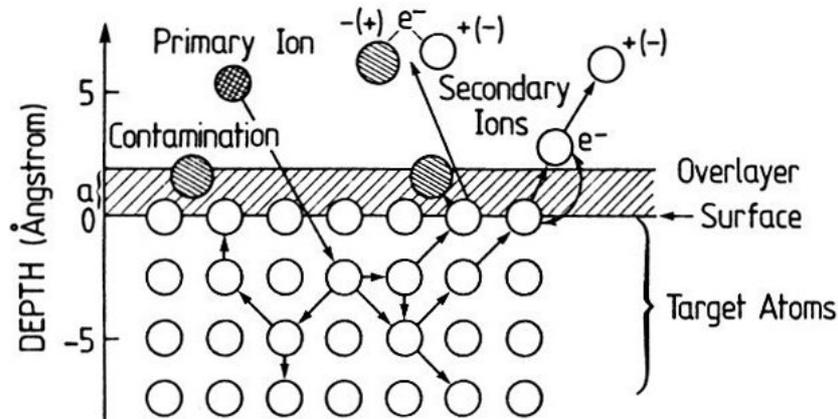


Spectrométrie d'émission d'ions secondaires.

Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS,
Scanning Ion Microscope SIM,
Secondary Neutral Mass Spectrometry SNMS (via post-ionisation).

➤ Principe.

Analyse des ions secondaires (masse/charge) produits par **pulvérisation ionique** de la surface de l'échantillon.



Spectrométrie destructive - Pulvérisation de la surface de l'échantillon par des ions primaires de grande énergie (1 à 10 keV)

Cascades de collisions atomiques - Création de défauts - Implantation d'ions primaires - Désorption d'atomes, d'ions de la surface.

La pulvérisation (*sputtering*) de la surface produit une émission d'ions dits *secondaires* ~ 1%, et d'atomes neutres ~ 99%. La fraction ionisée est analysée, en termes de rapports masse/charge, par un spectromètre de masse.

- .ions monoatomiques à charge simple: A^+ , A^- (~ 95 %),
- .ions des isotopes naturels (abondance naturelle),
- .ions monoatomiques à charge multiple: A^{q+} , A^{q-} (< 1 %),
- .ions polyatomiques homonucléaires: $(A_m)^+$, $(A_m)^-$ (< 1 %),
- .ions polyatomiques hétéronucléaires (composés): $(A_m B_n)^+$, $(A_m B_n)^-$ (< 1 %)...

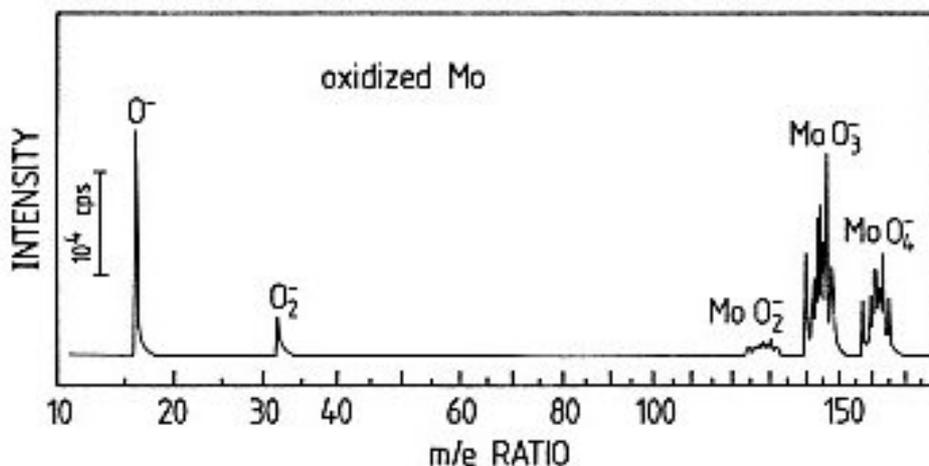
Spectrométrie d'émission d'ions secondaires.

➤ Principe - Intensité du signal d'ions secondaires.

L'intensité du signal d'ions secondaires $I_{\text{ions secondaires A [A]}}$ d'un élément A est proportionnelle :

- .à la densité de courant en ions primaires $J_0 (Z_{\text{ions pri.}}) [A/L^2]$,
- .à la surface pulvérisée $S [L^2]$,
- .à la concentration massique en élément A de masse molaire M_A de l'échantillon $C_A = m_A/m, c_A = n_A/n = (M_{\text{éch.}}/M_A)C_A [\emptyset]$,
- .au taux de pulvérisation $Y_A(Z_{\text{ions primaires}}, Z_A)$ de l'élément A, soit le nombre d'atomes A éjectés par ion primaire incident $[\emptyset]$,
- .au **degré d'ionisation de l'élément A** $\alpha_A(Z_{\text{ions pri.}}, Z_A)$, soit la fraction d'atomes A éjectés sous forme d'ions $(Y_A^+ / Y_A) [\emptyset]$,
- .aux effets de matrice sur l'élément A \mathcal{M}_A : modifications du taux de pulvérisation $Y_A(Z_{\text{ions primaires}}, Z_A)$ et du degré d'ionisation $\alpha_A(Z_{\text{ions pri.}}, Z_A)$ suivant les natures respectives de la matrice et des ions primaires $[\emptyset]$,
- .au facteur de transmission du spectromètre $\tau_A [\emptyset]$,

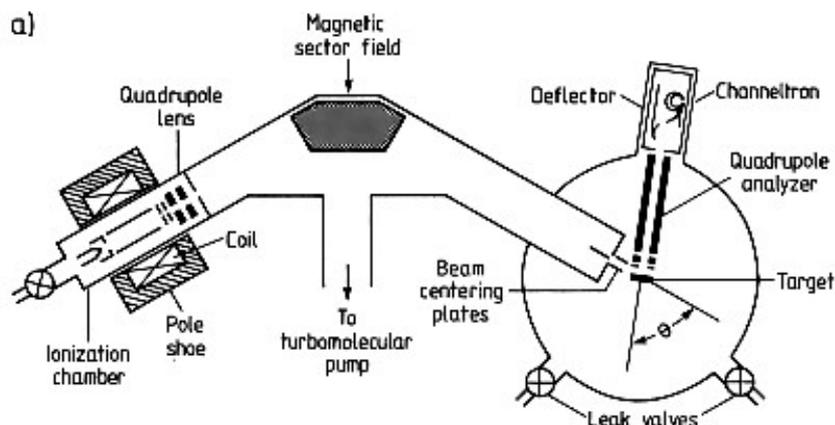
$$I_{\text{ions secondaires A}} \propto \frac{M_{\text{éch.}}}{M_A} J_0 S Y_A \alpha_A C_A \mathcal{M}_A \tau_A$$



Spectre SIMS d'un échantillon de Mo après exposition à 100 Langmuirs (L) de O_2 .
A. Benninghoven FL 9496 Balzers - *Analytik* (1971) KG2.

Spectrométrie d'émission d'ions secondaires.

➤ Mise en œuvre de la spectrométrie d'émission d'ions secondaires.



Système ultra-vide (Ultra-High Vacuum UHV) $P \sim 1.10^{-10}$ mb

Sources d'ions primaires (déterminent en partie Y , α)

.Canons à ions à cathode chaude (émission thermo-ionique) - Ions de gaz rares Ar^+ , Xe^+ ..., sources moléculaires SF_5^+ ...

.Sources à décharge plasma (*duoplasmatron*) O^- , $(O_2)^+$,

.Canons à ionisation de surface ou à métal liquide Cs^+ , Ga^+ ...

Secteur magnétique (« monochromateur »)

.Sélecteur de masse \Rightarrow faisceau monoionique,

Spectromètre de masse - Analyse en rapport (masse/charge)

Analyseur quadrupolaire (**Q**uadrupole **M**ass **A**nalyser **Q**MA), à secteurs magnétiques : résolution $(m/e)/\Delta(m/e) \approx 10\ 000$, à temps de vol (**T**ime **O**f **F**light). Principe d'un analyseur **TOF SIMS** :

1) Accélération sous champ, 2) Mesure de la vitesse, soit $\frac{1}{2}m\left(\frac{\ell}{t}\right)^2 = e.\Delta V$.

Détecteur

.Electrode de conversion + multiplicateur à dynodes (channeltron),

Système d'acquisition et de traitement des données.

Spectrométrie d'émission d'ions secondaires.

➤ Applications de la spectrométrie d'émission d'ions secondaires.

.Analyse qualitative - Composition de surface (static SIMS),

Analyse globale faisceau de \varnothing millimétrique,

Microanalyse faisceau de \varnothing micrométrique,

Concentration massique minimale détectable $\approx 0.01 \%$

.Analyse quantitative de surface (Static SIMS) précision $\pm 20 \%$

Densité de courant d'ions primaires faible 10^{-9} à 10^{-10} A/cm²,

Taux de pulvérisation Y bas 10^{-4} à 10^{-5} MC/s,

Concentration massique minimale détectable $\approx 0.01 \%$

.Étude de profils de concentration (Dynamic SIMS)

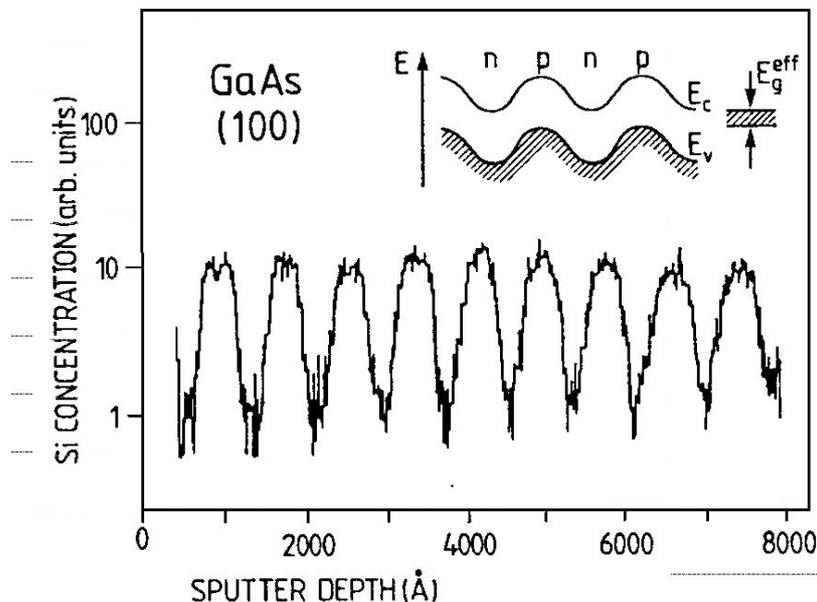
Densité de courant d'ions primaires forte 10^{-4} à 10^{-5} A/cm²,

Taux de pulvérisation Y élevés quelques MC/s,

Balayage du faisceau primaire (cratère à fond plat),

Concentration massique minimale détectable ≈ 0.5 ppm ($5 \cdot 10^{-7}$),

Résolution en profondeur $\approx 1 - 10$ nm.



Super-réseau GaAs(100) à dopage alterné: p (C), n (Si), dopage 10^{18} atomes/cm³. H. Heinecke *et al.* *J. Crystal Growth* **81** (1987) 270.

Spectrométrie d'émission d'ions secondaires.

➤ Applications de la spectrométrie d'émission d'ions secondaires.

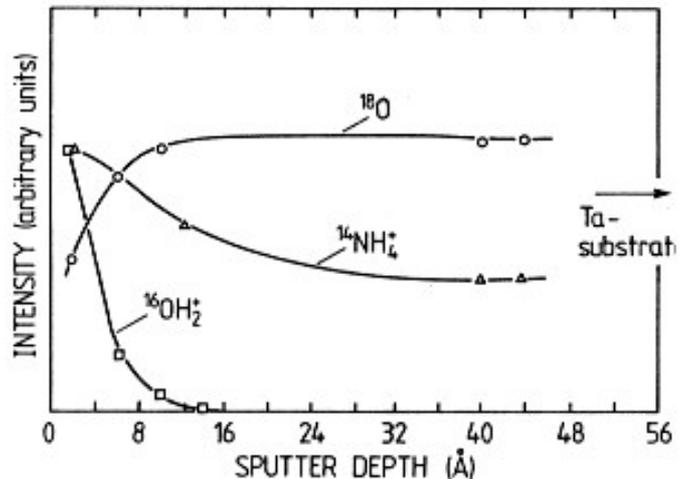
.Analyse isotopique - Résolution en masse excellente $\approx 10\ 000$.

Profil d'un oxyde de Ta obtenu par oxydation anodique en solution aqueuse de citrate d'ammonium enrichie en ^{18}O ,

Suivi de la masse 18 a.m.u (atomic mass unit) :

^{18}O	17.999161 amu,
H_2O	18.010565 amu,
NH_4	18.034374 amu.

R. Hernandez *et al.* *Rech. Aéronautique* **6** (1972)
313



.Analyse d'éléments légers.

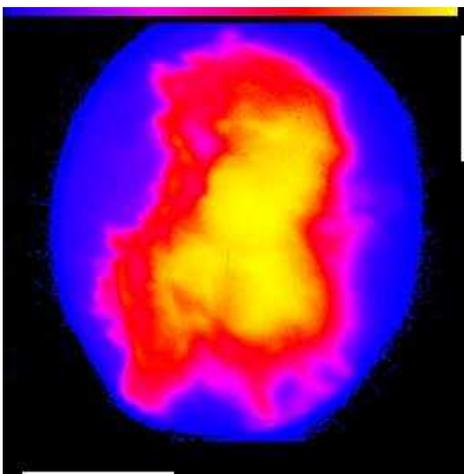
Analyse de *tout élément*, quel que soit son numéro atomique Z, notamment les éléments légers H, Li, B...

.Imagerie 2D.

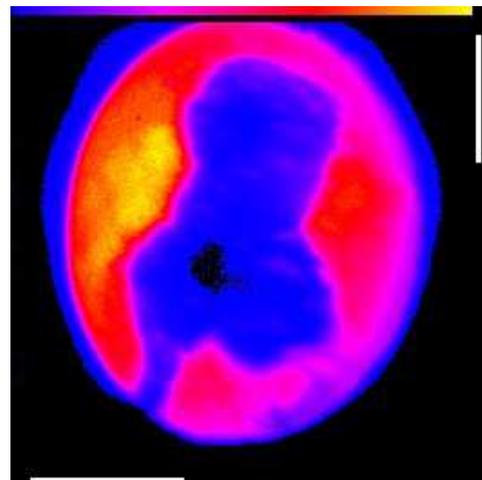
Microscope à émission ionique - Scanning Ion Microscope SIM
- carte 2D de distribution des ions secondaires - sensible chimiquement
- résolution latérale $< 100\ \text{nm}$ (TOF - SIMS).

Détecteur MOS - Interplanetary Dust Experiment - LDEF NASA.

<https://curator.jsc.nasa.gov/mic/ldef/>



Signal Si masse = 28
échelle $50\ \mu\text{m}$



Signal Al masse = 27
échelle $50\ \mu\text{m}$

Spectrométrie d'émission d'ions secondaires.

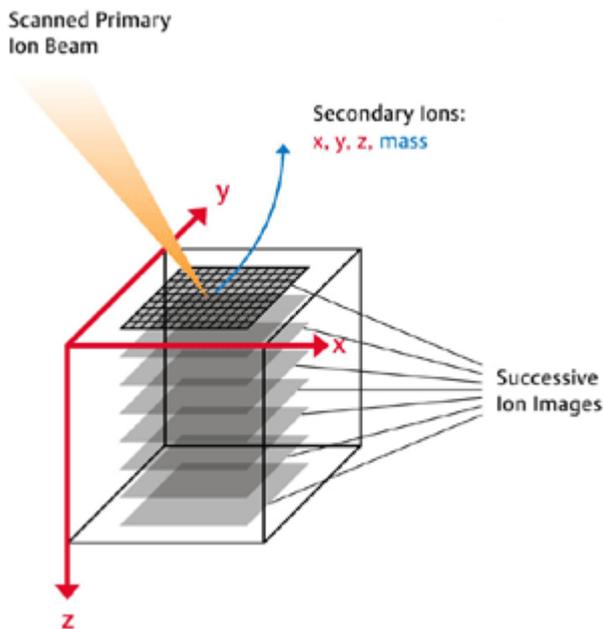
.Imagerie & Analyse 3D.

La combinaison des options d'imagerie 2D et de profil de concentration permet la reconstitution 3D de l'échantillon analysé.

Contraste chimique (Z_A)

Résolution latérale < 100 nm

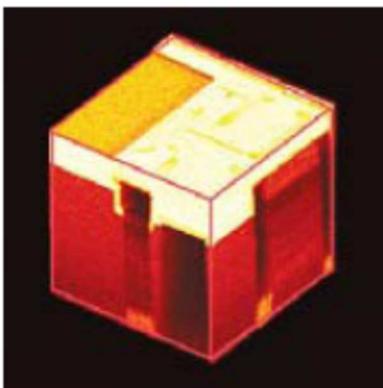
Résolution verticale \approx 1 nm (Dynamic SIMS)



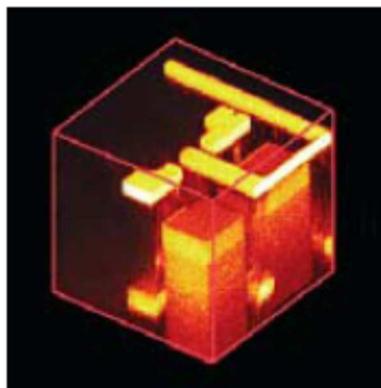
Source IonTOF www.iontof.com

Applications : Ingénierie inverse, analyse de défauts...

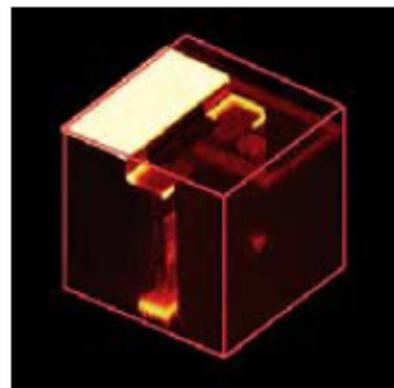
Exemple : Cartographie 3D d'un pixel TFT; volume analysé $100 \times 100 \times 1.7 \mu\text{m}^3$ (Source IonTOF www.iontof.com), signatures Si, Mo & In.



Si



Mo



In