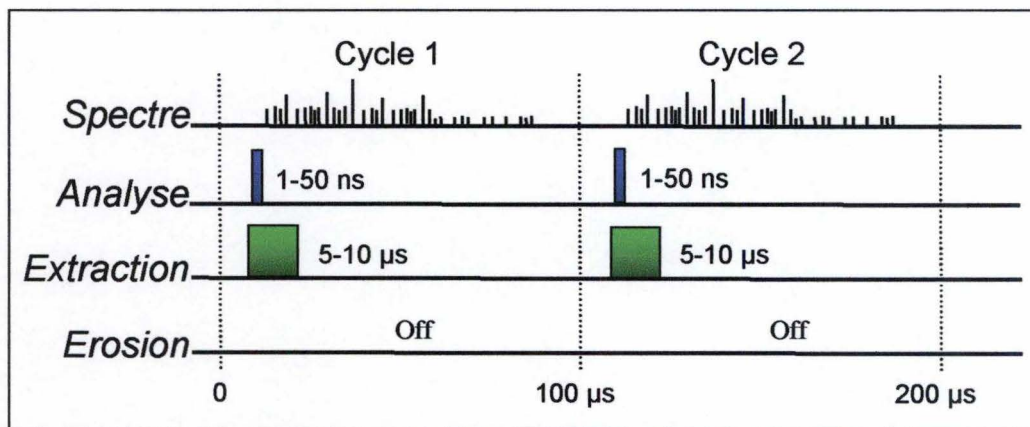


Figure 3 - 5: Cycle d'analyse statique.

Dans un premier temps, le pulse d'ions primaires heurte la surface et éjecte les particules secondaires, l'extracteur est polarisé à 2000 volts. Ces ions secondaires sont accélérés à 2000 eV et sont comptés par l'analyseur à temps de vol. La durée du cycle définit le temps de vol de l'ion le plus lourd détecté.

Le faisceau est alors défléchi et le cycle est répété pour le point suivant de l'échantillon (figure 3 – 6).

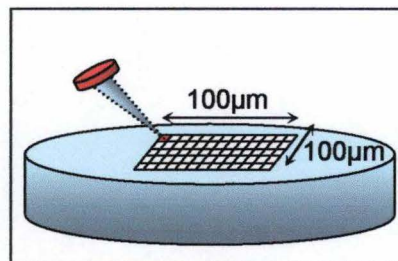


Figure 3 - 6: La zone d'analyse de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ est quadrillée en 128×128 points d'analyse. Pour un cycle de $100 \mu\text{s}$, le spectre total comporte donc $1,6 \times 10^4$ points réalisés en 1,6 seconde.

Finalement, l'intensité des signaux est sommée sur tous les points et le spectre de masse de la zone étudiée est établi. Les figures 3 – 7 et 3 – 8 sont des exemples de spectres positif et négatif obtenus par bombardement de Ga^+ sur un échantillon de silicium :

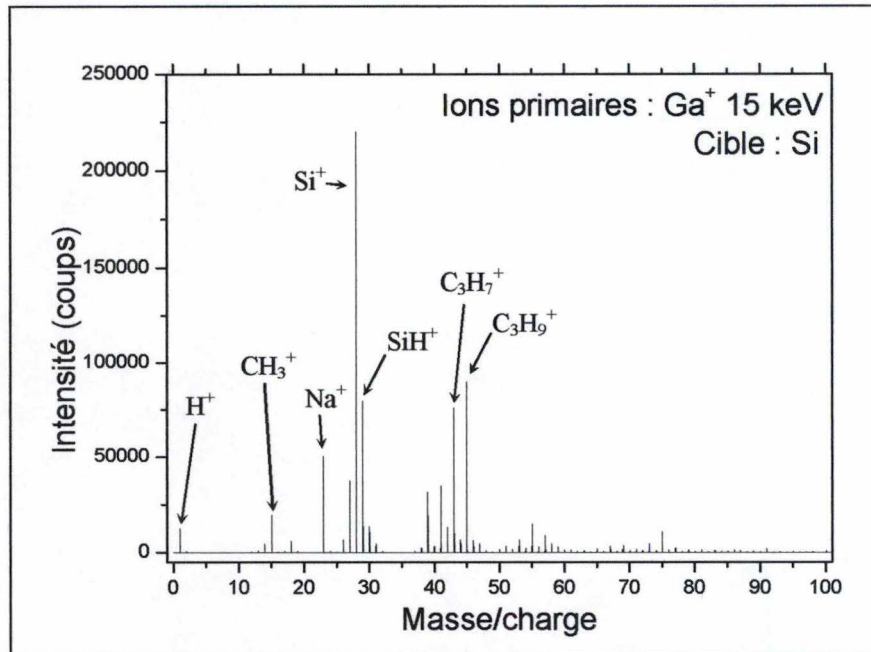


Figure 3 - 7: Spectre positif d'un échantillon de silicium réalisé au Ga^+ 15keV : Le pic de Si^+ est le plus intense mais les signaux des contaminants organiques sont prédominants (CH_3^+ , C_3H_7^+ , Na^+ , etc.).

La probabilité d'ionisation positive de l'ion Na^+ est très grande comparativement à celle du silicium. L'intensité de ce pic est donc démesurée par rapport à la concentration réelle de sodium en surface de l'échantillon. Inversement, celle de l'oxygène (O^+) est beaucoup plus petite (voire nulle), ce qui explique l'absence de pic à la masse 16.

Les ions moléculaires du type CH_3^+ , C_3H_7^+ ou encore C_3H_9^+ sont issus de contaminants organiques détruits lors du bombardements ionique primaire. Ceux-ci proviennent de diverses contaminations (boîtes en plastique, gants, atmosphère, etc.) et sont très complexes à étudier [2].

La physionomie du spectre négatif est totalement différente (figure 3 – 8 page suivante). Le signal du silicium est très faible et les signaux H^- et O^- sont les plus intenses. Ces derniers pics sont respectivement issus de la contamination organique (dont H_2O) et de l'oxydation du silicium en surface. Cette dernière s'exprime également par la présence des pics de SiO_2^- et SiO_3^- .

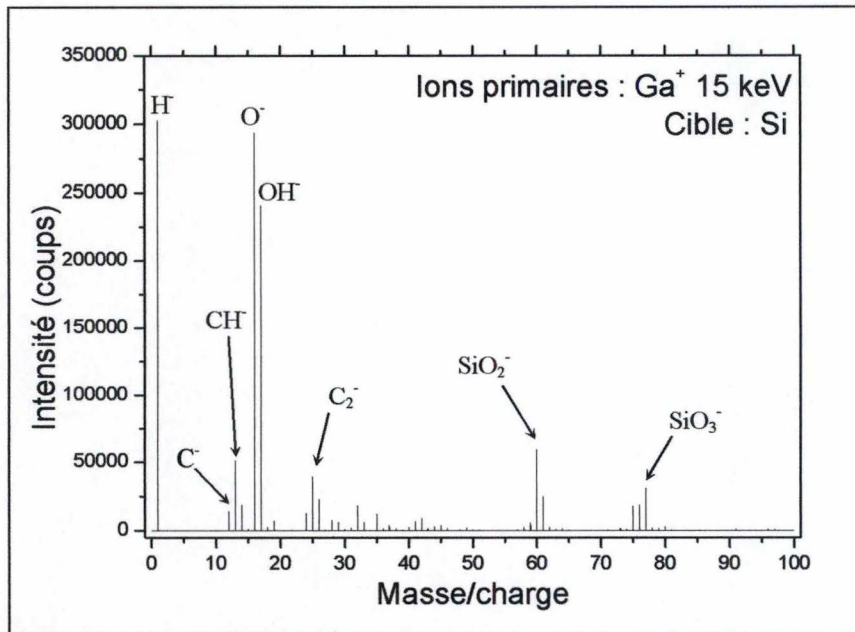
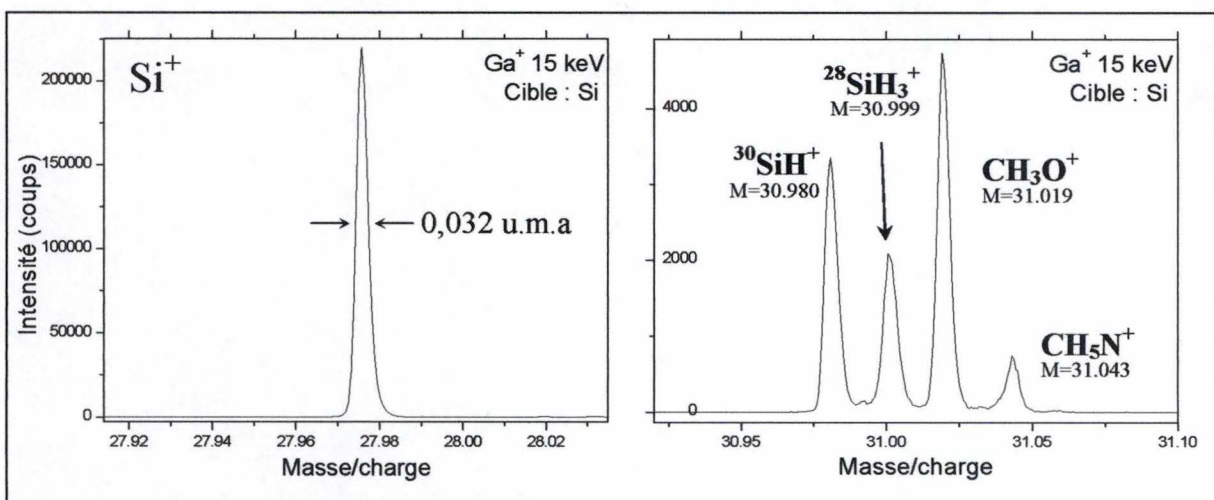


Figure 3 – 8: Spectre négatif d'un échantillon de silicium réalisé au $\text{Ga}^+ 15\text{keV}$: Les pics d' H^- et de O^- sont les plus intenses et le signal de silicium est nul. Des pics de SiO_2^- et SiO_3^- indiquent que le silicium est oxydé en surface.

Remarquons encore que les spectres présentés ci-dessus sont limités au rapport masse sur charge de 100 alors les ions les plus lourds ont été mesurés à une masse de 900 u.m.a. (cycle de 100 μs).

Ces spectres présentent une résolution en masse de $M/\Delta M=8800$ (avec ΔM la hauteur à mi-hauteur du pic à la masse M , voir figures 3 – 9).



Figures 3 – 9a et 3 – 9b: Mesure de la résolution en masse sur le pic de Si^+ . A gauche, la largeur à mi-hauteur du pic est de 0,032 u.m.a. A droite, la résolution en masse permet de différencier 4 cations ayant une masse voisine de 31 u.m.a.

3.5.2 Imagerie de surfaces

Le principe de l'imagerie est comparable à celui de l'analyse de surface. Les signaux à imager sont sélectionnés préalablement sur le spectre de masse et les intensités ne sont pas sommées dans un spectre général mais sont affichées sous forme d'images. La figure 3 – 10 présente 6 images d'un cratère de $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ réalisé avec du xénon à 1 keV sur un échantillon de silicium. La zone d'analyse est de $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ et l'énergie des ions de gallium est de 15 keV.

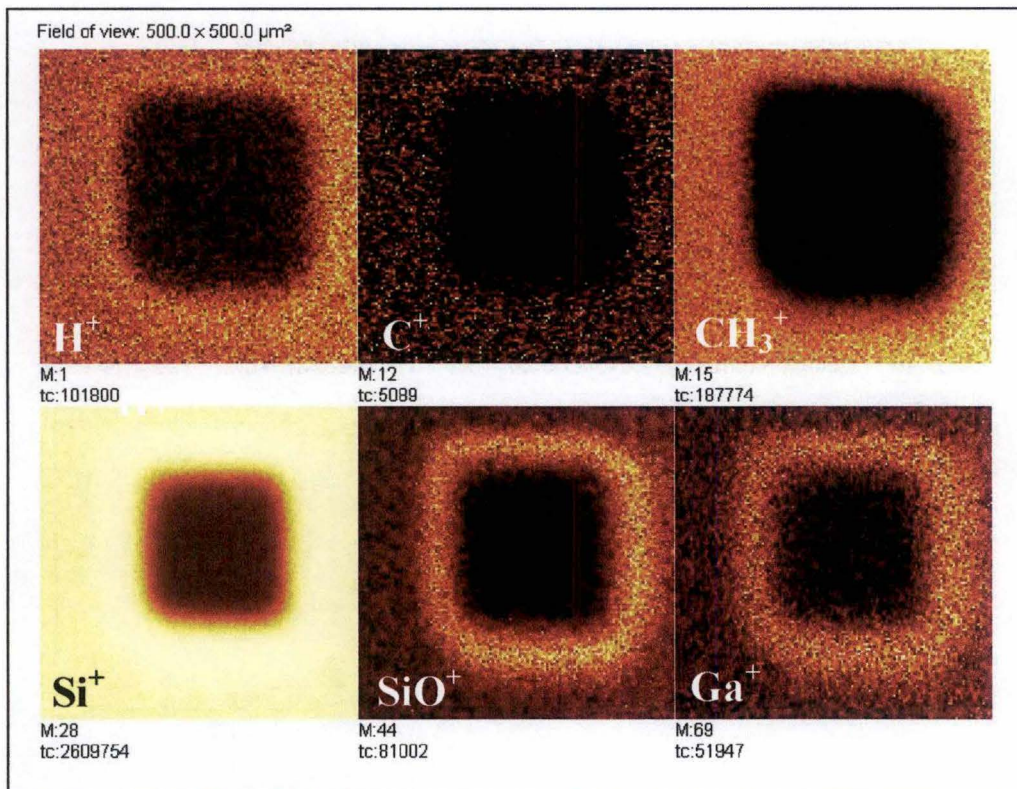


Figure 3 - 10: Images d'un cratère $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ réalisé au xénon 1 keV. Le faisceau de gallium analyse une zone de $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ à une énergie de 15 keV.

Les signaux de C^+ et CH_3^+ sont nuls à l'intérieur du cratère, ce qui s'explique par la pulvérisation de la couche de contamination organique à cet endroit par le faisceau de xénon. Les quelques coups résiduels d' H^+ dans le cratère sont probablement dus à l'implantation d'une partie des contaminants durant la pulvérisation et l'absorption d' H_2O . Cet effet est communément appelé « *mixing* » et s'accroît pour les faisceaux de hautes énergies.

Les signaux de silicium et de gallium sont très influencés par l'effet de matrice. A l'extérieur du cratère, la couche d'oxygène est favorable à l'ionisation positive et les signaux sont très intenses. Cet effet s'accroît encore sur les bords du cratère où la couche de contamination a

été pulvérisée mais où il reste une partie de la couche d'oxyde. L'image de SiO^+ confirme cette dernière hypothèse.

Pour ce type d'analyses, le faisceau est optimisé dans le but d'augmenter la résolution spatiale et ce, aux dépens de la résolution en masse. Une précision latérale de 200 nanomètres correspond ainsi à une résolution en masse nominale.

3.5.3 Profilage en profondeur

A l'origine, la technique *ToF-SIMS* était considérée comme idéale pour l'analyse de surface mais pas pour le profilage en profondeur. Un faisceau unique pulsé émettant un courant environ 100000 fois plus faible qu'un faisceau continu était utilisé alternativement pour l'analyse et l'érosion. Avec un tel courant, le profilage d'une seule monocouche requérait entre 2 et 20 minutes d'acquisition. Cette limitation, due à la nécessité de pulser le faisceau primaire, a été contournée par l'introduction d'un second canon d'ions, entièrement indépendant du premier (voir §3.3 *Canon d'érosion*) [3].

Le faisceau d'analyse de haute énergie est alors combiné avec un faisceau de basse énergie pour l'érosion. Cette approche duale, qui offre une flexibilité idéale pour l'optimisation des paramètres d'analyse et d'érosion, est très utilisée pour le profilage de nanocouches et pour l'étude d'interfaces.

La figure 3 – 11 décrit les différentes étapes du cycle d'acquisition :

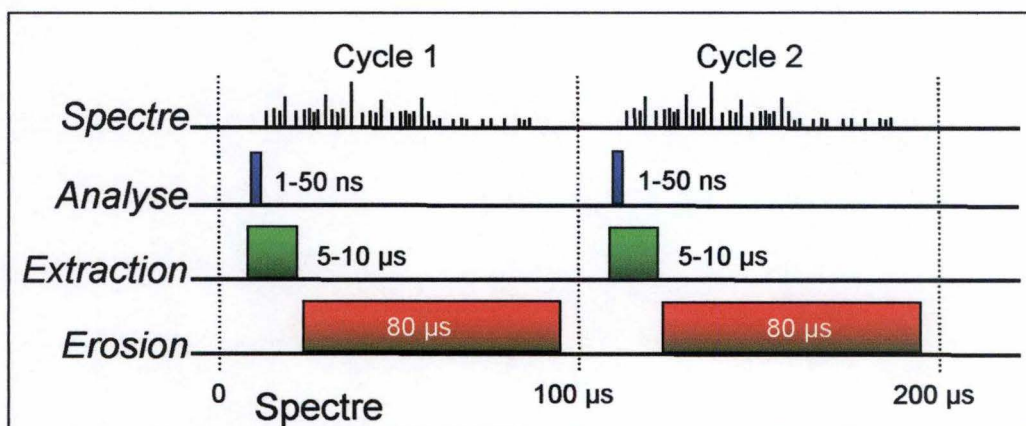


Figure 3 - 11: Cycle du profilage en profondeur.

La première partie de la séquence est identique à celle de l'analyse de surface décrite précédemment. Dans la seconde partie du cycle, le champ d'extraction est stoppé et le

faisceau d'érosion est envoyé sur l'échantillon. La nature et l'énergie des ions de ce second faisceau sont choisies en fonction du profil à réaliser.

La figure 3 – 12 représente le profil en profondeur au césium d'une multicouche d'oxyde d'hafnium et d'oxyde d'aluminium sur un substrat de silicium.

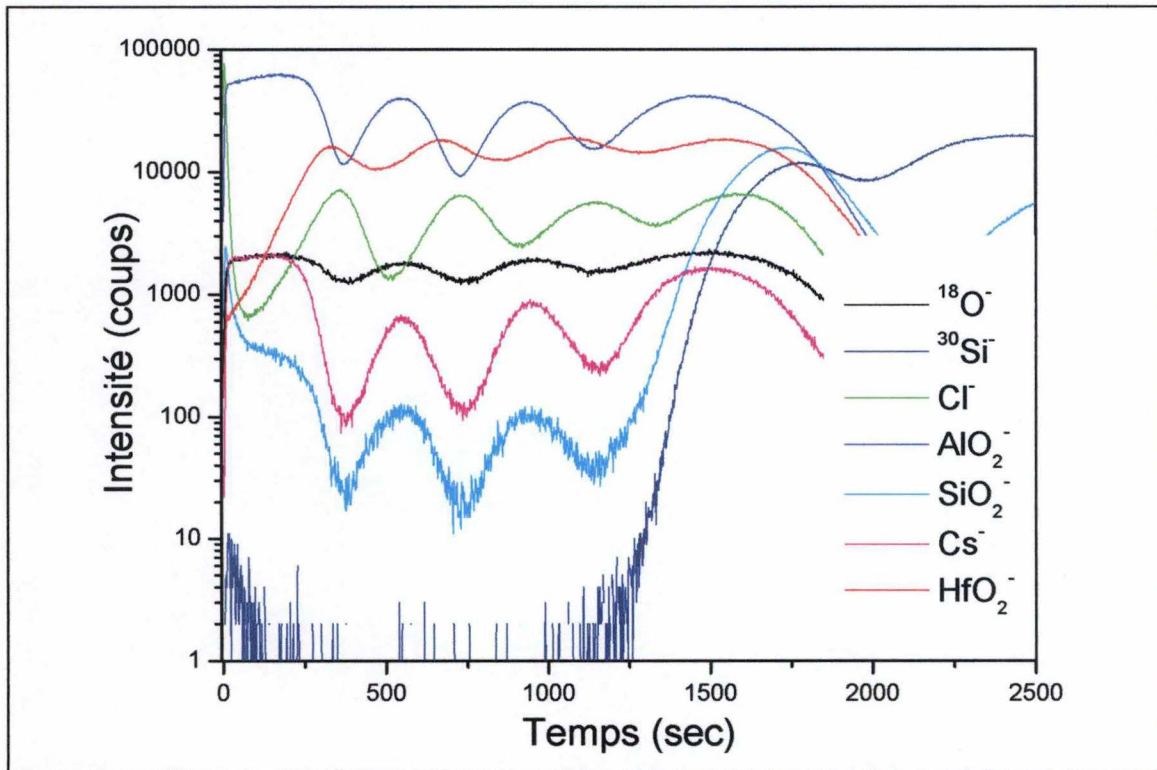


Figure 3 – 12: Profil en profondeur au césium d'une multicouche $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sur silicium.

Le profil commence par une couche d'oxyde d'aluminium et se termine, après un nombre total de 8 couches (4 d' Al_2O_3 et 4 d' HfO_2), par une couche d'oxyde d'hafnium. La présence de chlore dans la couche d' HfO_2^- provient de la technique de dépôt de l'hafnium, nécessitant l'utilisation d'un précurseur (HfCl_4). Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, l'effet de matrice rend l'interprétation de ce type de profil très difficile. Ainsi, le signal de Cs^- oscille alors que le courant de césium est constant. Cet effet est dû aux variations de densité d'une couche à l'autre, nous y reviendrons ultérieurement.

Comme nous verrons au chapitre 4, il est également possible de mélanger deux faisceaux d'érosion et de profiler l'échantillon avec deux types d'ions lors d'applications particulières.

3.5.4 Compensation de charge

Lors du bombardement d'un **échantillon isolant** par les ions positifs primaires, la charge accumulée en surface n'est pas redistribuée et le potentiel de la cible varie. Un système de compensation y remédie en bombardant l'échantillon avec des électrons de faible énergie. Le faisceau électronique est généré par un filament et n'est effectif que durant le temps de vol des ions secondaires, i.e. lorsque l'extracteur est éteint.

3.5 Conclusion

La technique *SIMS* à temps de vol couplée à un second canon destiné au profilage en profondeur permet l'étude de couches ultra-minces avec une très bonne résolution en masse et en profondeur. Malheureusement, l'effet de matrice est omniprésent et rend l'interprétation des résultats fastidieuse.

Le chapitre suivant introduira les clusters MCs^+ et le co-sputtering césium/xénon. Ces clusters sont moins sensibles à l'effet de matrice que leurs homologues M^+ et constituent un grand espoir pour l'analyse quantitative en *ToF-SIMS*. Le co-sputtering *Cs/Xe* est dédié à l'étude de ces clusters.

Références du chapitre 3

1. ION-TOF, <http://www.ion-tof.com/>
2. *D. Briggs* in *ToF-SIMS*, John C. Vickerman and D. Briggs Editors. 2001, IMPublications p. 497.
3. *Niehuis, E. and T. Grehl* in *Proceedings of the 12th conference on secondary ion mass spectrometry*, A. Benninghoven, P. Bertrand, and H.-N. Migeon Editors. 2000, Elsevier: Amsterdam p. 49.

Chapitre 4: La solution MCs_n^+

L'utilité des cations MCs^+

fût démontrée à la fin des années 80 par *Gao* et *Ray* [1, 2]. Ils montrèrent que ces signaux, détectés sous bombardement de césium, sont beaucoup moins sensibles à l'effet de matrice que leurs homologues M^+ . Cependant, la complexité des mécanismes de formation de ces ions moléculaires empêche le développement d'une méthode efficace d'analyse quantitative et nécessite le développement de nouvelles techniques expérimentales dédiées à leur étude. Les hypothèses abordées dans ce chapitre concernent essentiellement les échantillons métalliques et semi-conducteurs.

4.1 Mécanismes de formation

La formation d'un cation MCs_n^+ peut être scindée en deux parties [3]:

1. L'implantation des ions primaires Cs^+ dans l'échantillon,
2. La formation du cation lors de la pulvérisation d'un ou deux de ces mêmes ions Cs^+ et d'un atome de la cible M .

La probabilité de recombinaison entre un atome de la cible et un ion Cs^+ rétrodiffusé est négligeable étant donnée la très faible valeur du coefficient de rétrodiffusion du césium dans des conditions normales d'analyse *SIMS*. La première condition est donc justifiée.

La formation des cations MCs_n^+ se produit selon deux possibilités :

- a. Lors de l'émission directe d'éléments M et Cs ou M et Cs_2 adjacents sous la forme d'un cluster MCs ou MCs_2 .
- b. Lors de la recombinaison au dessus de la surface d'éléments émis durant la pulvérisation.

La recombinaison d'éléments émis à des instants différents est très improbable car le temps écoulé entre deux bombardements successifs est infiniment plus grand que le temps de formation des cations.

4.1.1 Approche théorique

Etudions indépendamment les mécanismes élémentaires de formation des cations MCs^+ et MCs_2^+ en fonction **du modèle d'émission directe** et **du modèle de recombinaison** introduits ci-dessus [2].

Dans le premier cas, l'intensité de l'ion moléculaire MCs^+ est donnée par :

$$I(MCs^+) = Y_{MCs} \cdot P_{MCs^+}^+ \cdot I_p \quad \text{équation 4-1}$$

où I_p représente l'intensité de l'ion primaire Cs^+ , Y_{MCs} et P_{MCs}^+ représentent le coefficient de pulvérisation et la probabilité d'ionisation du cluster MCs .

Y_{MCs} peut encore s'écrire :

$$Y_{MCs} = k_{MCs} \cdot \frac{(Y_{Cs} \cdot C_M + Y_M \cdot C_{Cs})}{2} \quad \text{équation 4-2}$$

où Y_{Cs} et Y_M représentent les coefficients partiels de pulvérisation du césium et de l'élément M , C_{Cs} et C_M représentent leurs concentrations respectives et où k_{MCs} est le coefficient de co-éjection de MCs .

En première approximation, remplaçons les coefficients partiels de pulvérisation Y_{Cs} et Y_M respectivement par $C_{Cs} \cdot Y_{total}$ et $C_M \cdot Y_{total}$, nous obtenons pour **le modèle d'émission directe** :

$$I(MCs^+) = P_{MCs}^+ \cdot k_{MCs} \cdot Y_{total} \cdot C_{Cs} \cdot C_M \cdot I_p \quad \text{équation 4-3}$$

Le modèle de recombinaison, assumant que le procédé de formation principal est

$Cs^+ + M \rightarrow MCs^+$, nous conduit à l'expression suivante pour l'intensité du cation MCs^+ :

$$I(MCs^+) = P_{Cs}^+ \cdot \gamma_{MCs^+} \cdot Y_{total}^2 \cdot C_{Cs} \cdot C_M \cdot I_p \quad \text{équation 4-4}$$

avec P_{Cs}^+ le potentiel d'ionisation du césium et γ_{MCs^+} l'efficacité de recombinaison, fonction de l'énergie, de la distribution angulaire des ions Cs^+ et des atomes M , et des affinités chimiques entre ces éléments.

L'intensité de l'ion Cs^+ est donnée par :

$$I(Cs^+) = P_{Cs}^+ \cdot Y_{total} \cdot C_{Cs} \cdot I_p \quad \text{équation 4-5}$$

La formation du cation MCs_2^+ est plus complexe étant donné les nombreux procédés possibles de formation. Parmi ceux-ci, nous retiendrons:

- $Cs_2^+ + M \rightarrow MCs_2^+$ équation 4-6
- $Cs^+ + MCs \rightarrow MCs_2^+$ équation 4-7
- $Cs^+ + Cs^+ + M^- \rightarrow MCs_2^+$ équation 4-8

4.1.2 Confirmation expérimentale

Différentes expériences ont permis d'isoler les procédés qui régissent la formation des cations MCs^+ et MCs_2^+ [2-4]. Basées sur l'étude des intensités de ces derniers en fonction du taux d'érosion, de la concentration en césium et des propriétés de l'élément M étudié, elles arborent les conclusions suivantes:

Les ions moléculaires MCs_n^+ sont principalement formés par recombinaisons :

- Pour MCs^+ , le procédé de formation principal est $Cs^+ + M \rightarrow MCs^+$,
- Pour MCs_2^+ et les éléments électropositifs, $Cs_2^+ + M \rightarrow MCs_2^+$ est dominant,
- Pour MCs_2^+ et les éléments électronégatifs, ce sont $Cs^+ + MCs \rightarrow MCs_2^+$ et $Cs^+ + Cs^+ + M^- \rightarrow MCs_2^+$ qui prédominent, augmentant le rendement des cations MCs_2^+ .

4.2 Clusters MCs_n^+ et concentration de césium en surface

Adsorbé en surface de l'échantillon ou implanté dans la cible durant l'érosion, le césium joue un rôle crucial dans la formation des cations MCs_n^+ . Dans ce paragraphe, nous verrons pourquoi l'alcalin influence doublement l'intensité des clusters.

4.2.1 Concentration de césium en surface

Comme nous l'avons vu au § 4.1.2, le nombre de cations MCs_n^+ dépend directement des concentrations de césium et de l'élément M en surface. La figure 4 – 1 page suivante représente l'intensité du signal MCs^+ en fonction de la concentration de césium en surface, dont la probabilité d'ionisation est égale à 1.

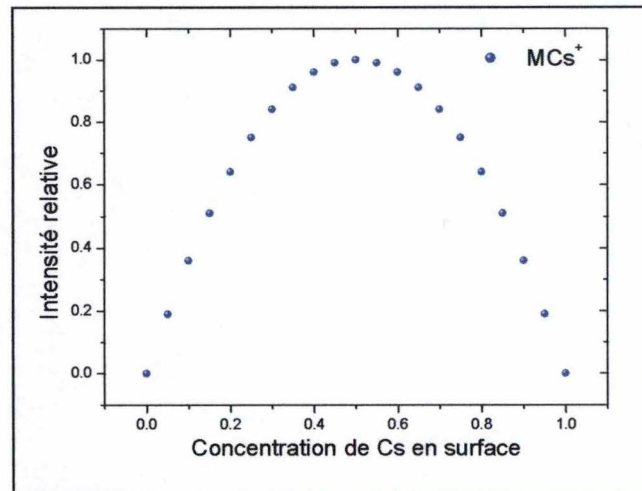


Figure 4-1 : Intensité du signal MCs^+ en fonction de la concentration de césium en surface. La probabilité d'ionisation du césium est de 1.

4.2.2 Césium et fonction de travail

L'influence du césium sur la fonction de travail fût observée pour la première fois en 1923 par *Kingdom* et *Langmuir* [5]. Ils découvrirent le phénomène en mesurant les courants électroniques émis par un filament chaud de tungstène et en observant une augmentation drastique de ceux-ci lors du recouvrement du filament par du césium évaporé. Le phénomène fût observé pour d'autres éléments déposés (Li, Th) et est aujourd'hui compris et utilisé pour des applications diverses. Il est dû à la diminution de la fonction de travail par les atomes adsorbés en surface du filament.

Considérons un métal pur; lorsqu'un atome de césium s'adsorbe en surface de l'échantillon, son électron $6s$ pénètre dans le métal et l'écrante. Le dipôle ainsi créé s'oppose au champ électrique induit par les électrons du métal et la fonction de travail diminue.

Comme l'illustre la figure 4 – 2 page suivante, cette décroissance est linéaire jusqu'à ce qu'environ une monocouche de césium soit déposée en surface et que les dipôles induits interfèrent [6]. Les atomes se dépolarisent alors les uns les autres et la fonction de travail se stabilise.

Lorsque la concentration de césium de surface est faible, nous approximerons que la fonction de travail varie linéairement avec la couverture en césium. Cette approximation se traduit comme suit :

$$\Phi = \Phi_0 - A.[Cs] \quad \text{équation 4-9}$$

Avec A une constante et Φ_0 la fonction de départ du métal.

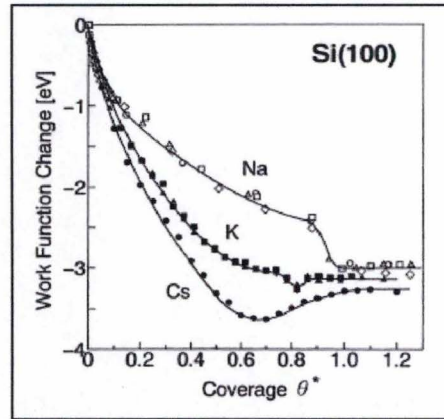


Figure 4 – 2 : Variation de la fonction de travail en fonction de la couverture relative en Cs, Na et K sur un échantillon de Si(100).

Comme nous l’avons vu au chapitre 2, la décroissance de la fonction de travail est défavorable à la probabilité d’ionisation positive et donc, au rendement des ions Cs^+ (Modèle du transfert électronique par effet tunnel).

Définissons la concentration critique de césium en surface CC_{cs} comme étant la concentration à laquelle la fonction de travail du métal est égale au potentiel d’ionisation du césium.

Lorsque la quantité de césium en surface reste inférieure à CC_{cs} , Φ est supérieure au potentiel d’ionisation de l’atome quittant la surface et la probabilité d’ionisation vaut l’unité. Lorsque cette concentration critique est dépassée, la probabilité d’ionisation du césium décroît exponentiellement avec la fonction de travail. Elle peut s’écrire (voir §2.1.4.1):

$$P^+ = k \cdot \exp\left(\frac{\Phi_0 - I}{c \cdot v_{\perp}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{A}{c \cdot v_{\perp}} [Cs]\right)$$

L’intensité du cluster MCs^+ varie donc comme suit :

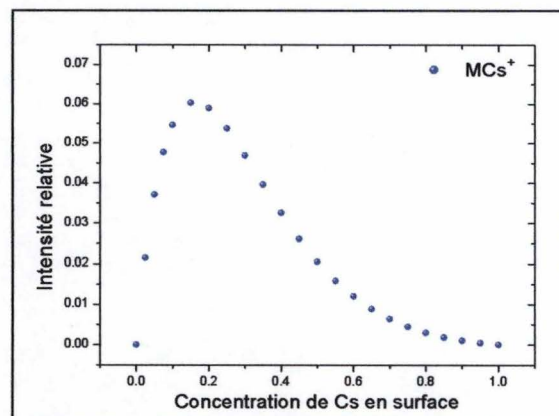


Figure 4 – 3: Intensité du signal MCs^+ en fonction de la concentration de césium en surface.

4.3 Conclusion

L'intensité des signaux MCs_n^+ est tributaire de la concentration de césium en surface de l'échantillon. Lorsque celle-ci est trop petite, le nombre d'ions Cs^+ disponibles pour former des clusters est faible mais croît linéairement avec la concentration en césium. La probabilité d'ionisation de l'alcalin est proche de 1.

Lorsque la concentration de césium augmente encore, la fonction de travail du métal devient inférieure au potentiel d'ionisation du césium et la probabilité d'ionisation diminue exponentiellement. Cette décroissance ne s'arrête que si la quantité de césium en surface est suffisamment grande pour que les dipôles induits en surface interfèrent et s'annihilent.

L'utilisation des clusters MCs_n^+ nécessite donc l'optimisation de la concentration de césium en surface pour que les rendements cationiques soient suffisamment élevés. Le co-sputtering de césium et de xénon permet cette optimisation et sera introduit au chapitre suivant.

Références du chapitre 4

1. *M. A. Ray et al.*, J. Vac. Sci. Technol., 1988. Vol. **A6**: p. 44.
2. *Y. Gao*, J. Appl. Phys., 1988. Vol. **64**: p. 3760.
3. *Y. Gao, Y. Marie and H.N. Migeon* in *Proceedings of the 9th conference on secondary ion mass spectrometry*, A. Benninghoven Editor. 1994, Elsevier: Amsterdam p. **382**.
4. *Y. Gao, Y. Marie and H.N. Migeon* in *Proceedings of the 9th conference on secondary ion mass spectrometry*, A. Benninghoven Editor. 1994, Elsevier: Amsterdam p. **406**.
5. *A. Zangwill*, Physics at surfaces, ed. 1988: Cambridge University Press.
6. *T. Kan et al.*, Surf. Science, 2000. Vol. **460**, p. 214-222

Chapitre 5: Le co-sputtering Cs/Xe

Le contrôle de la concentration de césium en surface lors des profils en profondeur en mode MCs_n^+ est primordial. Il peut-être assuré en déposant du césium neutre durant l'acquisition, en variant les paramètres de bombardement ou encore en diluant le faisceau de césium avec un autre type d'ions.

Le co-sputtering de césium et de xénon consiste à diluer le faisceau de césium avec des ions de xénon afin d'optimiser la concentration de césium en surface durant les profils en profondeur.

5.1 Principe

Comme nous l'avons vu au chapitre 3, le *ToF-SIMS IV* du *Lise* est équipé de deux canons d'érosion ayant la même optique de focalisation et de balayage (figure 5 – 1). Dans le mode *Cs/Xe*, la source à impact électronique génère des ions de xénon et l'électronique gérant les plaques de déflexion est adaptée afin de permettre le mélange des faisceaux. Le xénon est préféré à l'oxygène et à l'argon car il est inerte chimiquement et a une masse est très proche de celle du césium. Les rendements de pulvérisations du *Cs* et du *Xe* sont donc égaux [1].

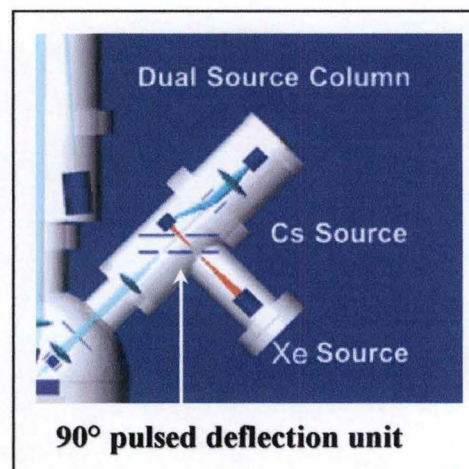


Figure 5 – 1: Canons de Cs et de Xénon. Les plaques de déflexion sont pulsées afin de permettre le mélange des faisceaux.

Les deux faisceaux ont la même énergie (entre 200 et 2000 eV) et érodent la même zone.

Le cycle d'analyse en mode Cs/Xe se déroule comme suit :

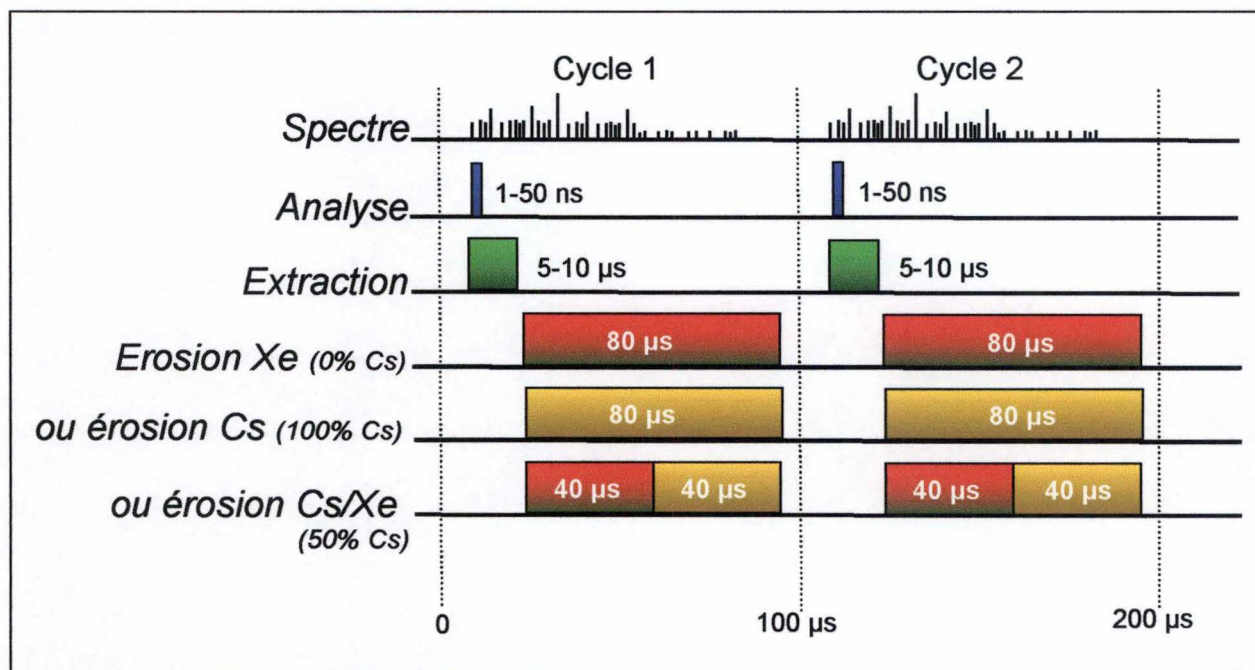


Figure 5 – 2 : Cycle du profilage en profondeur en mode Cs/Xe.

Lorsque les plaques de déflexion sont polarisées durant toute la durée du cycle, le faisceau d'érosion est uniquement composé d'ions de xénon (Figure 5 – 2, érosion Xe). Inversement, un faisceau de césium pur est généré lorsque les plaques sont inefficaces (Figure 5 – 2, érosion Cs). Les mélanges Cs/Xe sont obtenus en variant le paramètre temporel gérant les plaques de déflexion. Le mélange Cs/Xe 50% est représenté à la figure 5 – 2.

Si les courants ioniques sont identiques, le faisceau d'érosion peut donc contenir entre 0 et 100% de césium tout en gardant la même vitesse d'érosion. La concentration de césium dans le faisceau est déterminée comme suit :

$$[Cs]_{Beam} = \frac{I_{Cs+}}{I_{Cs+} + I_{Xe+}}$$

Avec I_{Cs+} et I_{Xe+} les courants de césium et de xénon, mesurés sur le porte-échantillon avant chaque profil.

5.2 Concentration de césium dans le faisceau et concentration réelle de césium en surface

La concentration réelle de césium en surface de l'échantillon est calculée grâce à la relation suivante :

$$[Cs]_{surf} = \frac{I_{Cs^+}}{I_{Cs^+} + I_{Xe^+}} \times [Cs]_{max}$$

Avec I_{Cs^+} et I_{Xe^+} les courants mesurés sur le porte échantillon et $[Cs]_{max}$ la concentration de césium en surface pour un faisceau de césium pur. Cette dernière dépend des paramètres expérimentaux et peut être estimée par le rapport du nombre d'atomes de césium incidents n_{Cs} sur le nombre d'atomes d'atomes pulvérisés $n_{Cs}' + n_M$ avec n_M le nombre d'atomes de la cible M pulvérisés [2]:

$$[Cs]_{surf} = \frac{n_{Cs}}{n_{Cs}' + n_M}$$

Lorsque l'équilibre est atteint, chaque ion de césium incident pulvérise un ou plusieurs atomes de la cible plus un atome de césium implanté précédemment. Nous avons donc $n_{Cs}' = n_{Cs}$ et la concentration de césium en surface devient :

$$[Cs]_{surf} = \frac{n_{Cs}}{n_{Cs} + n_M} = \frac{1}{1 + \frac{n_M}{n_{Cs}}} = \frac{1}{1 + Y}$$

La concentration de césium en surface dépend donc du sputtering yield Y . Comme nous l'avons vu précédemment, ce dernier varie avec l'énergie des ions primaires, l'angle d'incidence, etc. Dans ce travail, seuls l'énergie des ions primaires et la densité de la cible analysés sont variables et pourront influencer la concentration de césium en surface (figure 5 – 3).

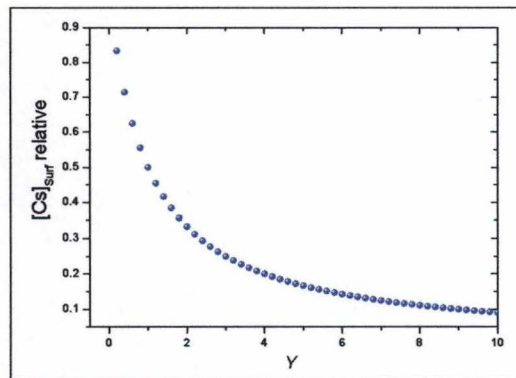


Figure 5 – 3 : Variation relative théorique de la concentration de césium en surface avec le coefficient de pulvérisation.

5.3 Conclusion

La concentration de césium en surface de l'échantillon peut-être estimée grâce à des relations mathématiques simples. Ces résultats s'appuient cependant sur une hypothèse invérifiée: la concentration de césium en surface varie-t-elle linéairement avec la concentration de césium du faisceau de Cs/Xe ?

Ce problème sera abordé une nouvelle fois dans le chapitre suivant, dédié aux résultats expérimentaux.

Références du chapitre 5

1. *Niehuis, E. and T. Grehl* in *Proceedings of the 12th conference on secondary ion mass spectrometry*, A. Benninghoven, P. Bertrand, and H.-N. Migeon Editors. 2000, Elsevier: Amsterdam p. 49.
2. *F. Schultz and K. Wittmaack*, *Radiat. Eff.*, 1976. Vol. 29: p. 31.

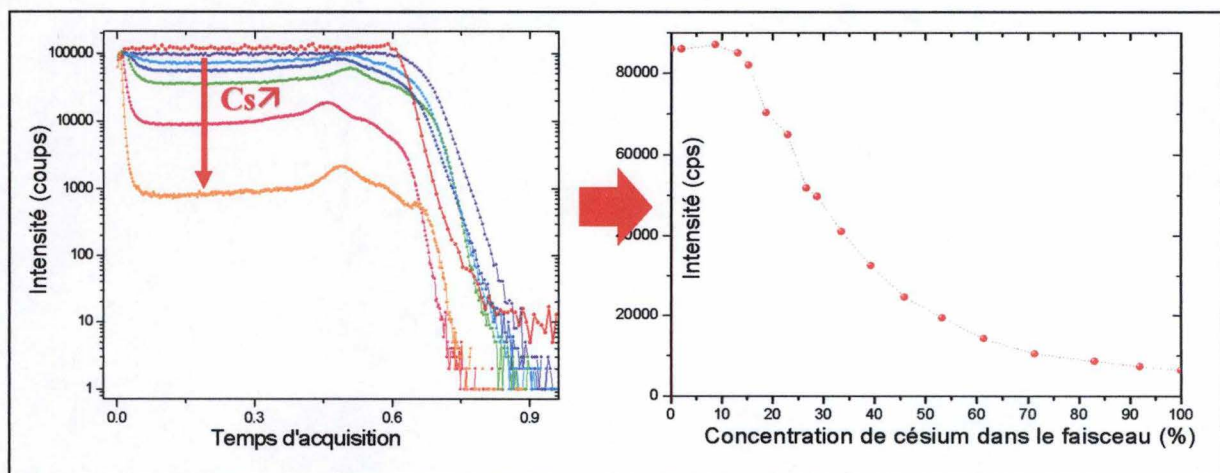
Chapitre 6: Résultats expérimentaux

Le but des expériences menées dans ce travail est d'étudier les mécanismes de formations des clusters MCs_n^+ et de développer une méthode de profilage quantitative. Dans cette perspective, les rendements ioniques sont étudiés en fonction de la concentration de césium en surface. Le principe des mesures est décrit au paragraphe suivant.

6.1 Principe des mesures

Les rendements ioniques varient avec la fonction de travail et donc, avec la quantité de césium en surface de l'échantillon. Comme nous l'avons discuté au chapitre précédent, la concentration réelle de césium en surface est approximée comme étant proportionnelle à la concentration de césium dans le faisceau d'érosion.

Les expériences menées dans ce travail consistent à profiler différents échantillons avec des concentrations de césium dans le faisceau variant de 0 à 100% et à mesurer les rendements ioniques correspondants. Cette méthode est illustrée à la figure 6 – 1 pour le signal d' Al^+ émis à partir d'une couche d'oxyde d'aluminium de 9 nanomètres déposée sur un substrat de silicium.



Figures 6 – 1a et 6 – 1b: A gauche, profils d'une couche d'oxyde d'aluminium pour différentes concentration de césium dans le faisceau (signal d' Al^+). A droite, l'intensité du signal d' Al^+ dans la couche d'oxyde en fonction de la concentration de Cs^+ dans le faisceau.

Jusqu'à 15% de césium dans le faisceau, le signal d' Al^+ saturate le détecteur à environ 86000 coups par seconde. A partir de 20%, il décroît exponentiellement avec la concentration de

césium pour atteindre environ 8000 coups. L'échelle de concentration en césium dans le faisceau peut ensuite être calibrée en concentration réelle de césium en surface si le sputtering yield est connu (voir chapitre 5).

6.2 Cs/Xe sur échantillons métalliques (ou semi-conducteurs)

Définie comme étant la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et le niveau du vide, la fonction de travail Φ est modifiée par la présence du césium en surface. Les résultats présentés dans ce chapitre concernent une cible de silicium pur (orientation (100)) et une couche d'or.

6.2.1 Silicium pur

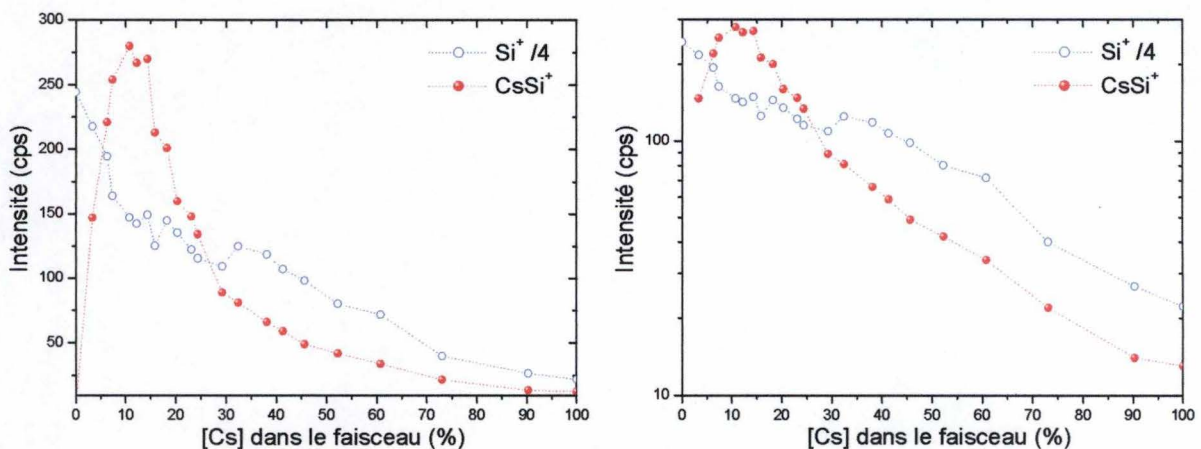
La couche d'oxyde natif est pulvérisée grâce à un faisceau de xénon de haute énergie. Cette pulvérisation est stoppée lorsque le signal d'oxygène n'est plus détectable. Les conditions d'analyse sont les suivantes :

Tableau 6 - 1 : Conditions d'analyse Si pur

	Type d'ions	Energie	Courant	Zone d'analyse
Analyse	Ga ⁺	25 keV	1.00 pA	100x100 μm ²
Erosion	Cs ⁺ /Xe ⁺	250 eV	10 nA	300x300 μm ²
	Densité (at/cm ²)	Φ (eV)	P.I. (eV) [*]	Y ^{**} (at/ion inc.)
Cible	5x10 ²²	4,85	8,15	0,60
Cs	/	/	3,89	

* potentiel d'ionisation de l'atome considéré, ** sputtering yield calculé pour du Cs⁺ à 45° avec Trim [1]

Les signaux de Si⁺ et de CsSi⁺ en fonction de la concentration de césium dans le faisceau d'érosion sont représentés aux figures 6 – 2a et 6 – 2b, respectivement en échelle linéaire et semi-logarithmique.



Figures 6 – 2a et 6 – 2b : Intensités des signaux Si⁺ et CsSi⁺ en fonction de la concentration de césium dans le faisceau. Graphe a en échelle linéaire et graphe b en échelle semi-logarithmique.

Signal Si⁺

La concentration réelle de césium en surface de l'échantillon croît proportionnellement à celle du faisceau. Cette augmentation provoque la diminution de la fonction de travail de l'échantillon de silicium et par conséquent, la décroissance de la probabilité d'ionisation positive des ions quittant la surface ($\Phi_{Si\ initial} = 4,85\ eV$, voir tableau 6 - 1). Le potentiel d'ionisation du silicium étant largement supérieur à la fonction de travail initiale de l'échantillon, un transfert électronique du solide vers l'ion quittant la surface est possible et le signal Si^+ décroît exponentiellement dès les premiers pourcents de césium dans le faisceau. L'intensité du signal de Si^+ peut s'écrire à partir de la probabilité d'ionisation (voir chapitre 4, équation 4-5):

$$I(Si^+) = P_{Si}^+ \cdot Y_{total} \cdot C_{Si} \cdot I_p \quad \text{équation 6-1}$$

Avec la probabilité d'ionisation:

$$P_{Si}^+ = k \cdot \exp\left(\frac{\Phi_0 - I}{c \cdot v_{\perp}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{A}{c \cdot v_{\perp}} \cdot [Cs]\right) \quad \text{équation 6-2}$$

En considérant Y_{total} et I_p comme constants, l'intensité du signal Si^+ s'écrit finalement:

$$I(Si^+) = C \cdot (1 - B \cdot [Cs]) \cdot \exp(\beta_{Si} \cdot [Cs]) \quad \text{équation 6-3}$$

Avec C une constante dépendant de Y_{total} et I_p , β_{Si} une constante caractéristique des paramètres d'analyse et de l'élément étudié, $[Cs]$ la concentration de césium dans le faisceau et $(1 - B \cdot [Cs])$ la concentration de silicium en surface. B est un coefficient de proportionnalité entre les concentrations de césium dans le faisceau et en surface.

Signal CsSi⁺

Selon le modèle de recombinaison décrit au chapitre 4, les clusters $CsSi^+$ sont issus de la recombinaison d'un atome de silicium neutre et d'un ion de césium au dessus de la surface, ou encore :



L'intensité du cluster est décrite par :

$$I(CsSi^+) = C.(1 - B.[Cs]).(B.[Cs]).\exp(\beta_{Cs}.[Cs]) \quad \text{équation 6-5}$$

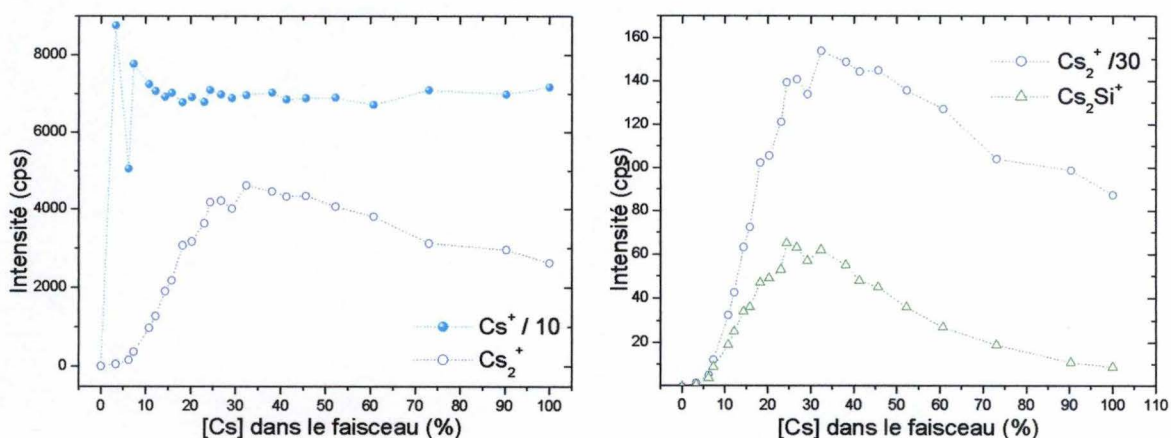
Où les deux derniers termes correspondent à la concentration de césium en surface multipliée par sa probabilité d'ionisation et où $(1 - B.[Cs])$ représente la concentration de silicium en surface. Cette dernière est supposée proportionnelle à la concentration de silicium neutre au dessus de la cible, disponible pour la recombinaison avec un ou plusieurs ions de césium.

Le potentiel d'ionisation de ce dernier étant inférieur à $\Phi_{Si\text{-initiale}}$, sa probabilité d'ionisation est initialement proche de 1 et l'intensité du signal $CsSi^+$ croît avec la concentration de césium en surface. Lorsque la fonction de travail a suffisamment décliné pour être inférieure au potentiel d'ionisation du césium ($\Delta\Phi \approx -1eV$), la probabilité d'ionisation de l'alcalin et l'intensité du signal $CsSi^+$ commencent à décroître exponentiellement.

Le signal de $CsSi^+$ est de 15 coups pour un faisceau de césium pur alors qu'il était de 280 coups pour 15% de césium dans le faisceau. L'utilité du co-sputtering de Cs/Xe pour l'optimisation des rendements des signaux MCs^+ est donc démontrée.

Signaux Cs^+ , Cs_2^+ et Cs_2Si^+

Ces signaux sont représentés aux figures 6 – 3a et 6 – 3b.



Figures 6 – 3a et 6 – 3b : Intensités des signaux Cs^+ , Cs_2^+ et Cs_2Si^+ en fonction de la concentration de césium dans le faisceau.

De 1 à 100% de césium dans le faisceau, le signal de Cs^+ sature le détecteur à 70000 coups. Cet artéfact est dû à la très grande probabilité d'ionisation positive du césium et ne peut être évité en mode d'analyse classique. Une solution sera proposée au paragraphe suivant.

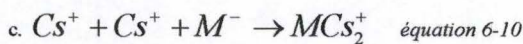
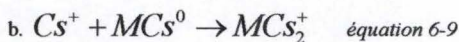
Le signal Cs_2^+ croît paraboliquement avec la concentration en césium dans le faisceau et atteint un maximum aux environs de 35%. Il décroît ensuite pour atteindre une intensité finale de 2000 coups. L'intensité du signal de Cs_2^+ peut être modélisée par:



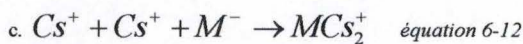
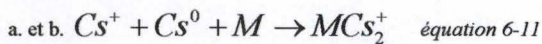
Qui peut s'écrire:

$$I(Cs_2^+) = C.(B.[Cs])^2 . \exp(\beta_{Cs} . [Cs]) . (1 - \exp(\beta_{Cs} . [Cs])) \quad \text{équation 6-7}$$

Finalement, le signal de Cs_2Si^+ présente un maximum aux environs de 25% de césium dans le faisceau. Comme nous l'avons vu au chapitre 4, ces clusters peuvent se former selon trois mécanismes :



Qui se résument à :



Le modèle de l'effet tunnel électronique permet de traduire ces deux équations comme suit :

$$ab. I(Cs_2Si^+) = C.(B.[Cs])^2 . \exp(\beta_{Cs} . [Cs]) . (1 - \exp(\beta_{Cs} . [Cs])) . (1 - B[Cs]) \quad \text{équation 6-13}$$

$$c. I(Cs_2Si^+) = C.(B.[Cs])^2 . \exp(\beta_{Cs} . [Cs])^2 . (1 - B.[Cs]) . \exp(\alpha_{Si} . [Cs]) \quad \text{équation 6-14}$$

Calibration en césium et fits théoriques

Comme nous l'avons vu au paragraphe 5.2, l'échelle de concentration de césium dans le faisceau peut être rééchelonnée en concentration réelle de césium en surface. Le coefficient de sputtering du silicium par un faisceau de césium pur est calculé grâce au programme TRIM [1].

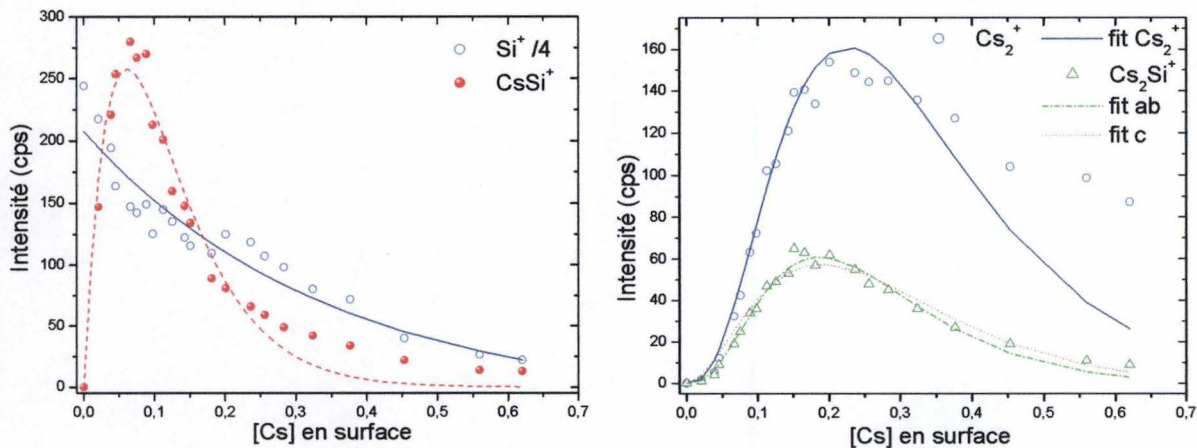
La concentration réelle de césium en surface de l'échantillon de silicium est estimée à :

$$[Cs]_{surf} = \frac{1}{1+Y} = \frac{1}{1+0,60} = 0,62 = 62 \%$$

Cette valeur est énorme et sera uniquement utilisée à titre comparatif.

Les intensités des signaux relatifs au silicium sont représentées aux figures 6 – 4a et 6 – 4b.

Les fits théoriques sont issus des équations 6-3, 6-5, 6-7, 6-13 et 6-14.



Figures 6 – 4a et 6 – 4b: Intensités des signaux relatifs à l'échantillon de Si pur en fonction de la concentration calculée de césium en surface et fits théoriques.

Le meilleur fit pour le signal de Si^+ est représenté en trait plein sur la figure 6 – 4a et est obtenu avec $C=207$ et $\beta_{Si}=-2,0$. Le fit correspondant au signal de $CsSi^+$ est représenté en traits pointillés sur la même figure et est obtenu avec $C=11386$ et $\beta_{Cs}=-15,2$. La différence entre les paramètres β_{Si} et β_{Cs} pourrait être due à la différence de masse entre le césium et le silicium. Celle du césium étant plus élevée, sa vitesse d'échappement est plus faible que celle du silicium, et le paramètre β_{Cs} est donc plus grand en valeur absolue.

Notons encore que le fit théorique correspondant au signal $CsSi^+$ n'est plus satisfaisant pour les grandes concentrations de césium en surface. Cette dissimilitude pourrait être due à la grande concentration de césium en surface, menant à la dépolarisation de la couche alcaline et donc à un signal $CsSi^+$ plus élevé (voir chapitre 4).

Les fits correspondants aux signaux Cs_2^+ et Cs_2Si^+ sont représentés à la figure 6 – 5b. Représenté en trait plein, le fit relatif au signal de Cs_2^+ est obtenu avec $C=33700$ et $\beta_{Cs}=-10,0$. Comme pour le $CsSi^+$, le fit théorique n'est plus satisfaisant à partir 40% de césium en surface. La valeur de β_{Cs} est inférieure en valeur absolue à celle obtenue pour Cs^+ .

Les fits en pointillés *ab* et *c* correspondent respectivement aux équations 6 – 13 et 6 – 14.

Le premier est obtenu pour $C=19450$ et $\beta_{Cs} = -11,1$ et le second pour $C=11417$, $\beta_{Cs} = -10,0$ et $\alpha_{si} = 10,8$.

Les 2 fits décrivant de manière satisfaisante les points expérimentaux, il est possible que les clusters Cs_2Si^+ soient formés selon les trois mécanismes de formation décrits précédemment. Remarquons cependant que le fit *ab* semble être le plus probant pour décrire le signal de Cs_2Si^+ . En effet, ce dernier reproduit parfaitement la croissance parabolique du signal Cs_2Si^+ et décroche pour 40% de césium en surface, ce qui avait été observé pour les signaux de Cs^+ et de Cs_2^+ . Les clusters Cs_2Si^+ se formeraient donc suivant les relations $Cs_2^+ + Si^0 \rightarrow SiCs_2^+$ et/ou $Cs^+ + CsSi^0 \rightarrow SiCs_2^+$.

Conclusions Si pur

Le «*tunneling model*» permet la compréhension et la modélisation des signaux relatifs au silicium pur. Les fits basés sur ce modèle simple sont satisfaisants et démontrent la véracité du modèle de recombinaison. Une méthode alternative d'analyse sera introduite au paragraphe suivant afin de mesurer l'intensité du signal de Cs^+ .

Le tableau 6 – 2 résume les différents modèles et paramètres obtenus pour le silicium pur. L'échelle de césium dans le faisceau ayant été convertie en échelle de césium en surface, le paramètre *B* est égal à l'unité.

Tableau 6 - 2 : Récapitulatif Si pur, 250 eV

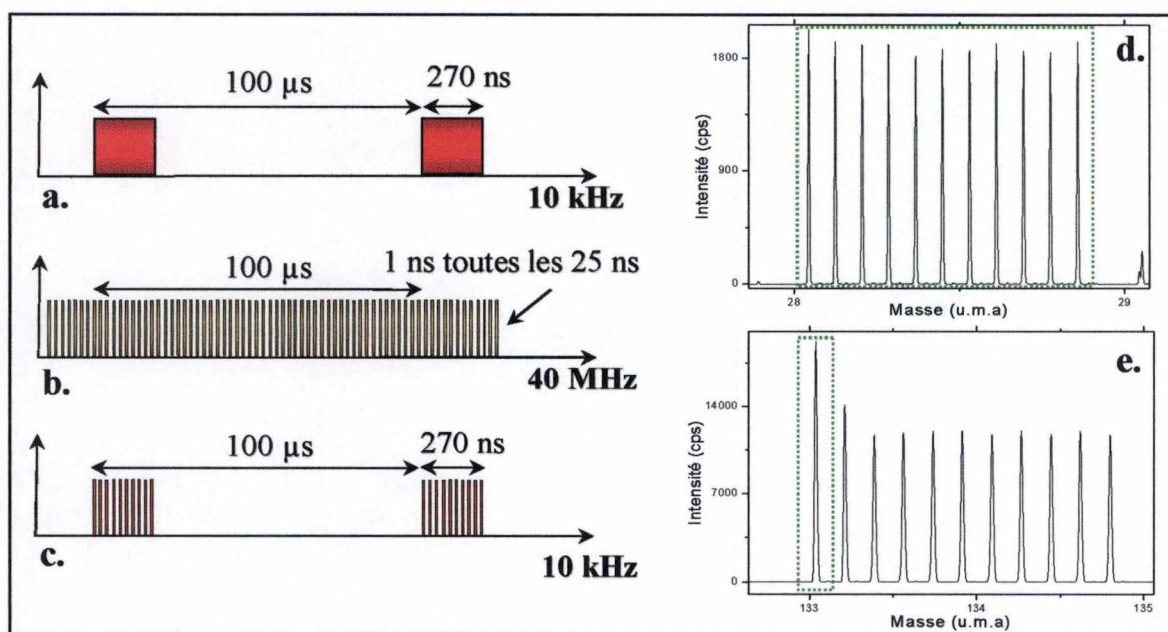
	Fits	C	β_{Si}	β_{Cs}	α_{si}
Si^+	$I(Si^+) = C.(1-[Cs]).\exp(\beta_{Si}.[Cs])$	828	-2,0	/	/
$CsSi^+$	$I(CsSi^+) = C.(1-[Cs]).[Cs].\exp(\beta_{Cs}.[Cs])$	11386	/	-15,2	/
Cs_2^+	$I(Cs_2^+) = C.[Cs]^2.\exp(\beta_{Cs}.[Cs]).(1 - \exp(\beta_{Cs}.[Cs]))$	33700	/	-10,0	/
Cs_2Si^+	$I(Cs_2Si^+) = C.[Cs]^2 .(\exp(\beta_{Cs}.[Cs]).(1 - \exp(\beta_{Cs}.[Cs])).(1-[Cs])$	19450	/	-11,6	/
	$I(Cs_2Si^+) = C.[Cs]^2.\exp(\beta_{Cs}.[Cs])^2.(1-[Cs]).\exp(\alpha_{si}.[Cs])$	11417	/	-10,0	10,8

6.2.2 Si pur et *Burst Mode*

Les courants générés en mode normal d'analyse ($\sim 1\text{pA}$) sont trop importants pour mesurer le signal de Cs^+ . Cette limitation peut être contournée en générant des pulses contenant moins de 10 ions de gallium dans un mode d'analyse particulier appelé « *Burst Mode* » [2].

Principe

Le « *burst mode* » consiste à découper les pulses générés par l'obturateur et non compressés à l'aide de plaques de déflexion polarisées par une tension sinusoïdale de 40 MHz (figure 6 – 5). Les pulses ainsi générés durent environ 1 nanoseconde et contiennent de 6 à 10 ions de gallium.



Figures 6 – 5 : Principe du « *burst mode* ». Les pulses ioniques de 270 ns sont générés par l'obturateur (a) et sont ensuite découpés par une tension sinusoïdale de 40 MHz (b). Le nombre de pulses est ajusté par le paramètre temporel de l'obturateur (c). Les signaux de Si^+ (d.) et Cs^+ (e.) correspondent à un pulse de 270 ns (10 pics).

Les figures 6 – 5a, b et c illustrent l'élaboration des pulses de Ga^+ . Le faisceau continu de gallium est premièrement découpé en pulses de 270 ns par l'obturateur (figure 6 – 5a) avant d'être découpé à nouveau à une fréquence de 40 MHz (figure 6 – 5c). Les courants obtenus sont de l'ordre de 0,15 pA, ce qui équivaut environ à 10 ions par pulse.

Les signaux de Si^+ et de Cs^+ pour des pulses de 270 ns et un courant de 0,16 pA sont représentés aux figures 6 – 5d et 6 – 5e. Comme nous pouvons le voir sur ces figures, le *burst mode* permet de mesurer les signaux faibles (Si^+ , $CsSi^+$) et les signaux intenses (Cs^+) dans un même profil. Ceci est réalisable en sélectionnant tous les pics relatifs au signal faible mais 1 seul pic du signal intense (figure 6 – 5d et 6 – 5e).

Notons encore que les spectres obtenus en *Burst mode* sont non seulement très difficiles à calibrer et à interpréter, mais contiennent également de nombreuses interférences entre les signaux. Pour ces raisons, le burst mode n'est utilisé que lors d'applications particulières le nécessitant.

Résultats obtenus sur le silicium pur

Les conditions d'analyse sont présentées au tableau 6-3. Le canon d'analyse génère les ions secondaires à 25 keV, celui de Cs/Xe érode la surface à 1 keV.

Tableau 6 - 3 : Conditions d'analyse Si pur et Burst Mode

	Type d'ions	Energie	Courant	Zone d'analyse
Analyse	Ga^+ Burst	25 keV	0,20 pA	100x100 μm^2
Erosion	Cs^+/Xe^+	1 keV	50 nA	300x300 μm^2
	Densité (at/cm ²)	Φ (eV)	P.I. (eV)*	Y** (at/ion inc.)
Cible	5×10^{22}	4,85	8,15	2,27
Cs	/	/	3,89	

* potentiel d'ionisation, ** sputtering yield calculé pour du Cs^+ à 45° avec Trim [1]

La figure 6 - 6 représente les courbes obtenues par co-sputtering de Cs/Xe à 1 keV sur du silicium pur. L'analyse est réalisée en *burst mode*.

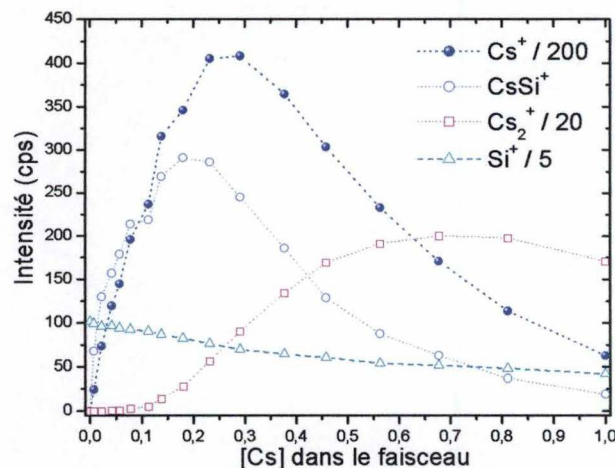


Figure 6 – 6 : Cs/Xe à 1 keV sur du silicium pur. L'analyse est réalisée au Ga^+ 25 keV et en *Burst Mode*.

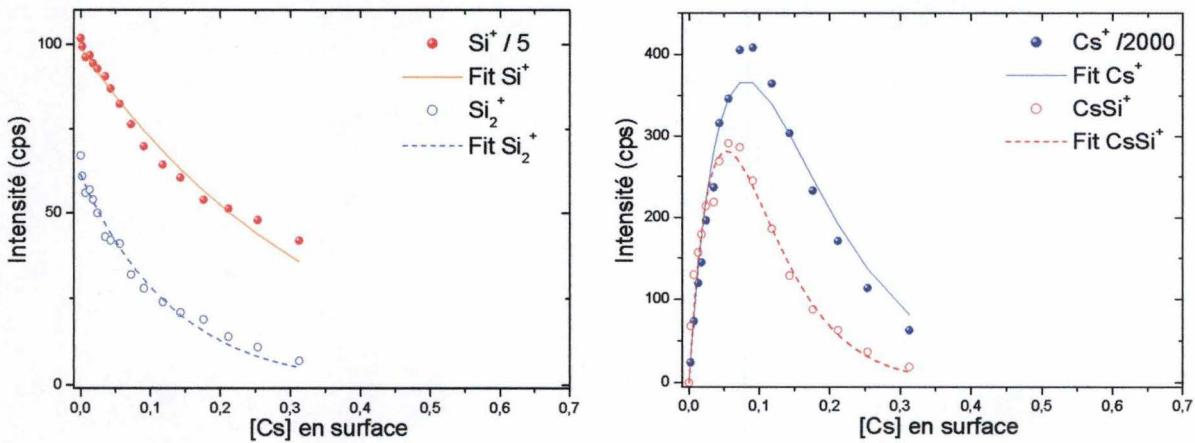
Les signaux Si^+ , $CsSi^+$ et Cs_2^+ sont semblables à ceux obtenus à 250 eV et en analyse classique. Similairement à celle de $CsSi^+$, la courbe de Cs^+ commence par croître avec la concentration de césium dans le faisceau pour atteindre un maximum aux environs de 28%. Elle décroît ensuite exponentiellement jusqu'à une valeur de 10000 coups pour un faisceau de césium pur. L'interprétation est semblable à celle proposée au paragraphe 6.2.1 pour la courbe de $CsSi^+$.

Le rapport Cs/Xe optimal pour le signal de $CsSi^+$ (17%) est supérieur à celui mesuré pour l'analyse précédente, réalisée à 250 eV (10%). Ceci est dû au sputtering yield plus élevé à 1 keV qu'à 250 eV (2,27 pour 0,60), diminuant la concentration réelle de césium en surface pour un rapport Cs/Xe donné. Ainsi, la concentration calculée de césium en surface pour un faisceau d'érosion de césium pur à 1 keV est de :

$$[Cs]_{surf} = \frac{1}{1+Y} = \frac{1}{1+2,2} = 0,31 = 31\%$$

pour 62 % obtenus à 250 eV.

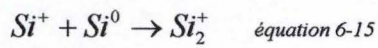
Les Figures 6 – 7a et 6 – 7b représentent les courbes Si^+ , Si_2^+ , $CsSi^+$ et Cs^+ en fonction de la concentration calculée de césium en surface et les fits correspondants.



Figures 6 – 7a et b : Cs/Xe à 1 keV sur du silicium pur. En a, les signaux Si^+ et Si_2^+ et en b, ceux de Cs^+ et de $CsSi^+$.

Les meilleurs fits pour les points expérimentaux de Si^+ et de $CsSi^+$ sont obtenus avec $\beta_{Si} = -2,1$ et $\beta_{Cs} = -17,5$, ce qui est en accord avec les valeurs obtenues à 250 eV ($\beta_{Si} = -2,0$ et $\beta_{Cs} = -15,2$).

Les courbes Si_2^+ et Cs^+ sont modélisées par les équations suivantes :



qui donne :

$$I(Si_2^+) = C \cdot (1 - [Cs])^2 \cdot \exp(\beta_{Si} \cdot [Cs]) \quad \text{équation 6-16}$$

et :

$$I(Cs^+) = C \cdot [Cs] \cdot \exp(\beta_{Cs} \cdot [Cs]) \quad \text{équation 6-17}$$

où le nombre de Si^0 est proportionnel à la concentration de silicium en surface. Les paramètres obtenus pour les fits sont $\beta_{Si} = -5,6$ et $\beta_{Cs} = -12,3$. La figure 6 – 8 représente les courbes de Cs_2^+ et Cs_2Si^+ et les fits correspondants.

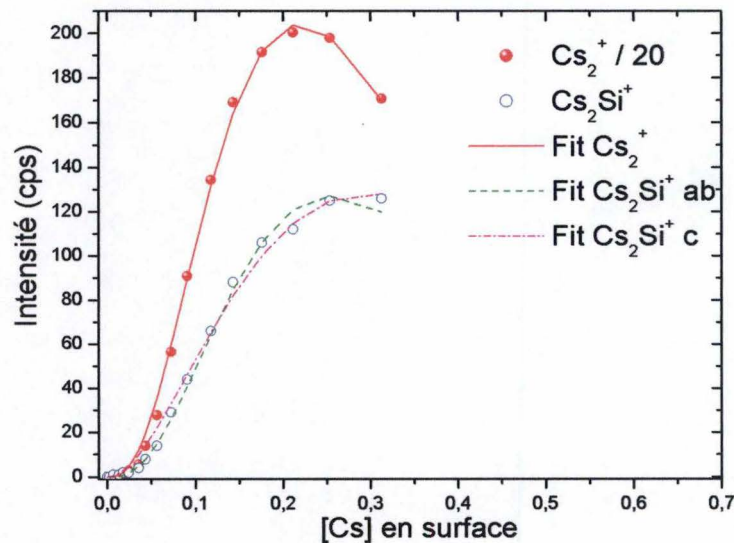


Figure 6 – 8: Courbes de Cs_2^+ et Cs_2Si^+ à 1keV et en Burst mode.

Le fit correspondant au signal Cs_2^+ est très satisfaisant et est obtenu avec $\beta_{Cs} = -10,3$ (-10,0 à 250 eV). Comme pour les profils à 250 eV, les fits basés sur 3 modèles de recombinaison des clusters Cs_2Si^+ donnent satisfaction. Les paramètres obtenus sont $\beta_{Cs} = -7,7$ pour l'équation *ab* et $\beta_{Cs} = -9,1$ et $\alpha_{Si} = 12,8$ pour l'équation *c*.

Ces paramètres sont résumés dans le tableau 6-4.

Tableau 6 - 4 : Récapitulatif Si pur, 1000 eV, Burst mode

	<i>Fits</i>	<i>C</i>	β_{Si}	β_{Cs}	α_{Si}
Si⁺	$I(Si^+) = C \cdot (1 - [Cs]) \cdot \exp(\beta_{Si} \cdot [Cs])$	500	-2,1	/	/
Si₂⁺	$I(Si_2^+) = C \cdot (1 - [Cs])^2 \cdot \exp(\beta_{Si} \cdot [Cs])$	61	-5,6	/	/
Cs⁺	$I(Cs^+) = C \cdot [Cs] \cdot \exp(\beta_{Cs} \cdot [Cs])$	$2,4 \cdot 10^6$	/	-12,3	/
CsSi⁺	$I(CsSi^+) = C \cdot (1 - [Cs]) \cdot [Cs] \cdot \exp(\beta_{Cs} \cdot [Cs])$	14189	/	-17,5	/
Cs₂⁺	$I(Cs_2^+) = C \cdot (B \cdot [Cs])^2 \cdot \exp(\beta_{Cs} \cdot [Cs]) \cdot (1 - \exp(\beta_{Cs} \cdot [Cs]))$	$9,0 \cdot 10^5$	/	-10,3	/
Cs₂Si⁺	$I(Cs_2Si^+) = C \cdot (B \cdot [Cs])^2 \cdot (\exp(\beta_{Cs} \cdot [Cs]) \cdot (1 - \exp(\beta_{Cs} \cdot [Cs]))) \cdot (1 - B[Cs])$	21682	/	-7,68	/
	$I(Cs_2Si^+) = C \cdot (B \cdot [Cs])^2 \cdot \exp(\beta_{Cs} \cdot [Cs])^2 \cdot (1 - B \cdot [Cs]) \cdot \exp(\alpha_{Si} \cdot [Cs])$	9933	/	-9,06	12,8

Conclusion Si pur et Burst Mode

L'étude en Burst mode permet la mesure du signal de Cs⁺. Ce résultat est très important et pourrait conduire à la mesure directe de la concentration de silicium en surface via la division du signal CsSi⁺ par le signal Cs⁺. Malheureusement, les paramètres β relatifs au CsSi⁺ et au Cs⁺ sont différents et le résultat de la division n'est pas directement proportionnel à la concentration réelle de silicium en surface.

6.2.3 Au sur silicium (Burst Mode)

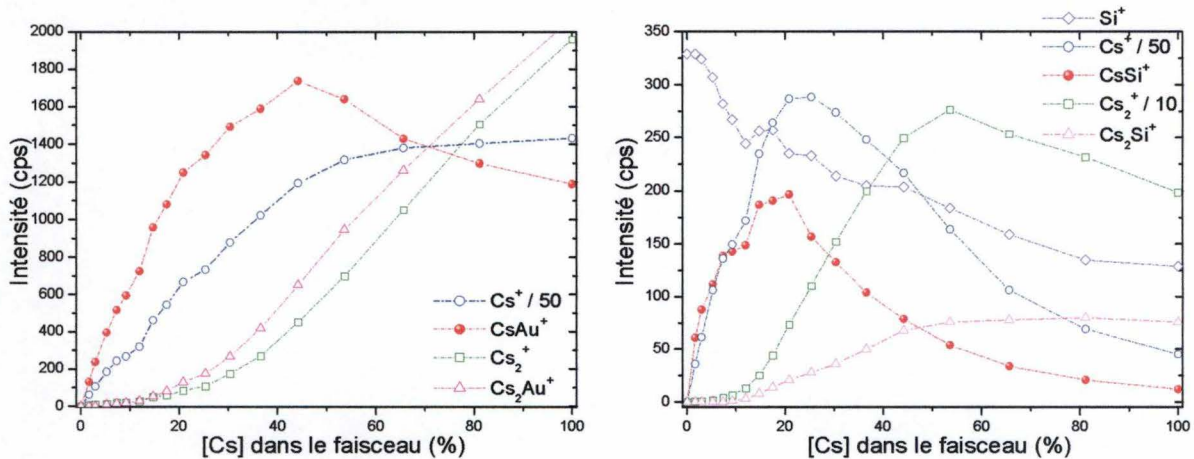
La couche d'or sur silicium a été réalisée par évaporation et est estimée à 10 nanomètres. Les conditions d'analyse sont les suivantes :

Tableau 6 - 5 : Conditions d'analyse Au pur et Burst Mode

	Type d'ions	Energie	Courant	Zone d'analyse
Analyse	Ga ⁺ Burst	25 keV	0,16 pA	100x100 μm ²
Erosion	Cs ⁺ /Xe ⁺	1 keV	50 nA	300x300 μm ²
	Densité (at/cm ³)	Φ (eV)	P.I. (eV)*	Y** (at/ion inc.)
Cible	5,9x10 ²²	5,10	9,22	5,64
Cs	/	/	3,89	

* potentiel d'ionisation, ** sputtering yield calculé pour du Cs⁺ à 45° avec Trim [1]

La densité estimée de la couche d'or est supérieure à celle du silicium, ce qui entraîne l'augmentation du sputtering yield (5,64 pour 2,27 ; voir tableau 6 – 5) et par conséquent, la diminution de la concentration de césium en surface. Les différentes courbes relatives à la couche d'or sont représentées à la figure 6 – 9a. La figure 6 – 9b représente les signaux relatifs au substrat de silicium, obtenus en traversant la couche.



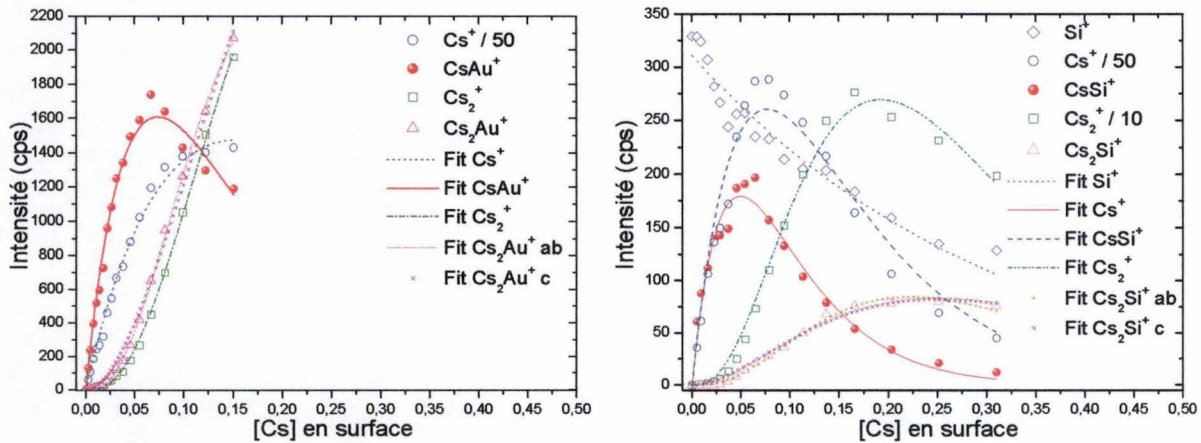
Figures 6 – 9a et 6 – 9b : Signaux relatifs à la couche d'or (a) et au substrat de silicium (b) en fonction de la concentration de césium dans le faisceau.

La concentration maximale calculée de césium en surface pour la couche d'or est de :

$$[Cs]_{Surf} = \frac{1}{1+Y} = \frac{1}{1+5,64} = 0,15 = 15 \%$$

Cette faible concentration calculée de césium en surface explique pourquoi les courbes de Cs⁺, de Cs₂⁺ et de Cs₂Si⁺ ne présentent pas de maxima. En d'autres mots, la concentration de césium en surface n'est pas suffisante pour que la diminution de la probabilité d'ionisation du césium contrebalance l'augmentation en concentration.

La concentration calculée de césium en surface pour le substrat de silicium étant de 31 %, nous obtenons les figures suivantes:



Figures 6 – 10a et 6 – 10b : Signaux et fits relatifs à la couche d’or (a) et au substrat de silicium (b) en fonction de la concentration de césium en surface.

Les signaux $CsAu^+$ et $CsSi^+$ sont respectivement maximaux pour 8 et 5% de césium en surface. Ce phénomène s’explique par la différence entre les fonctions de travail de chacune des cibles. Ces dernières étant de 5,10 eV pour l’or et de 4,85 eV pour le silicium, il faudra amener plus de césium pour atteindre la valeur critique dans l’or que dans le silicium. Cette justification s’étend aux signaux de Cs^+ , Cs_2^+ et MCs_2^+ . Le signal de Si^+ décroît exponentiellement et le signal d’ Au^+ est non mesurable. Les tableaux 6 – 6 et 6 – 7 résument les paramètres des fits obtenus pour la couche d’or et celle de silicium.

Tableau 6 – 6 et 6 – 7: Récapitulatifs Au et Si, 1000 eV, Burst mode

Au	Fits	C	β_{Au}	β_{Cs}	α_{Au}
Au^+	$I(Au^+) = C.(1-[Cs]).exp(\beta_{Au}.[Cs])$	/	/	/	/
Cs^+	$I(Cs^+) = C.[Cs].exp(\beta_{Cs}.[Cs])$	$1,3.10^6$	/	-6,4	/
$CsAu^+$	$I(CsAu^+) = C.(1-[Cs]).(B.[Cs]).exp(\beta_{Cs}.[Cs])$	4139	/	-12,5	/
Cs_2^+	$I(Cs_2^+) = C.[Cs]^2.exp(\beta_{Cs}.[Cs]).(1-exp(\beta_{Cs}.[Cs]))$	$4,3.10^5$	/	-8,4	/
Cs_2Au^+	$I(Cs_2Au^+) = C.[Cs]^2.(exp(\beta_{Cs}.[Cs]).(1-exp(\beta_{Cs}.[Cs]))(1-B)[Cs])$	$6,2.10^5$	/	-10,0	/
	$I(Cs_2Au^+) = C.[Cs]^2.exp(\beta_{Cs}.[Cs])^2.(1-B.[Cs]).exp(\alpha_{Au}.[Cs])$	$2,0.10^5$	/	-5,5	6,8

Si	Fits	C	β_{Si}	β_{Cs}	α_{Si}
Si^+	$I(Si^+) = C.(1-[Cs]).exp(\beta_{Si}.[Cs])$	310	-2,3	/	/
Si_2^+	$I(Si_2^+) = C.(1-[Cs])^2.exp(\beta_{Si}.[Cs])$	n.m.*	n.m.*	/	/
Cs^+	$I(Cs^+) = C.[Cs].exp(\beta_{Cs}.[Cs])$	$4,6.10^5$	/	-13,0	/
$CsSi^+$	$I(CsSi^+) = C.(1-[Cs]).[Cs].exp(\beta_{Cs}.[Cs])$	9850	/	-19,0	/
Cs_2^+	$I(Cs_2^+) = C.[Cs]^2.exp(\beta_{Cs}.[Cs]).(1-exp(\beta_{Cs}.[Cs]))$	$7,8.10^5$	/	-11,8	/
Cs_2Si^+	$I(Cs_2Si^+) = C.[Cs]^2.(exp(\beta_{Cs}.[Cs]).(1-exp(\beta_{Cs}.[Cs]))(1-[Cs]))$	19068	/	-9,1	/
	$I(Cs_2Si^+) = C.[Cs]^2.exp(\beta_{Cs}.[Cs])^2.(1-[Cs]).exp(\alpha_{Si}.[Cs])$	9170	/	-9,9	13,2

* non mesuré

L'affinité électronique de l'or est très grande comparativement à son potentiel d'ionisation. Sa probabilité d'ionisation positive est une des plus faible du tableau périodique, ce qui explique l'absence de signal Au^+ (voir figure 2 – 7, § 2.1.4) et l'augmentation des intensités de tous les autres signaux positifs ($\sim x 10$).

Les paramètres de fits obtenus pour les signaux Cs^+ , $CsAu^+$ et Cs_2^+ sont plus faibles en valeur absolue que leurs homologues relatifs au silicium, qui sont cohérents avec ceux obtenus précédemment (§ 2.2.1 *Si pur et Burst Mode*). Ce phénomène s'explique comme suit : Les simulations *TRIM* indiquent que les vitesses d'échappement des ions Cs^+ sont plus grandes dans l'or que dans le silicium. Cette propension fût également observée par *Vlekken et Al* [3] et justifie la diminution des valeurs relatives à l'or.

La tendance s'inverse pour le signal Cs_2Au^+ modélisé par l'équation *ab*, pour lequel le paramètre de fit est supérieur à celui du signal Cs_2Si^+ . Les mécanismes *a* et *b* de formations sont donc très improbables et les clusters Cs_2Au^+ se formeraient principalement selon le mécanisme $Cs^+ + Cs^+ + M^- \rightarrow MCs_2^+$, avancé par *Gao* pour les éléments électronégatifs [4].

Conclusion couche d'or sur silicium

Comme pour l'étude sur le silicium pur, le tunneling model permet l'interprétation et la modélisation des signaux relatifs à la couche d'or. Les paramètres obtenus pour les fits de ces signaux illustrent l'importance de la fonction de travail de la cible étudiée et de la vitesse d'échappement des ions considérés. La division du signal $CsAu^+$ par le signal Cs^+ est présentée à la figure 6 – 11.

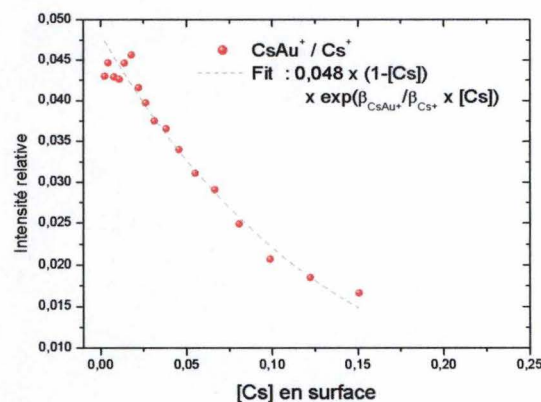


Figure 6 – 11 : Division du signal $CsAu^+$ par le signal Cs^+ en fonction de la concentration de césium en surface.

6.3 Cs/Xe sur composés chimiques

Comme nous l'avons vu précédemment, le modèle de l'effet tunnel n'est pas cohérent avec la nature localisée des liaisons dans ce type d'échantillons. De plus, aucun lien n'a pu être établi entre une éventuelle modification de la fonction de travail et les rendements ioniques. Les résultats obtenus dans ce paragraphe seront abordés sous un point de vue principalement descriptif.

6.3.1 SiO₂/Si

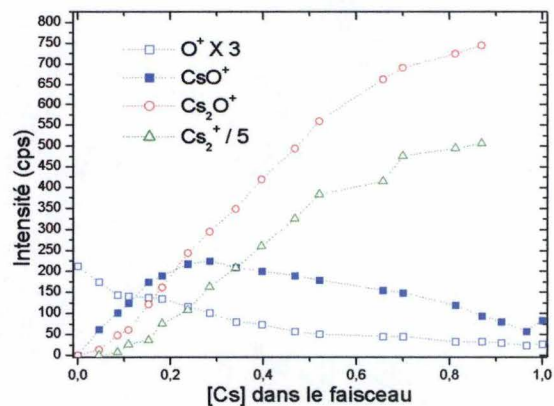
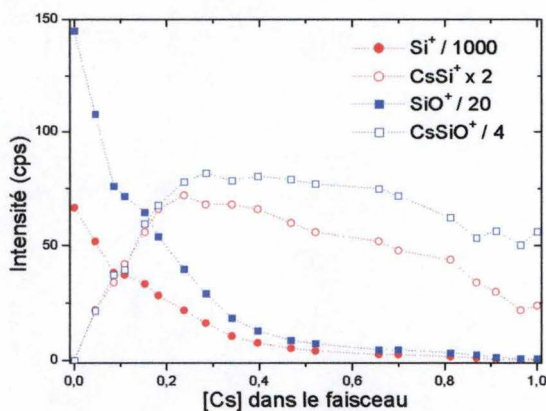
Il s'agit d'une couche d'oxyde de silicium provenant d'IMEC [5] et dont l'épaisseur est de 9 nanomètres. Les conditions d'analyse sont les suivantes :

Tableau 6 - 8 : Conditions d'analyse SiO₂ sur silicium

	Type d'ions	Energie	Courant	Zone d'analyse
Analyse	Ga ⁺	25 keV	1 pA	100x100 μm ²
Erosion	Cs ⁺ /Xe ⁺	250 eV	10 nA	300x300 μm ²
	Densité (at/cm ³)	φ (eV)	P.I. (eV)*	Y** (at/ion inc.)
Cible – Si	2,32	?	8,15	0,74
O			13,6	
Cs			3,89	

* potentiel d'ionisation, ** sputtering yield calculé pour du Cs⁺ à 45° avec Trim [1]

Les courbes obtenues à 250 eV sont représentées aux figures 6 – 12a et 6 – 12b.



Figures 6 – 12a et 6-12b : Signaux relatifs à la couche d'oxyde de silicium en fonction de la concentration de césium dans le faisceau.

De manière surprenante, les signaux Si⁺, SiO⁺ et O⁺ décroissent exponentiellement avec la concentration en césium dans le faisceau. Alors que les signaux CsSi⁺, CsO⁺ et CsSiO⁺ présentent un maximum aux environs de 30%, les signaux Cs₂⁺ et Cs₂O⁺ croissent de manière

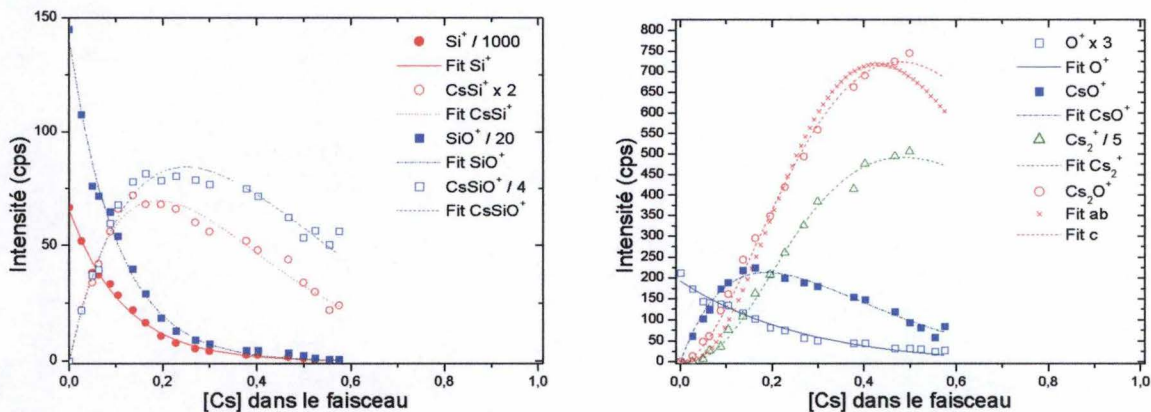
monotone et semblent tendre vers une valeur constante. Le signal de Cs^+ est saturé et celui de Cs_2Si^+ est non mesurable (≈ 0).

Ces tendances sont semblables à celles observées pour les échantillons métalliques et ne sont en aucun cas justifiées par le modèle de rupture de liaisons. Par conséquent, nous ferons l'hypothèse que l'implantation d'une grande quantité de césium dans la couche d'oxyde de silicium modifie fortement ses propriétés physiques et nous appliquerons le modèle de l'effet tunnel aux résultats obtenus.

La concentration maximale calculée de césium en surface pour la couche de SiO_2 est de :

$$[Cs]_{surf} = \frac{1}{1+Y} = \frac{1}{1+0,74} = 0,57 = 57 \%$$

Les courbes relatives à l'oxyde de silicium en fonction de la concentration calculée de césium en surface sont les suivantes :



Figures 6 – 13a et 6-13b : Signaux et fits relatifs à la couche d'oxyde de silicium en fonction de la concentration de césium en surface.

Les fits obtenus pour les différents signaux sont très satisfaisants et justifient l'hypothèse établie ci-dessus. La notion de fonction de travail sera assimilée, pour la couche d'oxyde de silicium, à la limite inférieure de la bande interdite (10,2 eV sous le niveau du vide). Les paramètres de fits sont résumés au tableau 6 – 9 page suivante.

Les signaux Si^+ , SiO^+ et O^+ décroissent exponentiellement avec des paramètres β valant respectivement -7,5, -8,8 et -2,8. La vitesse d'échappement de l'oxygène serait donc supérieure à celles du Si^+ , elle-même supérieure à celle du SiO^+ .

Les fonctions de travail du silicium et de l'or sont respectivement de 4,85 et de 5,10 eV alors que la limite inférieure de la bande interdite de l'oxyde de silicium est de 10,2 eV.

Ceci explique pourquoi les maxima des courbes $CsSi^+$, CsO^+ et $CsSiO^+$ correspondent à des concentrations de césium en surface largement supérieures à celle obtenues pour les échantillons métalliques de silicium et d'or. Etant donnée la similitude entre les signaux $CsSi^+$ et $CsSiO^+$, nous considérerons que les clusters $CsSiO^+$ se forment selon le mécanisme $Cs^+ + SiO^0 \rightarrow CsSiO^+$.

Le signal Cs_2O^+ est modélisé selon les équations 6 – 13 et 6 – 14. Seul le second fit décrit de manière probante les résultats expérimentaux, ce qui indique que les clusters Cs_2O^+ se forment principalement selon l'équation $Cs^+ + Cs^+ + O^- \rightarrow Cs_2O^+$.

L'absence de signal Cs_2Si^+ est probablement due au manque d'atomes Si^0 ou d'ions Si^- , nécessaires à la formation des clusters. Cette absence est due à la présence d'oxygène et peut s'expliquer par le modèle de rupture de liaison. En effet, lorsque les molécules SiO sont brisées par le bombardement ionique, il est très probable que l'oxygène emporte l'électron disponible et que la rupture se fasse suivant l'équation $SiO \rightarrow Si^+ + O^-$. Ces ions peuvent encore être « compensés » par effet tunnel avec une probabilité dépendant de la limite inférieure de la bande interdite et de la couche dipolaire induite en surface par le césium.

Les paramètres sont résumés au tableau 6 – 9.

Tableau 6 - 9 : Récapitulatif SiO_2 , 250 eV

Si	Fits	C	$B_{Si/O}$	β_{Cs}	α_{Si}
Si^+	$I(Si^+) = C \cdot (1 - [Cs]) \cdot \exp(\beta_{Si} \cdot [Cs])$	2444	-7,5	/	/
Si_2^+	$I(Si_2^+) = C \cdot (1 - [Cs])^2 \cdot \exp(\beta_{Si} \cdot [Cs])$	n.m.*	n.m.*	/	/
Cs^+	$I(Cs^+) = C \cdot [Cs] \cdot \exp(\beta_{Cs} \cdot [Cs])$	Saturé	/	/	/
SiO^+	$I(SiO^+) = C \cdot (1 - [Cs]) \cdot \exp(\beta_{SiO} \cdot [Cs])$	268	-8,8	/	/
O^+	$I(O^+) = C \cdot (1 - [Cs]) \cdot \exp(\beta_O \cdot [Cs])$	64	-2,8	/	/
$CsSi^+$	$I(CsSi^+) = C \cdot (1 - [Cs]) \cdot [Cs] \cdot \exp(\beta_{Cs} \cdot [Cs])$	5,35	/	-4,0	/
CsO^+	$I(CsO^+) = C \cdot (1 - [Cs]) \cdot [Cs] \cdot \exp(\beta_{Cs} \cdot [Cs])$	3021	/	-4,1	/
$CsSiO^+$	$I(CsSiO^+) = C \cdot (1 - [Cs]) \cdot [Cs] \cdot \exp(\beta_{Cs} \cdot [Cs])$	80	/	-2,7	/
Cs_2^+	$I(Cs_2^+) = C \cdot [Cs]^2 \cdot \exp(\beta_{Cs} \cdot [Cs]) \cdot (1 - \exp(\beta_{Cs} \cdot [Cs]))$	$2,2 \cdot 10^4$	/	-4,7	/
Cs_2Si^+	$I(Cs_2Si^+) = C \cdot (B \cdot [Cs])^2 \cdot \exp(\beta_{Cs} \cdot [Cs]) \cdot (1 - \exp(\beta_{Cs} \cdot [Cs]))$	Nul	/	/	/
Cs_2O^+	$I(Cs_2O^+) = C \cdot [Cs]^2 \cdot (\exp(\beta_{Cs} \cdot [Cs]) \cdot (1 - \exp(\beta_{Cs} \cdot [Cs])) \cdot (1 - [Cs]))$	44075	/	-3,9	/
	$I(Cs_2Si^+) = C \cdot [Cs]^2 \cdot \exp(\beta_{Cs} \cdot [Cs]) \cdot (1 - [Cs]) \cdot \exp(\alpha_{Si} \cdot [Cs])$	296	/	-4,0	5,7

* non mesuré

Conclusion oxyde de silicium

L'augmentation drastique des rendements ioniques positifs (Si^+ , SiO^+) s'explique par la rupture de la molécule SiO et la capture d'un électron du silicium par l'oxygène. Ce mécanisme est décrit par le modèle de rupture de liaisons qui, malheureusement, n'explique par les variations de rendements ioniques obtenues en variant la concentration en césium dans le faisceau.

L'allure de ces courbes étant semblable à celle des courbes relatives au silicium et à l'or, des fits basés sur le modèle de l'effet tunnel électronique furent proposées afin de modéliser les résultats obtenus.

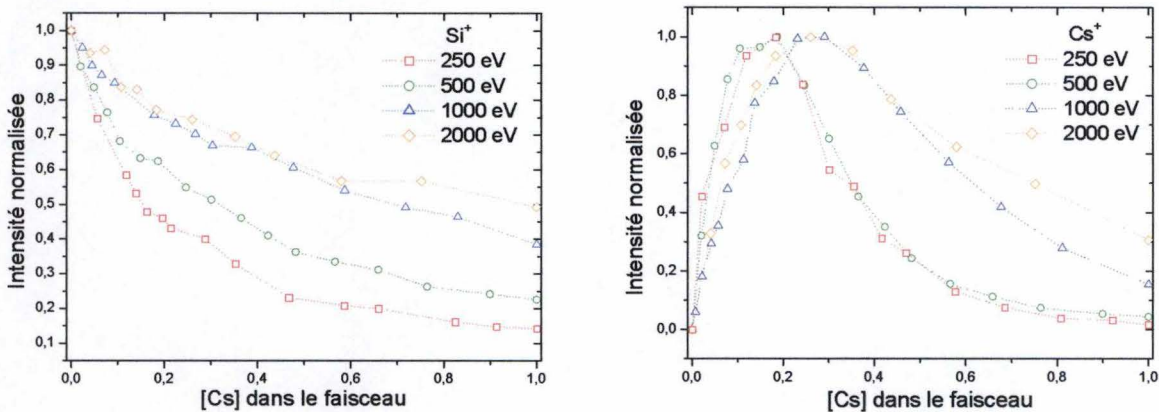
Cette étude s'avérant probante, il est probable que les ions de césium implantés dans la couche d'oxyde de silicium modifient fortement sa structure et ses propriétés physiques, nécessitant le développement d'un modèle plus adapté.

6.4 Cs/Xe et observations expérimentales

Comme nous l'avons discuté dans les chapitres précédents, les paramètres expérimentaux jouent un rôle très important dans les mécanismes de formations des ions moléculaires MCs_n^+ . Ce paragraphe se propose d'étudier plus quantitativement l'influence de l'énergie du faisceau d'érosion et du coefficient du sputtering.

6.4.1 Cs/Xe et énergie

L'échantillon de silicium pur fut bombardé à 250, 500, 1000 et 2000 eV. Les figures 6 – 14a et 6 – 14b représentent les courbes de Si^+ et Cs^+ en fonction de l'énergie de co-sputtering.



Figures 6 – 14a et 6-14b : Signaux Si^+ et Cs^+ en fonction de la concentration de césium dans le faisceau et à différentes énergies.

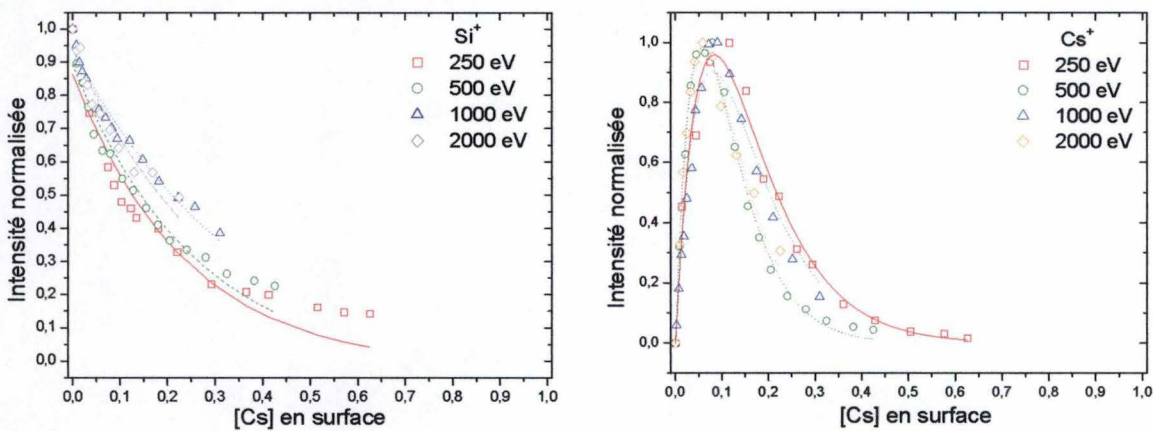
Comme nous l'avons vu précédemment, la concentration de césium en surface diminue avec le coefficient de pulvérisation Y . Lorsque l'énergie du co-sputtering augmente, Y augmente proportionnellement et la concentration réelle de césium en surface diminue. Il est donc nécessaire de calibrer les échelles de césium en surface pour chaque énergie avant de comparer les courbes Si^+ et Cs^+ . Les coefficients de sputtering et l'énergie moyenne des ions pulvérisés sont simulés grâce au programme *TRIM* [1].

Les résultats obtenus pour à une couche composée de 95% de silicium et de 5% de césium sont les suivant :

Tableau 6 - 10 : Simulations Si 95% - Cs 5%

	Y (at/ion)	Ener. Moy. Si^+ (eV)	Ener. Moy. Cs^+ (eV)
250 eV	0,71	8,6	3,7
500 eV	1,41	12,1	5,7
1000 eV	2,37	16,1	6,6
2000 eV	3,82	21,8	10,5

Les courbes de Si^+ , de Cs^+ et les fits correspondants en fonction de la concentration de césium en surface et de l'énergie de bombardement sont présentées aux figures 6 – 15a et 6 – 15b.



Figures 6 – 15a et 6-15b : Signaux Si^+ et Cs^+ en fonction de la concentration estimée de césium en surface et de l'énergie de bombardement.

Les paramètres obtenus sont les suivants :

Tableau 6 – 11: Paramètres β en fonction de l'énergie de co-sputtering

	β_{Si}	β_{Cs}
250 eV	-3,3	-12,0
500 eV	-2,9	-17,1
1000 eV	-1,9	-12,4
2000 eV	-2,4	-16,4

Pour le Si^+ , le paramètre β semble décroître légèrement avec l'énergie de bombardement et donc avec la vitesse d'échappement des atomes ; le paramètre β correspondant au césium varie de manière aléatoire et est largement supérieur en valeur absolue à celui du silicium.

En première approximation, considérons que les ions pulvérisés s'échappent perpendiculairement à la surface de l'échantillon. Leur énergie peut alors être transformée en vitesse d'échappement perpendiculaire et la figure 6 – 17 peut être tracée. Les paramètres β présentés ci-dessous sont issus d'études similaires à celles discutées précédemment et ne concernent que les ions monoatomiques.

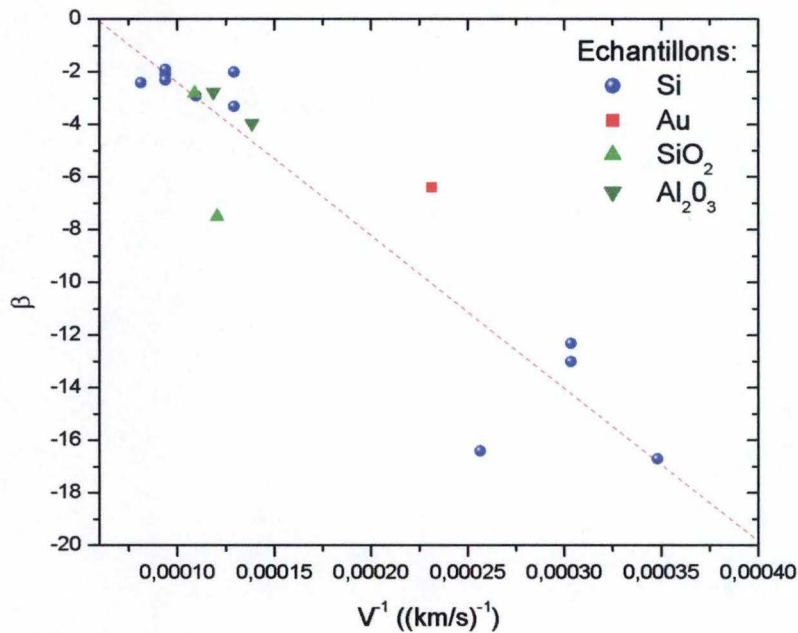


Figure 6 –17: Paramètre β en fonction de l'inverse de la vitesse d'échappement.

Les vitesses d'échappement sont calculées à partir de la relation $v = \sqrt{\frac{2.E_c}{m}}$ avec m en kilogrammes et E_c l'énergie cinétique en joules. La décroissance linéaire de β avec la vitesse d'échappement est en accord avec les équations 2 – 5 et 6 – 2:

$$P_M^+ = k \cdot \exp\left(\frac{\Phi_0 - I}{c \cdot v_{\perp}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{A}{c \cdot v_{\perp}} [Cs]\right) \text{ et donc } \beta = -\frac{A}{c \cdot v_{\perp}} \quad \text{équation 6-20}$$

Le rapport $\frac{A}{c}$ est mesuré sur la figure 6 – 17 et vaut $5,8 \cdot 10^5$.

Les points expérimentaux relatifs à l'oxyde d'aluminium correspondent à une étude similaire à celle réalisée sur l'oxyde de silicium, non discutée dans ce travail.

Conclusion

Basée sur de nombreuses approximations, cette étude du paramètre β en fonction de l'inverse de la vitesse d'échappement des atomes pulvérisés permet non seulement de vérifier la dépendance linéaire prédite par la théorie du modèle de l'effet électronique, mais également d'établir un lien entre les différents résultats discutés dans ce travail (échantillons métalliques et composés chimiques).

6.4.2 Cs/Xe et coefficients de sputtering

Dans ce travail, les coefficients de pulvérisation du césium et du xénon sont approximés comme étant égaux. La différence entre leurs masses étant d'une seule unité de masse atomique, le coefficient de pulvérisation Y du co-sputtering césium/xénon a été considéré comme constant de 0 à 100% de césium dans le faisceau. Il est possible de vérifier cette approximation en calculant la valeur de Y en fonction du mélange Cs/Xe .

Cette étude est réalisée sur des couches d'or et d'oxydes d'aluminium, dont les épaisseurs sont constantes mais inconnues. Les coefficients de pulvérisation obtenus en mesurant le temps nécessaire pour atteindre l'interface couche/substrat ne sont donc pas absolus. Les résultats sont présentés à la figure 6 – 18.

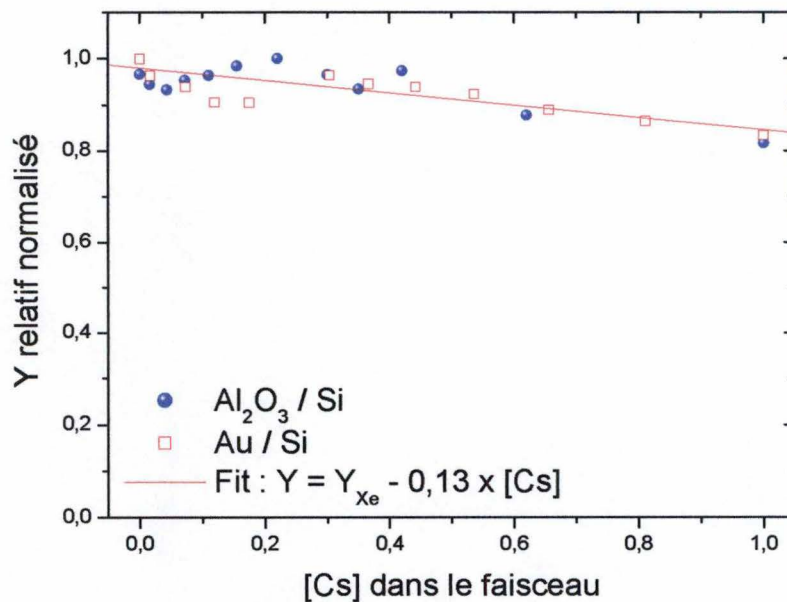


Figure 6 – 18: Y relatif normalisé en fonction de la concentration de césium dans le faisceau, pour les échantillons d'or et d'oxyde d'aluminium.

Adsorbés en surface de l'échantillon ou implantés dans la cible, les ions de césium modifient les propriétés physiques et chimiques de l'échantillon [6, 7]. Même si des effets d'écrantage (ou *shielding*) ont déjà été observés, peu d'études décrivent les processus selon lesquels le césium interagit avec la matière.

Il pourrait, par exemple, modifier la densité de la cible ou son énergie de liaison de surface, entraînant la décroissance du coefficient de pulvérisation.

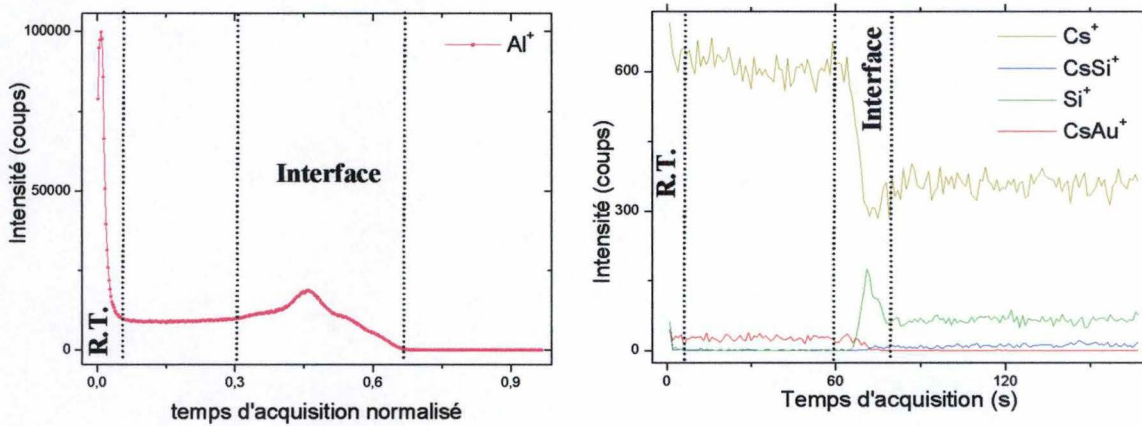
Contrairement à l'alcalin, le xénon est inerte chimiquement et ne se lie pas aux atomes de la cible. Après l'avoir heurtée, ces ions diffusent dans la matière et/ou se perdent dans la chambre d'analyse sans altérer le coefficient de pulvérisation.

La linéarité de la décroissance de Y avec la concentration de césium dans le faisceau renforce l'hypothèse selon laquelle la concentration réelle de césium en surface varierait linéairement avec celle du faisceau.

Ce phénomène devra être considéré lors de la conception des futurs modèles.

6.4.3 Cs/Xe et régions transitoires

Les régions transitoires ou *transient regions* sont très étudiées en *SIMS*. Elles constituent les régions d'un profil durant lesquelles les rendements ioniques varient pour atteindre leurs régimes stationnaires. Ces variations peuvent être dues à diverses raisons comme par exemple la pulvérisation de la couche de contamination en surface (oxyde, etc.), une variation de densité de l'échantillon ou encore la stabilisation de la concentration de césium en surface. Comme l'illustre les figures 6 – 19a et 6 – 19b, les régions transitoires se situent essentiellement au début du profil et à l'interface entre deux couches.



Figures 6 – 19a et 6 – 19b : Profils d'une couche d'oxyde d'aluminium et d'une couche d'or réalisés au césium. Les régions transitoires sont rencontrées au début des profils et à l'interface avec le substrat.

La figure 6 – 19a représente le signal d'Al⁺ pour une couche d'oxyde d'aluminium alors que la figure b illustre le profil d'une couche d'or sur silicium. Réalisés au césium, ces profils présentent d'importantes régions transitoires durant lesquelles la concentration en césium varie fortement. Même si cette variation n'est probablement plus linéaire lorsque la concentration de césium en surface devient importante, ces régions transitoires peuvent être étudiées grâce au mode césium/ xénon.

L'étude de la région transitoire rencontrée au début du profil de l'oxyde d'aluminium en fonction de la concentration de césium dans le faisceau est présentée à la figure 6 – 20.

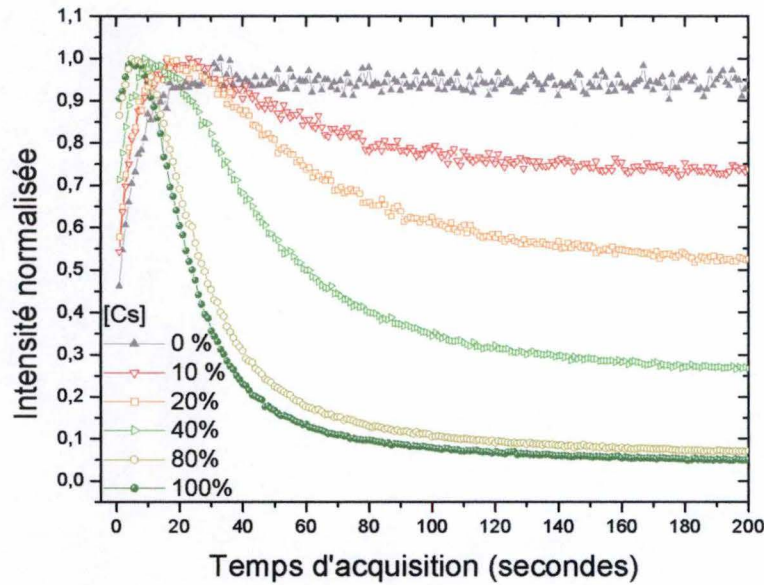


Figure 6 – 20: Région transitoire relative au signal Al^+ en fonction de la concentration en césium dans le faisceau.

Durant les 20 premières secondes du profil, le signal Al^+ relatif au faisceau de xénon pur augmente de 200% et se stabilise. Cette augmentation est due à la présence d'oxygène, dont la concentration croît avec la pulvérisation de la couche de contamination de surface.

Les signaux relatifs aux faisceaux contenant du césium augmentent durant les 20 premières secondes avant de décroître exponentiellement avec le temps d'acquisition. Cet effet est dû à l'augmentation de la concentration de césium en surface, diminuant la probabilité d'ionisation positive de l'aluminium.

Pour un faisceau de césium pur, la période transitoire devrait donc coïncider avec la courbe du signal Al^+ en fonction de la concentration de césium dans le faisceau. Le résultat est présenté à la figure 6 – 21, page suivante.

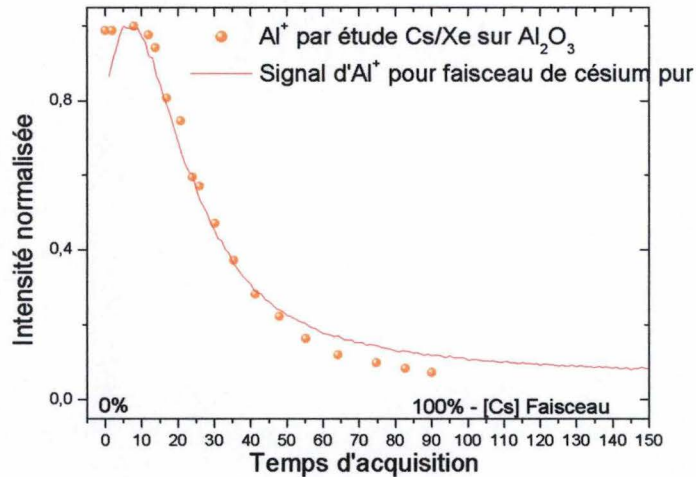


Figure 6 – 21 : Comparaison signaux Al^+ obtenus par étude Cs/Xe (disques pleins) et par profilage classique avec un faisceau de césium pur (trait plein).

Après 10 secondes d'acquisition, le signal d' Al^+ décroît exponentiellement pour atteindre une valeur constante, égale à la valeur mesurée pour un faisceau de césium pur en mode Cs/Xe. La décroissance du signal d'aluminium peut être modélisée grâce aux équations discutées précédemment pour l'échantillon d'oxyde de silicium. La concentration stationnaire de césium est estimée à 53%.

De la même manière, le Cs/Xe permet la compréhension de la région transitoire présentée par le signal $CsAl^+$. Le résultat est le suivant :

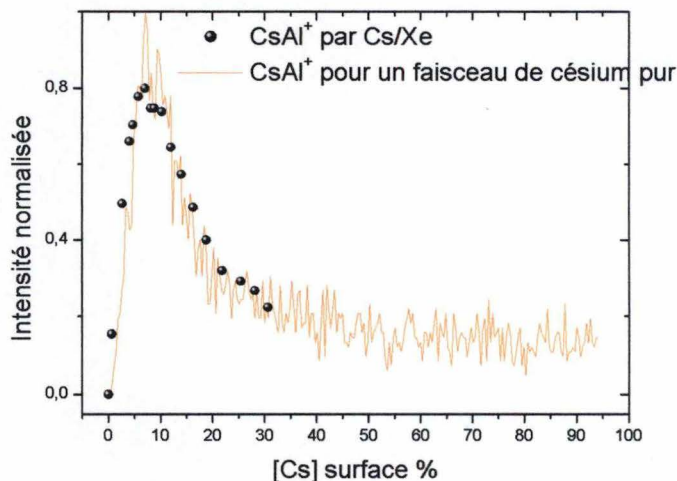


Figure 6 – 22: Comparaison des signaux $CsAl^+$ obtenus par étude Cs/Xe (disques pleins) et par profilage classique avec un faisceau de césium pur (trait plein).

6.5 Conclusion

Dans ce chapitre, les intensités des signaux relatifs à une cible de silicium pur et à une couche d'or évaporée sur du silicium en fonction de la concentration de césium dans le faisceau ont été étudiées. Le modèle de l'effet tunnel électronique nous a non seulement permis d'interpréter et de modéliser les résultats obtenus, mais également de vérifier la véracité du modèle de recombinaison.

Un échantillon d'oxyde de silicium fut ensuite étudié. Contrairement aux hypothèses établies pour ce type de cible, les signaux relatifs à l'oxyde sont parfaitement décrits par le modèle de l'effet tunnel électronique. Cette observation indique que l'implantation de césium dans la matrice d'oxyde modifie fortement les propriétés intrinsèques de ce dernier.

L'impact de l'énergie de bombardement et du coefficient de pulvérisation sur les rendements ioniques furent également étudiés. Conformément au modèle de l'effet tunnel électronique, le paramètre β varie avec la vitesse d'échappement des ions pulvérisés, qui est directement liée à l'énergie d'impact.

Finalement, le mode *Cs/Xe* est utilisé pour l'étude des régions transitoires, souvent rencontrées en *SIMS*. Celles-ci peuvent être modélisées par les équations développées dans ce travail.

Références du chapitre 6

1. *W. Eckstein and J. Biersack*, Nucl. Inst. and Methods, 1984. Vol. **B2**: p. 550.
2. ION-TOF, Muenster, <http://www.ion-tof.com/>
3. *Johan Vlekken, et al.*, Int. Jour. of Mass. Spectrom. and Ion Proc., 1996. Vol. **156**: p. 61-66.
4. *Y. Gao, Y. Marie, and H.N. Migeon* in *Proceedings of the 9th conference on secondary ion mass spectrometry*, A. Benninghoven Editor. 1994, Elsevier: Amsterdam p. **382**.
5. IMEC, Leuven, <http://ww.imec.be/>
6. *A. Zangwill*, Physics at surfaces, ed. 1988: Cambridge University Press.
7. *K. Miethe, W. H. Gries, and A. Pöcker* in *Proceedings of the fifth International conference*, A. Benninghoven Editor. 1985, Springer: Berlin.

Conclusions générales et perspectives

L'effet de matrice est omniprésent dans le monde du *ToF-SIMS*. Si les clusters MCs_n^+ y sont moins sensibles que leurs homologues M^+ , ils restent néanmoins difficiles à utiliser et ne permettent pas la mesure directe d'une concentration dans une matrice inconnue. Ainsi, de nombreuses questions relatives aux mécanismes de formation des clusters sont encore insolubles et de nouvelles méthodes dédiées à leur étude ont été développées.

La co-pulvérisation de césium et de xénon est un outil performant pour l'étude des clusters MCs_n^+ . Comme nous l'avons discuté dans ce travail, cette méthode permet l'optimisation des rendements ioniques positifs via l'optimisation de la mixture Cs/Xe. En d'autres mots, la dilution du faisceau de césium par des ions de xénon permet le contrôle de la concentration de césium de surface tout en gardant une vitesse d'érosion constante. Cette optimisation est d'autant plus importante lors de profils à basse énergie, pour lesquels le coefficient de pulvérisation est faible et la concentration de césium en surface très élevée, entraînant une diminution drastique des rendements ioniques positifs.

Le co-sputtering de Cs/Xe permet également l'étude fondamentale de l'évolution des rendements ioniques en fonction de la concentration de césium dans le faisceau. Les résultats obtenus ont été modélisés grâce à des formules mathématiques simples, basées sur le modèle de l'effet tunnel électronique. Ces modèles décrivent parfaitement les points expérimentaux lorsque la concentration de césium en surface n'est pas trop élevée et ont permis d'établir un graphe de l'évolution du paramètre β en fonction de l'inverse de la vitesse d'échappement. Pour les ions monoatomiques, la relation linéaire prédite par le modèle de l'effet tunnel électronique fût vérifiée.

La décroissance linéaire du coefficient de pulvérisation avec l'augmentation de la concentration en césium dans le faisceau, mesurée de manière relative dans ce travail, renforce l'hypothèse selon laquelle la concentration de césium en surface varie linéairement avec celle du faisceau. Ce paramètre devra être considéré dans les modèles futurs.

Malheureusement, de nombreuses questions restent non résolues à l'issue de ce mémoire. La différence entre les paramètres β relatifs aux signaux MCs^+ et Cs^+ ne s'explique pas. Si l'ion MCs^+ est formé par la recombinaison d'un ou de plusieurs ions de césium avec un neutre au dessus de la cible et après l'ionisation du césium, ces paramètres devraient être

identiques. Cette question pourrait être élucidée en étudiant un échantillon métallique mixte. Ce système permettrait d'ignorer la concentration de césium en surface, commune aux métaux présents dans la matrice, et d'étudier l'évolution des signaux en fonction de la nature des éléments étudiés (masse, énergie, potentiel d'ionisation, affinité électronique, etc.).

Les études menées sur des oxydes (SiO_2 , Al_2O_3) indiquent, après calibration de l'échelle de césium en surface, que les signaux varient de manière similaire à ceux obtenus sur les échantillons métalliques. A défaut de mieux, le modèle de l'effet tunnel électronique fût appliqué pour l'interprétation de ces résultats et contre toute attente, ils furent probants. Il semble donc que l'adsorption et l'implantation de césium dans ces cibles modifient fortement leurs propriétés physiques. Ce phénomène nécessite de plus amples investigations et le développement de modèles théoriques plus adaptés.

Les objectifs de ce travail étaient d'investiguer les possibilités du canon césium/xénon dans le but de développer une méthode de profilage quantitative en *ToF-SIMS*. Cet objectif est atteint et le co-sputtering de Cs/Xe s'avère être un outil très performant pour l'étude fondamentale de l'ionisation et des mécanismes de formation des ions moléculaires. S'il suscite autant de questions qu'il en solutionne, il permet néanmoins de profiler des couches ultraminces avec une bonne résolution en profondeur et en gardant une concentration de césium en surface optimale.

Publications et Activités scientifiques relatives à ce travail

- **Septembre 2004** : Abstract et communication orale à "**SIMS EUROPE 2004**" (Munster - Allemagne) : "Cesium/Xenon Dual Beam Depth Profiling: Influence of the Sputtering Parameters on the Cesium Surface Concentration"
- **Mai 2004** : Abstract et communication orale à "**Belgian Physical Society 2004**" (Mons - Belgique) : "Cesium/Xenon Dual Beam Depth Profiling : A New Approach For Semi-quantitative Depth Profiles With ToF-SIMS".
- **Septembre 2003** : **Publication** "CESIUM/XENON DUAL BEAM DEPTH PROFILING WITH TOF-SIMS: MEASUREMENT AND MODELING OF M+, MCs+, AND M2Cs+ YIELDS", **Applied Surface Science, Vol 231-232C, p. 749-753** (en annexe)
- **Septembre 2003** : Abstract et communication orale à "**SIMS International XIV**" (San Diego, US, CA) : "CESIUM/XENON DUAL BEAM DEPTH PROFILING WITH TOF-SIMS: MEASUREMENT AND MODELING OF M+, MCs+, AND M2Cs+ YIELDS"
- **Septembre 2002** : Abstract et poster à "**SIMS EUROPE 2002**" (Munster, Allemagne)

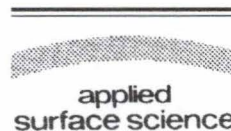


ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Applied Surface Science 231–232 (2004) 749–753



www.elsevier.com/locate/apsusc

Cesium/xenon dual beam depth profiling with TOF-SIMS: measurement and modeling of M^+ , MCs^+ , and $M_2Cs_2^+$ yields

J. Brison^{a,*}, T. Conard^b, W. Vandervorst^b, L. Houssiau^a

^aUniversity of Namur (FUNDP), LISE laboratory, 61, rue de Bruxelles, B-5000 Namur, Belgium

^bIMEC, Kapeldreef 75, B-3001 Leuven, Belgium

Available online 25 May 2004

Abstract

Using Cs^+ in the TOF-SIMS dual beam mode offers a semi-quantitative solution to depth profiling. Specifically, the use of these alkali ions strongly increases negative ion yields, decreases the positive ones and allows the formation of MCs^+ and MCs_2^+ clusters. Recently, Niehuis and Grehl [Proceedings SIMS XII (2000) 49] developed a new approach consisting of co-sputtering Xe and Cs in order to control the Cs surface concentration, thus allowing the optimization of elemental and cluster ion yields.

We applied that technique on different well-defined samples (e.g. Si, SiO_2 and Al_2O_3) and we monitored positive ions (e.g. Si^+ , Al^+ , $CsSi^+$, $CsAl^+$, CsO^+ , Cs_2O^+ , Cs_2Si^+ , etc.) as a function of the sputtering beam Cs concentration.

First, we observed the decrease of the elemental ions due to the work function lowering, as is predicted by the tunneling model. We then studied the behavior of the MCs^+ and the MCs_2^+ clusters.

The MCs^+ yield exhibits a maximum at a given Cs/Xe beam concentration ratio, depending on the studied element M and also on its chemical environment (e.g. Si and SiO_2), and on the energy of the Cs beam. In other words, it is hypothesized that this yield maximum is a consequence of the competition between the varying surface Cs coverage (direct concentration effect) and the decreasing ionization probability due to that varying Cs [Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 127; Phys. Rev. B 29 (1984) 2311; K. Wittmaack, Proceedings SIMS VIII, (1992) 91]. Simple models based on the tunneling model were applied to interpret our results.

The MCs_2^+ signal behaves in a very different way. As shown by Gao [Y. Gao, Y. Marie, F. Saldi, H.N. Migeon, Proc. SIMS IX, (1994) 382], these clusters are predominant for electronegative elements and increase in a monotonous way with Cs beam concentration.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: TOF-SIMS; MCs cluster; Cesium; Depth profiles; Quantification; Ionization

1. Introduction

The study of the MCs_n^+ clusters under Cs^+ bombardment has shown their low sensitivity to matrix

effect and their applicability to quantitative profiles [1–3]. Unfortunately, after first rising in proportion to rising Cs surface concentration, the MCs^+ yields eventually begin to drop off with high Cs^+ surface concentration due to the dramatic decrease of the work function of the surface, which in turn leads to a decrease of the cesium ionization probability [4–8]. That effect is stronger at low energy with the decrease

* Corresponding author. Tel.: +32-81-725236;

fax: +32-81-724595.

E-mail address: jeremy.brison@fundp.ac.be (J. Brison).

of the sputter yield leading to even higher Cs^+ stationary surface concentration.

To circumvent the problem, we applied a technique developed by Niehuis and Grehl, consisting of the dilution of the Cs sputter beam by Xe ions. That new approach allows the variation of the sputter beam composition from pure Xe to pure Cs in order to optimize the MCs_n^+ yields [9].

We applied the technique to Si, SiO_2 , and Al_2O_3 layers and we monitored elemental and cluster ions. Furthermore, we used the tunneling and the recombination models to fit our results (M^+ and MCs^+ signals) and to better understand the elemental and cluster ions formation.

2. Experimental

Experiments were performed with a TOF-SIMS IV. The Ga beam for analysis has an energy of 25 keV and hits the target at an angle of 45° . The low energy sputter gun allows the dilution of the Cs beam by Xe ions in the mode called “Cesium–Xenon”. The dual beam unit consists of a cesium and a xenon beam operating simultaneously and thus having the same energy and spot size. A pulsed and tunable 90° deflection unit selects cesium or xenon ions at a

repetition rate of 10 kHz and defines the Cs–Xe beam composition from pure Xe to pure Cs [9]. A single timing parameter defines the cesium (or xenon) current fraction in the beam. Those currents were then measured separately before each profile and defined the cesium concentration in the beam. That low energy sputter beam struck the target at an angle of 45° and was operated at 250 eV. We used a raster of $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ for the Ga gun and a raster of $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$ for the sputter beam; the analysis beam ion fluence did not exceed 0.1% of the sputter one. Studied samples were Si, SiO_2 , and Al_2O_3 . Silicon and aluminum oxides were prepared at IMEC and were 10 nm thick. The pure silicon wafer was pre-sputtered with Xe ions in order to remove the native oxide.

3. Results

3.1. Si wafer and silicon oxide

At first, the intensity of positive ions was studied with respect to the Cs concentration in the beam. The sputter beam energy was 250 eV. The curves relative to the silicon wafer are reported in Fig. 1. While the Si^+ intensity decreases in an exponential way with

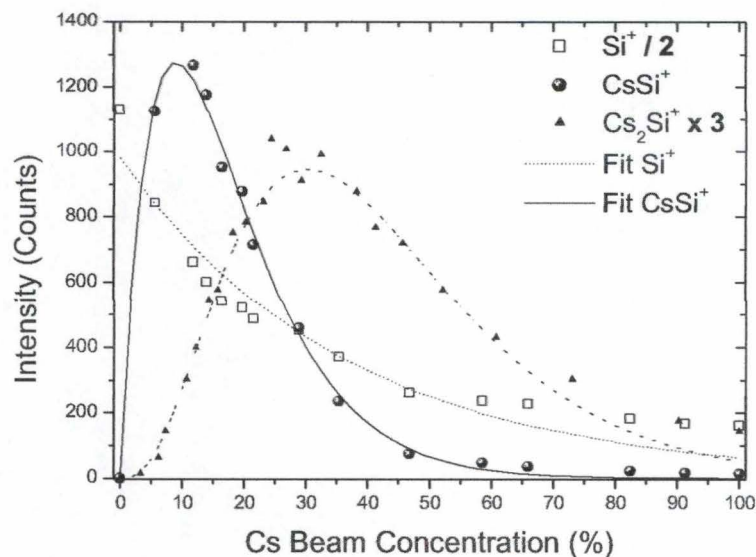


Fig. 1. Si^+ , CsSi^+ , and Cs_2Si^+ intensities vs. Cs beam concentration on the silicon wafer. The fits for Si^+ and CsSi^+ are displayed. The dashed line relative to the Cs_2Si^+ is drawn to guide the eye.

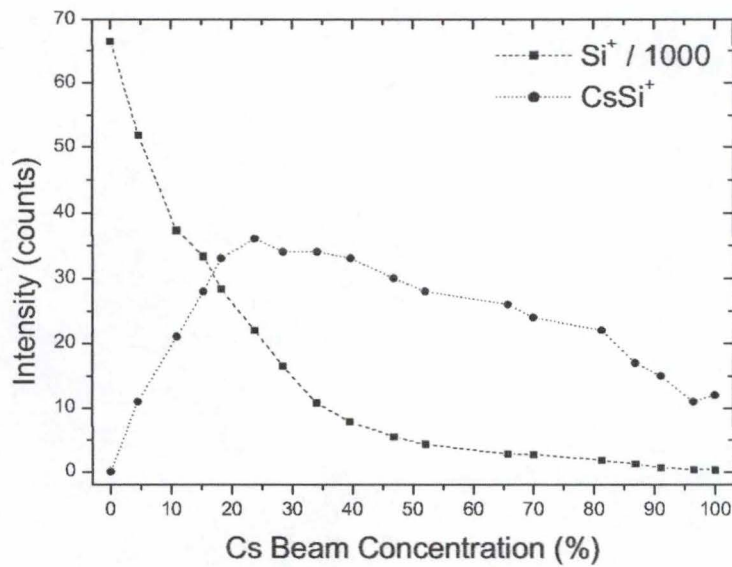


Fig. 2. Si⁺ and CsSi⁺ intensities vs. Cs beam concentration on the silicon oxide layer.

the Cs concentration in the beam, the CsSi⁺ signal reaches a maximum at 15% concentration of Cs in the beam and then decreases exponentially. The Cs₂Si⁺ signal is weak and exhibits a maximum for 30% of Cs in the beam.

The same investigations on silicon oxide are shown in Figs. 2 and 3. The positive signals (Si⁺ and O⁺)

decrease exponentially with the Cs beam concentration. The intensity of the clusters (CsSi⁺ and CsO⁺) increases to reach a maximal value for 25% of Cs in the beam and then decreases slowly. The CsSi⁺ curve is broader than the one relative to the silicon wafer.

The intensity of that cluster is one order of magnitude larger in the silicon wafer than in the silicon oxide

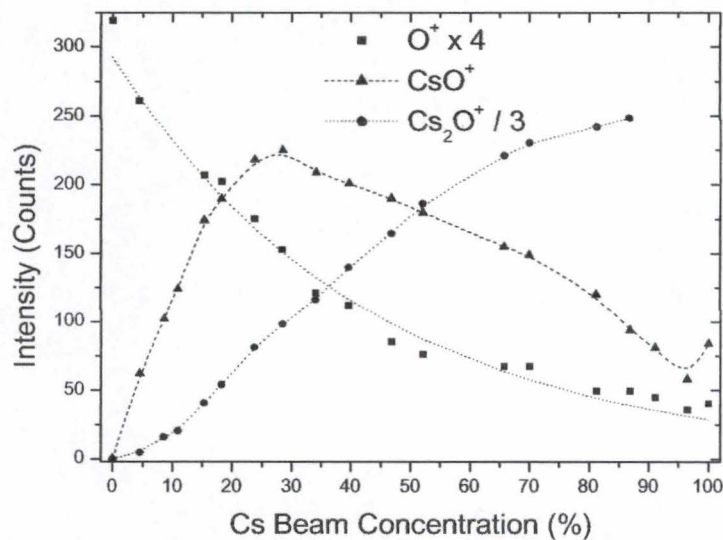


Fig. 3. O⁺, CsO⁺, and Cs₂O⁺ intensities vs. Cs beam concentration on the silicon oxide layer.

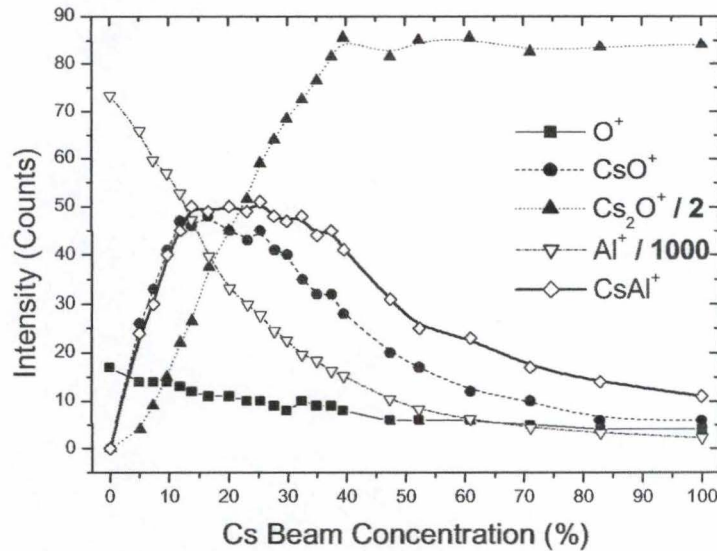


Fig. 4. Al^+ , CsAl^+ , O^+ , CsO^+ , and Cs_2O^+ intensities vs. Cs beam concentration on the aluminum oxide layer.

layer. In that layer, the intensity of the CsO^+ cluster is one order of magnitude more intense than the O^+ signal. Surprisingly, the Cs_2O^+ signal increases in a monotonous way with Cs coverage and becomes the most intense cluster signal over 20% of Cs while the Cs_2Si^+ is not detected anymore.

3.2. Aluminum oxide

The aluminum signals have analogous behaviors compared to the signals relative to the silicon oxide. While the positive curves (Al^+ , O^+) are decreasing exponentially, the CsAl^+ signal presents a maximum for a 25% concentration of Cs in the beam and the CsO^+ signal is maximum for 20% (Fig. 4). The Cs_2O^+ increases rapidly and is the most intense cluster signal for high Cs beam concentration. No Cs_2Al^+ was detected.

4. Discussion

During a sputter event, the atomic levels of the leaving atom interact with the electronic levels of the surface. At this moment, the exchange of an electron is energetically possible between the sputtered ion and the surface. In the tunneling model,

the probability to have a positive ion is given by the expressions [5]:

$$P^+ = \begin{cases} k \exp\left(\frac{\Phi - I}{cv_{\perp}}\right), & \text{when } I > \Phi \\ 1, & \text{when } I \leq \Phi \end{cases} \quad (1)$$

where k is a constant, I the ionization potential, Φ the work function, c a constant depending on the surface-ion interaction, and v_{\perp} the normal component of the leaving atom velocity. When the Cs coverage increases, one may assume that the work function decreases linearly as follows:

$$\Phi = \Phi_0 - AB[\text{Cs}] \quad (2)$$

where Φ_0 is the initial work function, A a constant, and B the coefficient of proportionality between the real Cs stationary surface concentration and the Cs beam concentration [Cs]. Consequently, the probability to have positive ions drops off in an exponential way with the Cs coverage:

$$P^+ = k \exp\left(\frac{\Phi_0 - I}{cv_{\perp}}\right) \exp\left(-\frac{AB}{cv_{\perp}}[\text{Cs}]\right) \quad (3)$$

Therefore the positive signals (Si^+ , O^+ , Al^+) should obey the following exponential decay law:

$$I(\text{M}^+) = C \exp(\beta_{\text{M}}[\text{Cs}]) \quad (4)$$

where β_M differs from one element to the other. The best-fit for the Si^+ signal (Fig. 1) is obtained with $\beta_{\text{Si}} = -2.7$.

The behavior of the MCs^+ clusters is more complex. According to the recombination model, MCs^+ clusters are formed by the emission of Cs^+ ions together with neutral M^0 and recombination above the surface as described by the following formula [1]:



If the Cs coverage is low, the ionization probability of the cesium is close to 1 and the intensity of the MCs^+ cluster depends only on the Cs surface concentration. For high Cs coverage, the intensity of the cluster suffers from the decreasing Cs ionization probability. Therefore, the MCs^+ cluster formation is a trade-off between the Cs surface concentration increase and the ionization probability decrease.

Fig. 1 shows the fit obtained with the following formula for CsSi^+ :

$$I(\text{CsSi}^+) = C'(B[\text{Cs}])(1 - B[\text{Cs}])\exp(\beta_{\text{Cs}}[\text{Cs}]) \quad (6)$$

The first bracket represents the Cs concentration, the second one is the silicon concentration and the exponential term is the Cs ionization probability. At first approximation, we assume the sputtered Si to be neutral.

The best fit between the model and the experimental results is shown in Fig. 1 and is obtained for values of $B = 0.85$ and $\beta_{\text{Cs}} = -10.0$. In the model, the parameter B can be equated to the surface Cs coverage for a pure Cs beam. Its value suggests that the Cs coverage is very high for 250 eV Cs sputtering, due to the low sputter yield. The value of parameter β_{Cs} (-10.0) is much lower than the value of parameter β_{Si} (-2.7). This could be partly due to the lower normal velocity of Cs atoms leaving the surface. It should be noticed that the model does not fit correctly the results for high Cs concentration in the beam ($>50\%$). At this point, the linear assumption made in Eq. (2) is probably not valid anymore. Indeed, the high cesium concentration could

lead to the depolarization of the alkaline layer and the work function increase could be slower than predicted by Eq. (2), leading to higher SiCs^+ signal [7].

5. Conclusion

Our results demonstrate the real improvement brought on the MCs_n^+ clusters yield by the Cs–Xe co-sputtering on pure silicon, silicon oxide and aluminum oxide. All the clusters' signals are significantly enhanced for a Cs beam concentration, with maxima that vary from 10 to 30%. The data relative to the silicon wafer were successfully interpreted by models derived from the tunneling model. Further modeling is currently being developed to better understand the MCs_2^+ formation.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge Dr. E. Niehuis and Dr. T. Grehl from ION-TOF GmbH for providing us with the pulsed and tunable Cs–Xe unit, and for fruitful discussions. The TOF-SIMS instrument was acquired thanks to the contribution of the Fonds de la Recherche Fondamentale Collective d'Initiative des Chercheurs (FRFC).

References

- [1] Y. Gao, Y. Marie, F. Saldi, H.N. Migeon, Proc. SIMS IX (1994) 382.
- [2] Y. Gao, J. Appl. Phys. 64 (1988) 3760.
- [3] J.M. Schroeer, H. Gnaser, H. Oechsner, Proc. SIMS IX (1994) 384.
- [4] M.L. Yu, N.D. Lang, Phys. Rev. Lett. 50 (2) (1983) 127.
- [5] M.L. Yu, Phys. Rev. B. 29 (4) (1984) 2311.
- [6] K. Wittmaack, Proc. SIMS VIII (1992) 91.
- [7] A. Zangwill, Cambridge University Press, 1988, p. 293.
- [8] P.A.W. van der Heide, Nucl. Instr. Meth. B 194 (2002) 489.
- [9] E. Niehuis, T. Grehl, Proc. SIMS XII (2000) 49.