

Spectrométrie par faisceau d'ions.

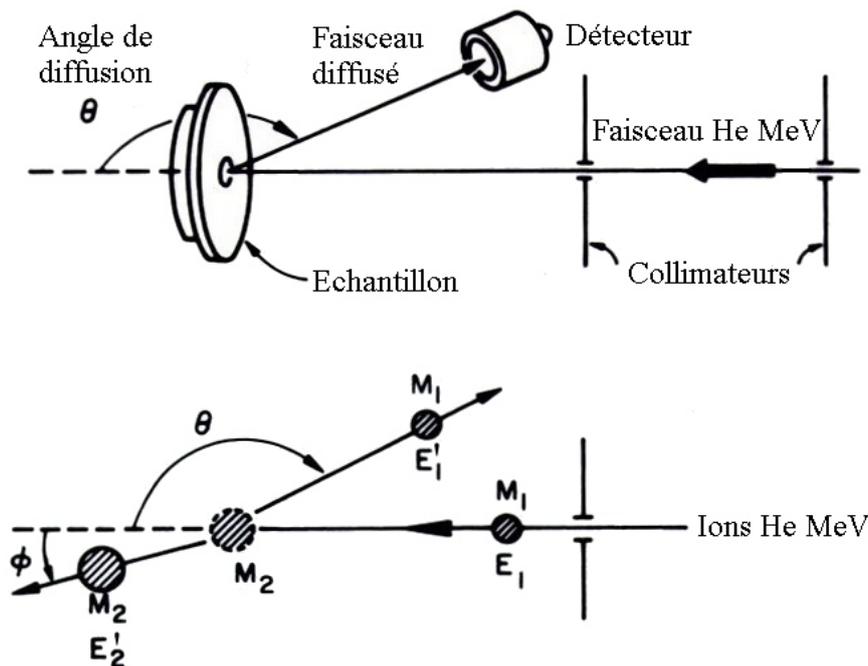
Ion Scattering Spectrometry ISS,
 Low Energy Ion Scattering LEIS,
 Medium Energy Ions Scattering MEIS,
 Rutherford Backscattering Spectrometry RBS (μ Sonde nucléaire).

➤ Principe - Pertes d'énergie d'ions.

→ Mesurer les pertes d'énergie caractéristiques d'ions après *diffusion inélastique* par la surface d'un solide,

→ Physique de la collision entre un ion (projectile 1) et un atome diffuseur (cible 2) - Interaction coulombienne répulsive entre charges nucléaires $+Z_1e$ et $+Z_2e$ (Z numéro atomique):

$$F = Z_1Z_2e^2/r^2 \text{ (unités cgs)}$$



	Projectile 1	Cible 2
avant collision	E_1, m_1, V_1, Z_1	$m_2, Z_2, \text{au repos}$
après collision	E_1', m_1, V_1', Z_1	E_2', m_2, V_2', Z_2

Cons. Energie cinétique

$$\frac{1}{2}m_1V_1^2 = \frac{1}{2}m_1V_1'^2 + \frac{1}{2}m_2V_2'^2$$

Cons. Quantité de mouvement

$$m_1\vec{V}_1 = m_1\vec{V}_1' + m_2\vec{V}_2'$$

Spectrométrie par faisceau d'ions.

➤ Principe - Pertes d'énergie d'ions.

➔ Perte d'énergie d'ions projectiles ΔE apporte une information chimique fonction de la sélectivité (résolution) en masse.

$$E_1' = E_1 - \Delta E \text{ diffusion inélastique,}$$

$$E_1' = KE_1 \text{ avec } K \text{ facteur cinématique, } K \leq 1 [\emptyset],$$

$$E_1' = \left[\frac{\left(m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta \right)^{1/2} + m_1 \cos \theta}{m_1 + m_2} \right]^2 E_1$$

Rétrodiffusion simple

$$\theta = 180^\circ$$

$$E_1' = \left[\frac{m_2 - m_1}{m_1 + m_2} \right]^2 E_1$$

Diffusion à angle droit

$$\theta = 90^\circ$$

$$E_1' = \frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1} E_1$$

Après diffusion par la surface, les ions projectiles (m_1) possèdent une énergie cinétique fonction de la nature de l'atome cible (m_2).

$$\text{Sélectivité } \Delta m_2 \text{ maximale} = [\min(m_2), \max(E_1), \max(\theta), \max(m_1)]$$

➔ Sensibilité = Section efficace différentielle $(d\sigma/d\Omega)_\theta$ - Interaction Coulombienne, formule de Rutherford (1911)

$$\left(\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} \right) = \sigma_\Omega(\theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_1} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left[\sqrt{1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \sin \vartheta \right)^2} + \cos \theta \right]^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \sin \vartheta \right)^2}}$$

$$\text{Sensibilité maximale } \sigma = [\max(Z_1), \min(E_1), \min(\theta), \max(m_2)]$$

Spectrométrie par faisceau d'ions - LEIS.

➤ **Principe - Rétrodiffusion d'ions projectiles de basse énergie – Low Energy Ion Scattering LEIS - $E_1 = \text{constante}$.**

Régime de faible énergie cinétique du projectile, $E_1 \approx q q e s$ keV (≈ 0.5 keV/amu (atomic mass unit)).

➔ Diffusion inélastique par le seul premier plan atomique de surface,

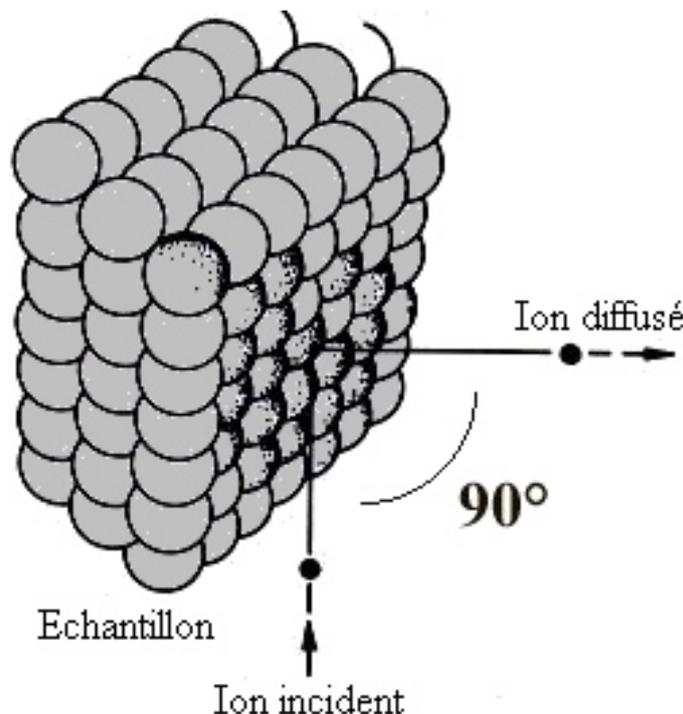
La spectrométrie LEIS consiste à analyser en énergie cinétique les ions projectiles diffusés à angle droit $\theta = 90^\circ$ par la surface.

Spectre: Nb Ions 1 diffusés = $f(E'_1)$, $E'_1 < E_1 = \text{constante}$

Pour $\theta = 90^\circ$, nous avons:

$$E'_1(90^\circ) = \frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1} E_1$$

$$\sigma_\Omega(90^\circ) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_1} \right)^2 \left[4 - 2 \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^2 + \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^4 \Theta(m_1, m_2) \right]$$



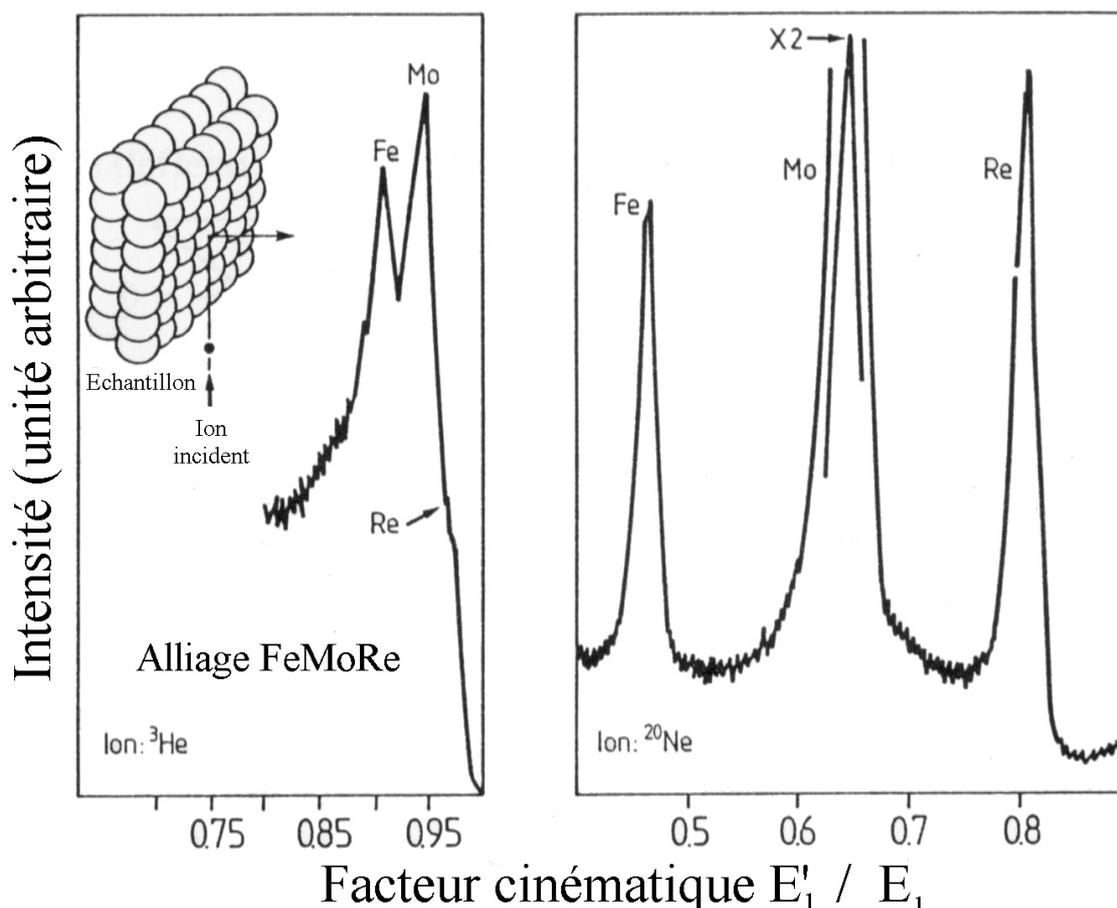
Spectrométrie par faisceau d'ions - LEIS.

➤ Principe - Intensité du signal d'ions diffusés.

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

- .au flux d'ions projectiles incidents $I_0 [A]$,
- .à la concentration volumique en atomes A N_A en surface [$1/L^3$],
- .à l'épaisseur sondée de la cible x avec $x \ll 1 [L]$,
- .à la section efficace différentielle dans la direction θ $\sigma_{\Omega}(\theta, m_A)$ [L^2/sr],
- .à l'angle solide du détecteur $\Omega [sr]$,
- .au facteur de transmission du détecteur $\tau(E_1')$,
- .à la probabilité de neutralisation des ions diffusés $P_{\text{Neutralisation}}$,

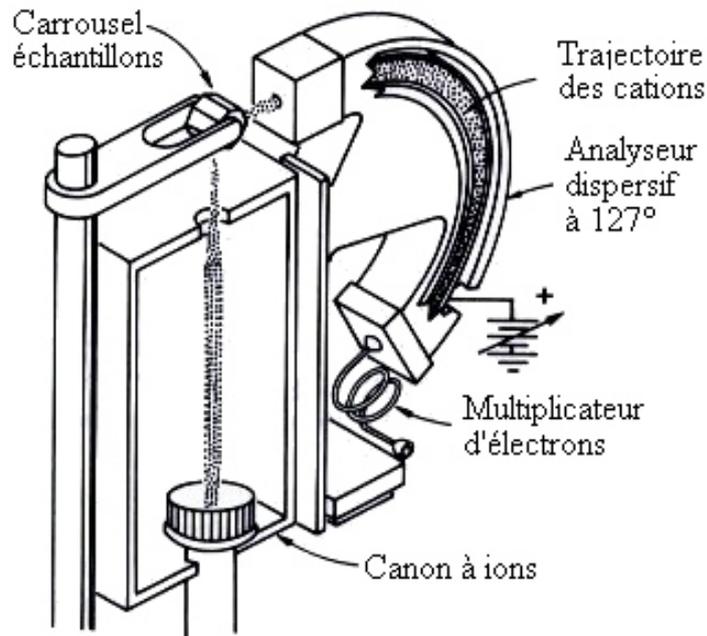
$$I_{\text{Ions diffusés}} \propto I_0 \tau (1 - P_{\text{Neutralisation}}) \Omega \sigma_{\Omega} x N_A$$



Alliage Fe/Mo/Re analysé par faisceaux d'ions ^3He et ^{20}Ne d'énergie $E_1 = 1.5 \text{ keV}$. J.T. McKinney, M. Leys *8th Nat. Conf. on Elec. Probe Anal.*, New Orleans, LA (1973).

Spectrométrie par faisceau d'ions - LEIS.

➤ Mise en œuvre de la spectrométrie de diffusion d'ions de faible énergie cinétique.



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

Source d'ions (≈ 0.5 keV/amu)

- .Canons à ions (émission thermoionique) - gaz rares He^+ , Ar^+ ,
- .Sources à décharge plasma O^- , $(\text{O}_2)^+$,
- .Canon à ionisation de surface ou à métal liquide Li^+ ,
- 10^{-11} A $< I_{\text{ions primaires}} < 10^{-7}$ A, $\varnothing \approx 1$ mm².

Secteur magnétique (« Monochromateur »).

. \Rightarrow faisceau monocinétique.

Analyseur en énergie.

.analyseurs dispersifs à secteurs électrostatiques hémisphériques, cylindriques à 127°, à temps de vol - résolution ≈ 0.5 % de E_1 .

Détecteur.

.multiplicateur à dynodes (channeltron).

Système d'acquisition et de traitement.

Spectrométrie par faisceau d'ions - LEIS/MEIS.

➤ Applications.

LEIS Ions primaires \approx quelques keV (≈ 0.5 keV/amu),
MEIS Ions primaires \approx quelques 10 keV (≈ 5 keV/amu)

Analyse qualitative de surface - Composition chimique

- .**extrêmement sensible** à la surface (LEIS) ~ 1 MC,
- .quelques plans atomiques (MEIS),
- .résolution en masse = f(résolution analyseur électro.),

Analyse semi-quantitative de surface.

.grande incertitude sur la probabilité de neutralisation des ions rétrodiffusés P_{Neutra} en amont de l'analyseur. La neutralisation est d'autant plus importante que l'énergie E_1 des ions projectiles est faible (LEIS),

.**Limite de détection ≈ 5 % MC** (LEIS, 1.5 keV He⁺, O¹⁸/Si)

Étude de structure de surface, de phénomène d'adsorption ou d'absorption de molécules ... (Canalisation MEIS)

Étude de profils (MEIS), de ségrégation de surface, de croissance...

Spectrométrie par faisceau d'ions - RBS.

➤ **Principe - Rétrodiffusion d'ions de grande énergie cinétique - Rutherford Backscattering Spectrometry RBS.**

Régime de grande énergie cinétique $E_1 \approx$ quelques MeV (≈ 1 MeV/amu).

→ Analyser en énergie cinétique les ions rétrodiffusés $\vartheta = 180^\circ$ par la surface: Nb Ions rétrodiffusés = $f(E'_1)$, $E'_1 < E_1 \neq$ non cste

→ Pénétration des projectiles ioniques (H^+ , d^+ , He^+) dans la masse du matériau sur plusieurs centaines de nm,

→ Pertes d'énergie importantes sur le trajet aller/retour par excitation électronique des atomes de l'échantillon - excitations des électrons des atomes cibles,

→ **Régime d'excitation électronique - collisions rapides.**

.vitesse du projectile ionique $V_1 \geq V_0$ vitesse de l'électron H $1s^1$

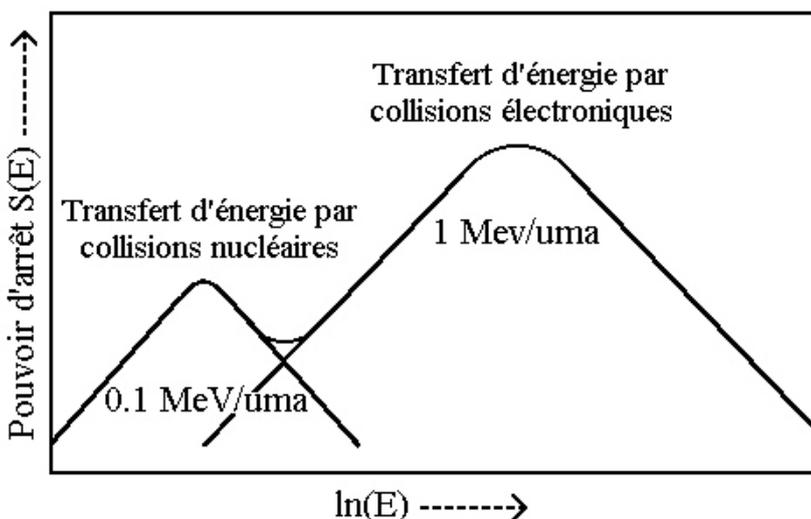
$$V_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\eta} = 2.188 \cdot 10^8 \text{ cm/s} = \frac{c}{137.04}$$

$$V_0 = V_1(\text{He } 0.1 \text{ MeV})$$

$$V_0 = V_1(\text{H } 25 \text{ keV})$$

→ **Pouvoir d'arrêt électronique (eV/Å)**

$(dE/dx)_e =$ Perte d'énergie du projectile par excitation électronique de la cible évaluée par unité de longueur de trajectoire parcourue dans la cible.



Ordre de grandeur.

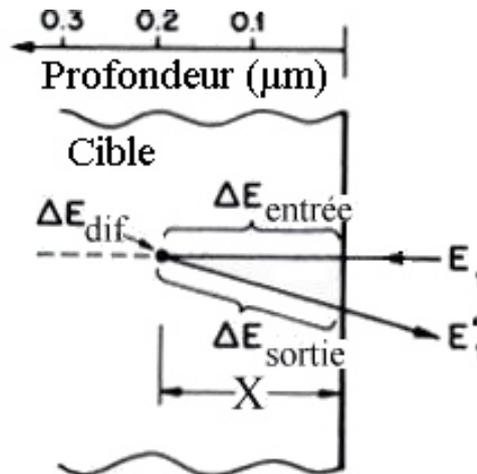
He MeV

$(dE/dx)_e \approx 30 - 60 \text{ eV/Å}.$

Spectrométrie par faisceau d'ions - RBS.

➤ Principe - Rétrodiffusion d'ions de grande énergie cinétique - Régime d'excitation électronique ($\approx 1 \text{ MeV/amu}$).

Le séjour du projectile ionique dans la cible se subdivise en trois temps:



1) Pénétration du projectile ionique dans la cible - Trajet aller,

$$\Delta E_{\text{entrée}} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{entrée}} \cdot x \quad \rightarrow \quad E(x) = E_1 - \Delta E_{\text{entrée}}(x)$$

2) Diffusion du projectile suivant la direction θ par un atome de la cible ($\theta > 90^\circ$) – Collision nucléaire,

$$\Delta E_{\text{diffusion}} = \left(1 - \left[\frac{(m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + m_1 \cos \theta}{m_1 + m_2} \right]^2 \right) \cdot E(x)$$

3) Sortie du projectile ionique de la cible - Trajet retour,

$$\Delta E_{\text{sortie}} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{sortie}} \cdot \frac{x}{|\cos \theta|}$$

Perte d'énergie totale du projectile ionique par interaction avec la cible:

$$E_1' = E_1 - \Delta E_{\text{entrée}} - \Delta E_{\text{diffusion}} - \Delta E_{\text{sortie}}$$

Spectrométrie par faisceau d'ions - RBS.

➤ **Principe - Rétrodiffusion d'ions de grande énergie cinétique - Régime d'excitation électronique ($\approx 1 \text{ MeV/amu}$).**

Energie cinétique des projectiles après diffusion:

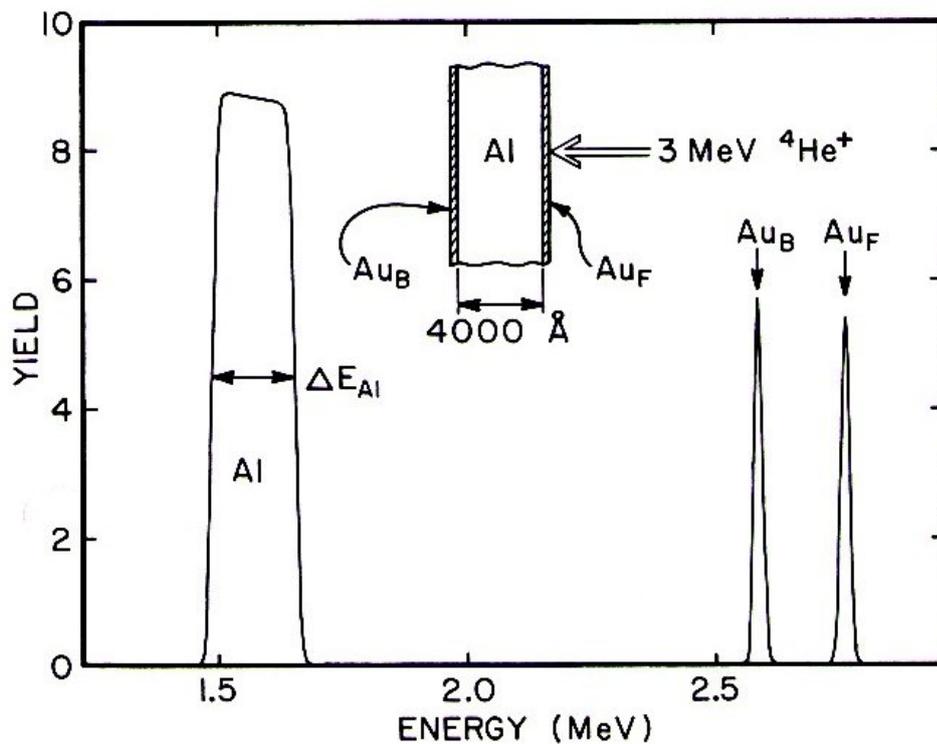
$$E'_1 = E_1 - \Delta E_{\text{entrée}} - \Delta E_{\text{diffusion}} - \Delta E_{\text{sortie}}$$

$$E'_1 = KE_1 - x \cdot \left(K \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{entrée}} + \frac{1}{|\cos\theta|} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{sortie}} \right)$$

Largeur du signal de rétrodiffusion:

$$\Delta E'_1 = \Delta x \cdot \left(K \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{entrée}} + \frac{1}{|\cos\theta|} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{sortie}} \right) = \Delta x \cdot [S]$$

[S] facteur de pertes d'énergie.



Spectre RBS ($^4\text{He}^+$ 3.0 MeV, $\vartheta = 170^\circ$) d'un échantillon ^{27}Al d'épaisseur 4000 Å recouvert de part et d'autre de 3 monocouches de ^{197}Au : $\left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{He } 3\text{MeV}} \approx 22 \text{ eV/\AA}$, $K_{Al} \approx 0.55$, $\left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{He } 1.5\text{MeV}} \approx 29 \text{ eV/\AA}$, $K_{Au} \approx 0.92$ Feldman, J.W. Mayer dans *Fundamentals of Surface and Thin Films Analysis*, North Holland 1986.

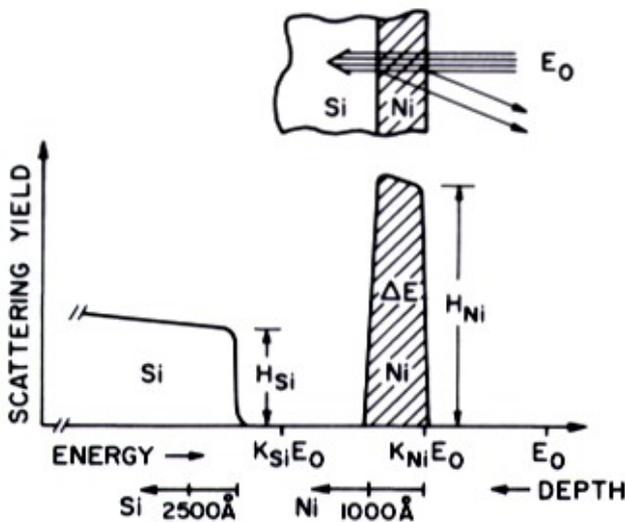
Spectrométrie par faisceau d'ions - RBS.

➤ Principe - Rétrodiffusion d'ions de grande énergie cinétique - Régime d'excitation électronique ($\approx 1 \text{ MeV/amu}$).

L'intensité du signal d'ions rétrodiffusés $I_{\text{Ions rétrodiffusés}}$ par un élément A est proportionnelle:

- . au flux d'ions projectiles incidents I_0 [A],
- . à la concentration en atomes diffuseurs A N_A [$1/L^3$],
- . à l'épaisseur x de la couche sondée [L],
- . à la section efficace différentielle dans la direction θ $\sigma_{\Omega}(\theta, m_A)$ [L^2/sr],
- . à l'angle solide du détecteur Ω [sr],
- . au facteur de transmission du détecteur $\tau(E'_1)$,

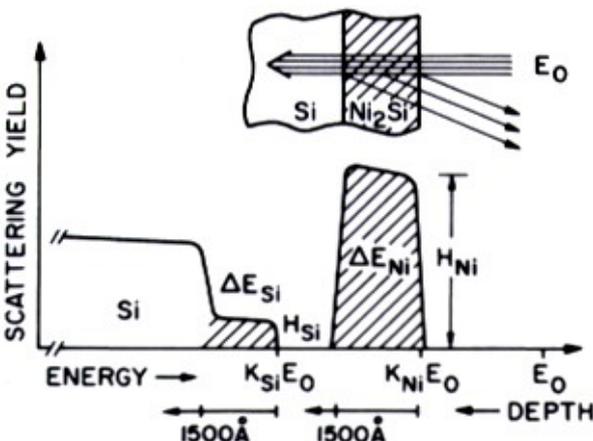
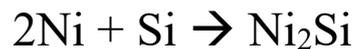
$$I_{\text{Ions rétrodiffusés}} \propto I_0 \tau \Omega \sigma_{\Omega} x N_A$$



Spectre RBS (${}^4\text{He}^+$ 2.0 MeV, $\vartheta = 170^\circ$) d'un film de 1000 Å de ${}^{58}\text{Ni}$ sur ${}^{28}\text{Si}$

$$\begin{aligned} (dE/dx)(\text{He } 2 \text{ MeV, Ni}) &= 64 \text{ eV/\AA}, \\ (dE/dx)(K_{\text{Ni}}(\text{He } 2 \text{ MeV} - 64 \text{ keV}), \text{Ni}) &= 69 \text{ eV/\AA}, \\ K_{\text{Ni}} &= 0.76, \\ K_{\text{Si}} &= 0.57 \end{aligned}$$

après réaction de surface

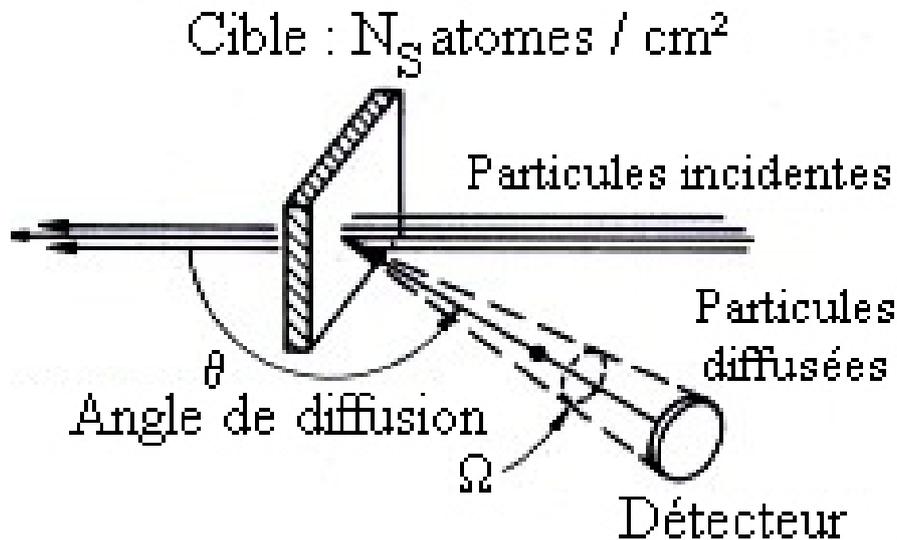


$$\left(\frac{N_{\text{Ni}}}{N_{\text{Si}}} \right)_{\text{Ni}_2\text{Si}} = \frac{(H_{\text{Ni}} \Delta E_{\text{Ni}}) \sigma_{\text{Si}}}{(H_{\text{Si}} \Delta E_{\text{Si}}) \sigma_{\text{Ni}}}$$

Evaluation de la stœchiométrie de la couche Ni_ySi d'épaisseur x .

Spectrométrie par faisceau d'ions - RBS.

➤ Mise en œuvre de la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS).



Système ultra-vide (Ultra-High Vacuum UHV) $P < 1.10^{-9}$ mb

Source d'ions (≈ 1 MeV/amu)

.accélérateurs électrostatiques Van de Graaff (simple étage), Tandem (double étage) - $I_0 \approx$ quelques μA - $\Delta E/E < 0.2$ % - Ions H^+ , d^+ , He^+ ; Ø du spot ~ 1 μm

ex. : Lab. Pierre Süe Van de Graaff 3.75 MV ; p, d, ^3He , ^4He ,
Spot 1.5×0.7 μm^2

Secteur magnétique (« Monochromateur »)

. \Rightarrow faisceau monocinétique,

Analyseur en énergie - Détecteur

.détecteur solide à barrière de surface (Au/Si): suivi de la création de paires (e^- , trou) - résolution ≈ 10 keV pour des ions $^4\text{He}^+$ 5.0 MeV.

Système d'acquisition et de traitement.

Spectrométrie par faisceau d'ions - RBS.

➤ Applications.

Analyse qualitative de surface - Composition élémentaire de films d'épaisseurs $x \sim 1 \mu\text{m}$ pour les éléments $Z \geq 5$,

Analyse quantitative de surface - Composition élémentaire de films d'épaisseurs $x \sim 1 \mu\text{m}$ pour les éléments $Z \geq 5$,

.Analyse non destructive,

.Limite de détection 100 à 1000 $\mu\text{g/g}$,

.Précision 1 % - Méthode d'étalonnage.

Étude de profils de concentration des éléments $Z \geq 5$ dans des films d'épaisseurs $x \sim 1 \mu\text{m}$ - profils de diffusion...

.Analyse non destructive,

.Limite de détection 100 à 1000 $\mu\text{g/g}$,

.Résolution spatiale de 10 à 50 nm,

.Précision 1 % - Méthode d'étalonnage.

Analyse isotopique pour $Z < 30$,

Etalonnage absolu d'autres spectrométries.

➤ Références bibliographiques.

Surfaces and Interfaces of Solid Materials, Hans Lüth, Third Edition, Springer ISBN 3-540-58576-1 3 (1995),

Techniques de l'Ingénieur - Traité Analyse et Caractérisation P 2 561.

Spectrométrie par faisceau d'ions.

- Principe - Perte d'énergie d'ions.
Conservation de l'énergie,
Conservation de la quantité de mouvement.
- Principe - Rétrodiffusion d'ions projectiles de basse énergie –
Low Energy Ion Scattering LEIS.
- Principe - Intensité du signal d'ions diffusés - LEIS.
- Mise en œuvre de la spectrométrie de diffusion d'ions de faible énergie cinétique - LEIS,
Système ultra-vide,
Source d'ions ($\approx 0.5 \text{ keV/amu}$),
Secteur magnétique (« Monochromateur »),
Analyseur en énergie,
Détecteur,
Système d'acquisition et de traitement.
- Applications - LEIS, MEIS.
- Principe - Rétrodiffusion d'ions de grande énergie cinétique -
Rutherford Backscattering Spectrometry RBS,
Energie cinétique des projectiles après diffusion,
Intensité du signal d'ions rétrodiffusés.
- Mise en œuvre de la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford
(RBS),
Système ultra-vide,
Source d'ions ($\approx 1 \text{ MeV/amu}$),
Secteur magnétique (« Monochromateur »),
Analyseur en énergie - Détecteur,
Système d'acquisition et de traitement.
- Applications.
- Références bibliographiques.