



## THESIS / THÈSE

### DOCTOR OF SCIENCES

#### **Influence of the water vapor concentration into the reactive plasma during the deposition of chromium oxynitrides layers on steel**

Agouram, Said

*Award date:*  
2003

*Awarding institution:*  
University of Namur

[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.

## **Chapitre 2 : Méthodes de caractérisation des couches minces Cr-N-O.**

<b>CHAPITRE 2 : MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES COUCHES MINCES Cr-N-O.....</b>	<b>39</b>
<b>2.1 L'accélérateur linéaire ALTAÏS.....</b>	<b>41</b>
<b>2.2 Interaction ion-matière et la notion du pouvoir d'arrêt.....</b>	<b>42</b>
2.2.1 Notion de pouvoir d'arrêt.....	42
2.2.2 Etalement énergétique.....	45
<b>2.3 La diffusion élastique de particules chargées. (RBS: Rutherford Backscattering Spectroscopy).....</b>	<b>46</b>
2.3.1 Le facteur cinématique.....	47
2.3.2 La section efficace de diffusion.....	49
2.3.3 Aspect expérimental.....	50
<b>2.4 Réactions Nucléaires Résonantes.....</b>	<b>52</b>
2.4.1 Réaction nucléaire résonante sur $^{15}\text{N}$ .....	52
2.4.2 Détection des rayonnements gamma.....	55
2.4.3 Exploitation des données.....	56
2.4.3.1 Echelle en profondeur.....	57
2.4.3.2 Echelle de concentration.....	58
<b>2.5 Spectroscopie de Rayons X mous.....</b>	<b>60</b>
2.5.1 Aspect fondamental.....	60
2.5.2 Notion du pouvoir d'arrêt et la profondeur d'excitation.....	62
2.5.3 Section efficace d'ionisation par des électrons.....	63
2.5.4 Dispositif expérimental.....	65

Avant d'exposer les méthodes de caractérisation des couches déposées, nous décrivons brièvement l'accélérateur qui nous a servi à produire le faisceau d'ions, ensuite nous donnons une description de deux phénomènes qui modifient la répartition énergétique d'un faisceau d'ions lors de son trajet dans la matière : la perte d'énergie et son étalement. Enfin, les méthodes d'analyses (RBS, RNRA et LEEIXS) seront détaillées.

## 2.1 L'accélérateur linéaire ALTAÏS

L'accélérateur ALTAÏS est de type Tandetron 2 MV, acronyme de «Accélérateur Linéaire Tandetron pour l'Analyse et l'Implantation des Solides», il permet d'accélérer à peu près tous les éléments du tableau de Mendeleev. Il est équipé de deux sources d'ions : une source gazeuse (Duoplasmatron) et une source d'ions négatifs issus de la pulvérisation d'une surface solide (Sinix) par bombardement d'ions positifs de césium. La figure 2.1 reprend le schéma de principe du fonctionnement du Tandetron installé au LARN.

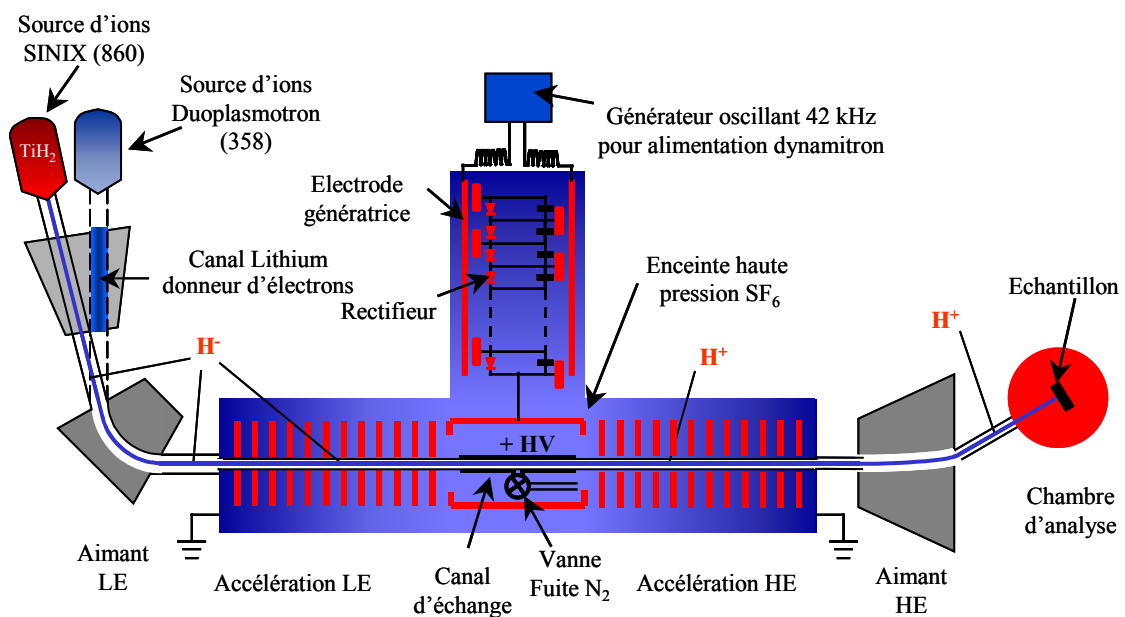


Figure 2.1 : Schéma de l'accélérateur linéaire Tandetron du LARN.

On produit des ions positifs dans la source duoplasmatron ; ils passent dans un canal d'échange comportant un donneur d'électrons tel que le lithium. Les collisions permettent de neutraliser les ions positifs et ensuite de les charger négativement. Ils entrent dans la colonne

d'accélération maintenue sous vide où ils sont accélérés par une haute tension. Avant d'entrer dans la seconde section, la charge des ions doit changer de signe. Cela se fait par collision avec un gaz à basse pression dans un canal d'échange, et le faisceau subit une nouvelle accélération due à la répulsion par rapport à la haute tension positive appliquée au niveau du canal d'échange. En plus de pouvoir accélérer à peu près tous les ions, l'accélérateur Tandetron a un gros avantage : comme il n'y a pas de pièces en mouvement, il n'y a pas d'usure mécanique et pas de vibration. [1]

## 2.2 Interaction ion-matière et la notion du pouvoir d'arrêt.

Lorsqu'une particule chargée est accélérée, elle entre en collision avec la matière. L'interaction particule-matière peut donner lieu à quatre phénomènes physiquement différents : le transfert de quantité de mouvement aux atomes-cibles (par des chocs élastiques), l'excitation-ionisation de la cible (chocs inélastiques), la production de photons, et diverses réactions nucléaires.

Le domaine énergétique envisagé dans la plupart des modèles présentés s'étend environ de 1 keV à quelques MeV. L'un des facteurs principaux qui joue un rôle important dans les théories de l'arrêt des ions dans un matériau est la perte d'énergie par unité de profondeur autrement dite le pouvoir d'arrêt ou le « Stopping Power » en anglais. La connaissance de la perte d'énergie est très importante pour l'analyse quantitative. Une grande variété d'interactions entre les particules chargées, les noyaux, les électrons et les atomes ont lieu

### 2.2.1 Notion de pouvoir d'arrêt

Lors de collisions entre une particule incidente et la matière, la particule y pénètre. Quand la particule pénètre dans la matière, son énergie cinétique diminue c'est-à-dire qu'il y a une certaine quantité d'énergie perdue  $dE$  dans le trajet par rapport à la distance parcourue dans la cible  $dx$ . On définit le rapport  $S(E) = -\frac{dE}{dx}$  comme le pouvoir d'arrêt de la réaction.

La section efficace d'arrêt est définie par :  $\varepsilon(E) = -\frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \text{ eV} \cdot (\text{atome} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1}$

où  $N$  est le nombre d'atomes par unité de volume de la cible.

Le pouvoir d'arrêt d'un élément pur peut être calculé par la relation suivante :

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi.Z_1^2.e^4}{m_0.v^2} \times \frac{N_A.Z_2}{A} \ln\left(\frac{2m_0.v^2}{I}\right) \quad [2]$$

Avec :

- $Z_1$  ( $Z_2$ ) : le numéro atomique de la particule incidente (de la cible).
- $N_A$  : le nombre d'Avogadro.
- $V$  : la vitesse de l'ion incident.
- $m_0$  : la masse de l'électron.
- $I$  : le potentiel d'ionisation.

On remarque que  $\frac{-dE}{dx}$  est proportionnel au carré de la charge du noyau de la particule incidente.

Deux types d'interactions physiques peuvent se produire, chacun d'eux étant prédominant dans un domaine qui dépend des valeurs de l'énergie incidente de l'ion et de sa masse atomique. Ces deux processus de pertes énergétiques sont : la collision nucléaire et la collision électronique. La première est élastique et se produit entre les noyaux, alors que la seconde est inélastique et concerne les électrons de la cible. La superposition de  $S_n$  et  $S_e$  donne le pouvoir d'arrêt total  $S$ . Il est donc défini par la formule :

$$S(E) = -\frac{dE}{dx} = S_n + S_e$$

où :  $S_n$  : est le pouvoir d'arrêt nucléaire

$S_e$  : est le pouvoir d'arrêt électronique

La figure 2.2 représente les variations typiques du pouvoir d'arrêt en fonction de la vitesse de l'ion incident. La forme générale de ces courbes est valable quel que soient l'ion et le matériau. Dans cette courbe, on distingue trois régions différentes.

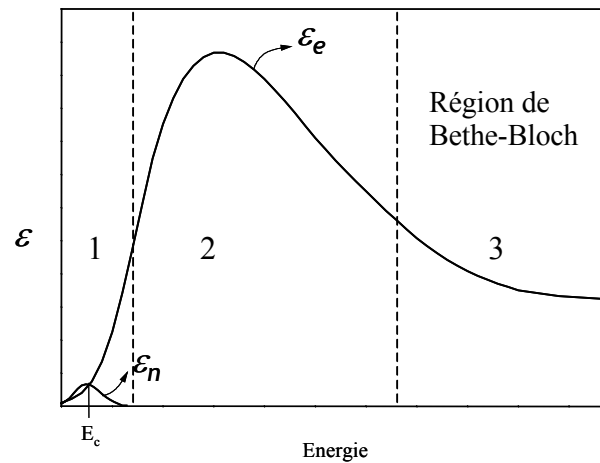


Figure 2.2 : Dépendance typique des contributions électroniques et nucléaires du pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie incidente.

- La zone (1) est dominée par l'arrêt nucléaire. Cette contribution nucléaire est d'autant plus importante que l'ion est plus lourd.
- La zone (2) est dominée par l'arrêt électronique.
- La zone (3) dite de Bethe-Block est la zone où le pouvoir d'arrêt décroît quand l'énergie augmente.

La figure 2.3 représente le pouvoir d'arrêt des protons dans Cr,  $\text{Cr}_2\text{N}$ , CrN et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

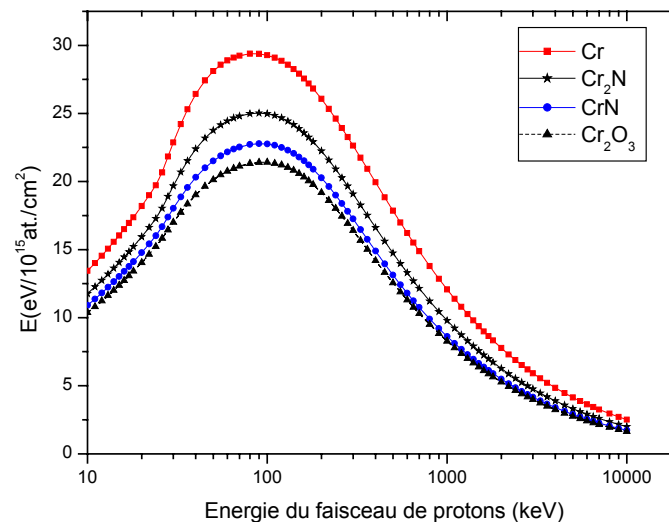


Figure 2.3 : Pouvoir d'arrêt des protons calculé par TRIM, en fonction de l'énergie. [3]

### 2.2.2 Etalement énergétique

Lorsqu'une particule chargée pénètre dans la matière, elle perd de l'énergie par de nombreuses interactions. Cette perte d'énergie ne se fait pas de la même manière à chaque collision, le processus est accompagné par des fluctuations statistiques dans la perte d'énergie de l'ion incident. Par conséquent, des particules ayant la même énergie, qui ont la même vitesse initiale, n'auront pas la même énergie après avoir traversé une certaine profondeur de la matière. Ce phénomène est appelé étalement en énergie ou « Straggling » en anglais. La dispersion en énergie peut être calculée par la formule suivante, dite formule de Bohr :

$$\Omega_B^2 = 4\pi(Z_a e^2)^2 N_A Z_A t$$

Avec  $t$  l'épaisseur du matériau traversé (en cm). L'étalement énergétique a une variance donnée par la valeur de  $\Omega_B$  qui ne dépend pas de l'énergie des particules mais du produit  $N_A Z_A t$ , c'est-à-dire la densité d'électrons et que  $\Omega_B^2$  représente la valeur de Bohr pour des variances de la moyenne des fluctuations d'énergies perdues. La théorie de Bohr suppose que les atomes se trouvent distribués d'une manière aléatoire et que la vitesse de la particule est beaucoup plus grande que la vitesse de Bohr. Ce modèle se base sur des transferts d'énergie entre un électron libre et un projectile complètement ionisé de charge  $(Z_a e)$ .

La figure suivante présente un schéma simplifié d'un faisceau mono-énergétique d'énergie  $E_0$  traversant un film mince d'une épaisseur  $t$ . Son énergie perdue vaut  $\Delta E$ . Suite aux phénomènes de perte d'énergie, sa distribution en énergie a été élargie de  $\delta\Delta E$ .

La figure suivante illustre deux aspects de l'étalement énergétique :

- (a) : la profondeur de pénétration d'un faisceau dont les particules ont toutes perdu une quantité d'énergie  $\Delta E$ . La distribution en  $x$  est une gaussienne.
- (b) : l'étalement en énergie du faisceau pour différentes profondeurs de pénétration.



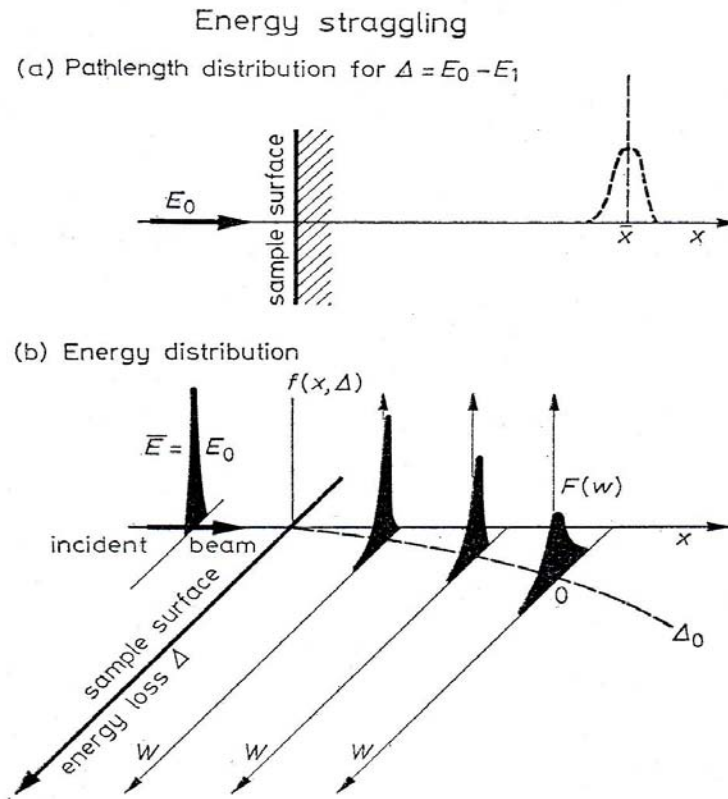


Figure 2.4 : La dispersion d'énergie d'un faisceau de particules chargées lorsqu'il traverse un film mince d'épaisseur  $t$ . [4]

### 2.3 La diffusion élastique de particules chargées. (RBS: Rutherford Backscattering Spectroscopy)

La technique RBS consiste à analyser en énergie des particules rétrodiffusées suite à leur interaction élastique avec les atomes de l'échantillon. Dans cette technique de spectroscopie, il faut tenir compte de trois concepts physiques :

- 1- le transfert d'énergie d'une particule incidente vers un noyau cible dans une collision élastique à deux corps qui nous amène au concept du facteur cinématique et à la capacité de différencier les masses cibles. Ce phénomène est la base de la technique RBS.
- 2- la probabilité de rétrodiffusion. On va introduire le concept de la section efficace de diffusion, ce qui permet une analyse quantitative de la composition atomique.
- 3- Le concept du pouvoir d'arrêt et de l'étalement en énergie « Straggling »

La méthode d'analyse RBS recèle de nombreuses applications: elle permet notamment de déterminer les profils de concentrations d'éléments lourds dans des matrices composées d'éléments légers, de caractériser les couches minces et les systèmes multicouches et de déterminer la stœchiométrie des matériaux.

### 2.3.1 Le facteur cinématique

La technique RBS est basée sur le modèle de collision élastique entre une particule incidente **a** et un noyau cible **A**. On considère que le noyau **A** est au repos et que la particule incidente s'approche du noyau avec une vitesse constante et une énergie  $E_0$ . Le schéma de la collision est illustré à la figure suivante :

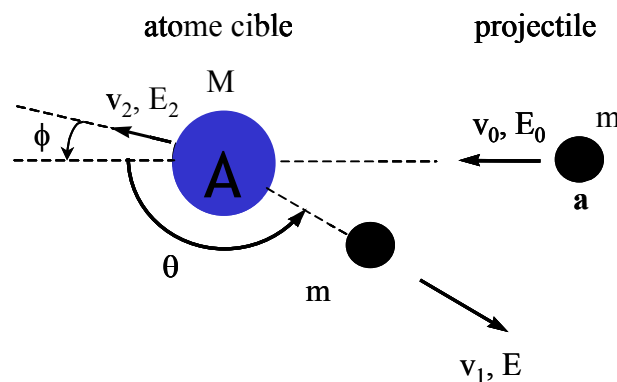


Figure 2.5 : Représentation schématique d'une collision élastique entre un projectile de masse  $m$  et une masse cible  $M$  au repos.

Deux conditions sont nécessaires pour que l'interaction entre les deux atomes soit décrite par une collision élastique simple de deux particules isolées.

- l'énergie de la particule incidente doit être plus grande que l'énergie de liaison de la cible.
- il faut s'assurer de l'absence de réactions nucléaires ainsi que des résonances qui fixent une limite supérieure à l'énergie des particules incidentes.

Comme il s'agit d'une collision élastique supposée non influencée par les forces extérieures il y a la conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement. Le facteur cinématique **K** est défini comme le rapport entre l'énergie **E** de la particule incidente après la collision et son énergie initiale  $E_0$ . il est donné par la relation suivante :

$$K = \frac{E}{E_0} = \left[ \frac{\sqrt{M^2 - m^2 \sin^2 \theta} + m \cos \theta}{M + m} \right]^2$$

- le facteur cinématique  $K$  dépend seulement de la masse du noyau cible  $M$  et de l'angle de rétrodiffusion  $\theta$ .
- à partir de la valeur de  $K$ , on peut identifier les atomes du matériau si on connaît l'énergie de la particule incidente  $E_0$ .

Si on considère un matériau ultramince et un faisceau de particules de masse  $m$  et d'énergie  $E_0$ , à partir de la mesure de l'énergie des particules diffusées  $E$  à un angle  $\theta$ , il est possible de calculer la valeur de  $K$ .

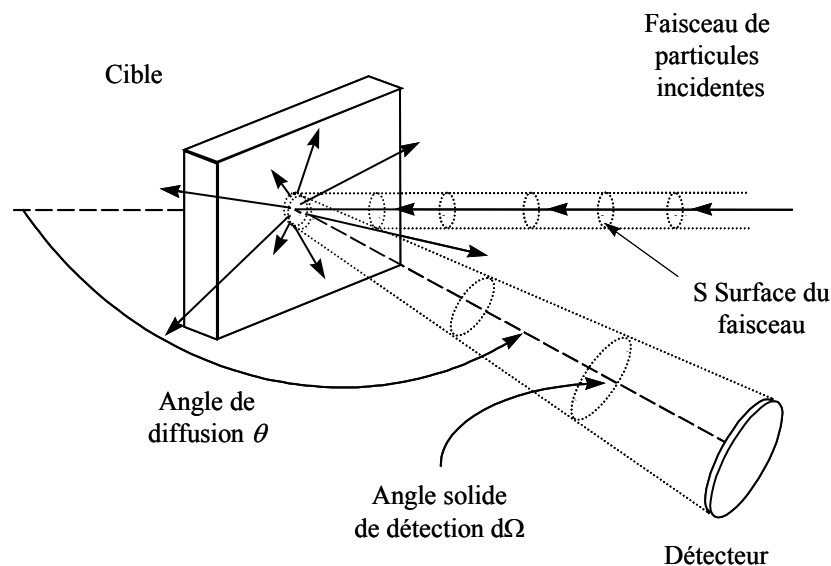


Figure 2.6 : Schéma de la rétrodiffusion de particules pour un angle  $\theta$  dans un angle solide  $d\Omega$ .

Le graphe suivant montre l'évolution du facteur cinématique  $K$  en fonction de l'angle de rétrodiffusion pour les différents éléments rencontrés dans ce travail.

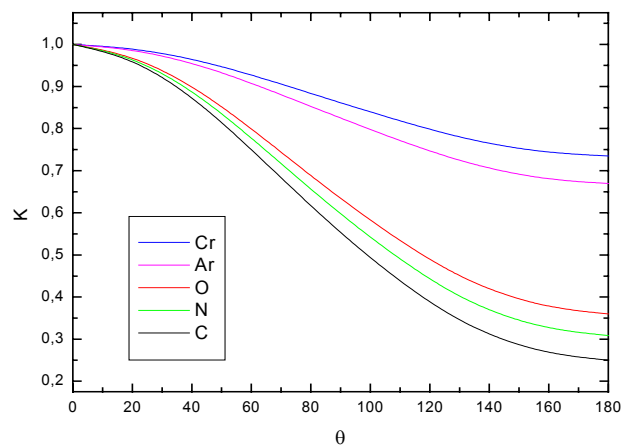


Figure 2.7 : Graphe de la variation du facteur cinématique  $K$  en fonction de l'angle de rétrodiffusion  $\theta$  pour un faisceau de particules  $\alpha$

On constate que si  $\theta = 180^\circ$ , les écarts en énergie des différents éléments sont les plus grands.

$$K(\theta=180^\circ) = \left( \frac{M-m}{M+m} \right)^2$$

Cela veut dire que la résolution de la méthode est la plus grande aux angles qui correspondent à la diffusion vers l'arrière. Lorsqu'on réalise l'analyse, l'arrangement expérimental idéal devrait être tel que la détection des particules diffusées soit faite à des angles proches de  $180^\circ$ . La valeur de  $K$  à  $\theta = 180^\circ$  peut être utilisée pour réaliser une approximation et calculer les  $K$  des éléments dans cette situation. Le facteur cinématique d'un élément lourd est plus grand que celui d'un élément léger. En pratique, quand un échantillon contient deux types d'atomes qui diffèrent dans leur masse d'une petite quantité  $\delta M$  il est important que cette différence se traduise par une valeur la plus grande possible de  $\delta E$  dans l'énergie  $E$  mesurée de la particule incidente après collision.

### 2.3.2 La section efficace de diffusion

La section efficace différentielle de diffusion notée  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  est définie comme étant la probabilité pour qu'une réaction particulière donnée se produise. Elle dépend de la nature du noyau, de la particule incidente et de son énergie, de la particule éjectée, et de l'angle de détection  $\theta$ .

Si  $\Delta n$  est le nombre de particules qui arrivent sur le matériau et  $dn$  représente le nombre de particules pour un angle  $\theta$  dans un angle solide  $d\Omega$  centré en  $\theta$ , la section efficace est définie comme :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{\Delta n N_A t} \left( \frac{dn}{d\Omega} \right)$$

Avec  $N_A t$  : le nombre d'atome par  $cm^2$ .

L'unité de la section efficace est le barn/ stéradian

La loi de Rutherford est une approximation où seule la force électrostatique, le potentiel coulombien et les conservations de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement sont considérés. Dans cette approximation, la particule incidente suit une trajectoire classique et le calcul de l'interaction entre un projectile de masse  $m$  et un noyau cible de masse  $M$  donne la formule de Rutherford pour la section efficace [5] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_a Z_A \cdot e^2}{2E \sin^2 \theta} \right)^2 \frac{\left[ \left( M^2 - m^2 \sin^2 \theta \right)^{1/2} + M \cos \theta \right]^2}{M \left( M^2 - m^2 \sin^2 \theta \right)^{1/2}}$$

avec :

$Z_a$  : le numéro atomique de  $a$ .

$Z_A$  : le numéro atomique de  $A$ .

$E$  : l'énergie de la particule incidente.

$\theta$  : l'angle de rétrodiffusion.

### 2.3.3 Aspect expérimental

Lorsque des particules d'énergie  $E_0$  arrivent sur un échantillon qui contient deux éléments en surface (par exemple Cr et N) on a un phénomène de rétrodiffusion. Après la collision, les particules rétrodiffusées de la cible ont une énergie  $E_{Cr}$  ( $E_N$ ) respectivement à partir de l'élément Cr(N). L'énergie après la collision est liée à l'énergie du faisceau par le facteur cinématique  $K$  qui dépend de la masse de l'atome. Pour dépouiller le spectre RBS

expérimental, on utilise un programme de simulation RUMP acronyme de (Rutherford universal Manipulation Program) [6,7]

Dans la figure suivante on donne un exemple d'une simulation théorique (RUMP) d'une couche mince de CrN stœchiométrique d'épaisseur 200 nm déposée sur un substrat en carbone.

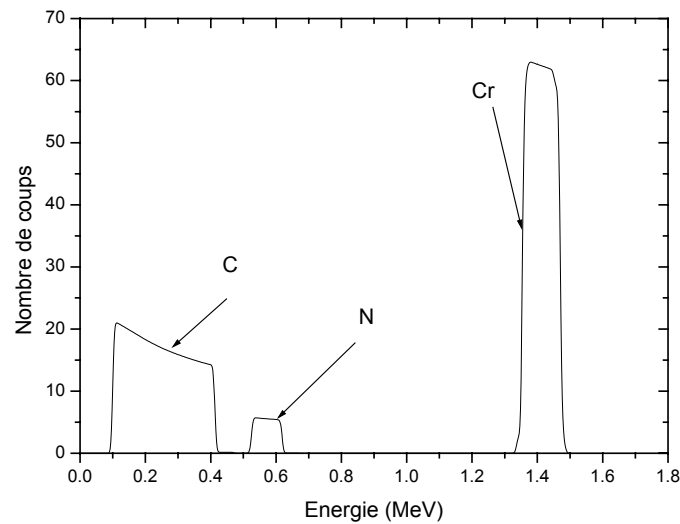
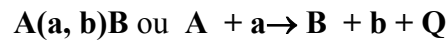


Figure 2.8 : Spectre RBS d'une simulation RUMP de particules  $\text{He}^+$  pour une couche mince de CrN d'épaisseur 200 nm déposée sur le carbone. L'énergie de  $\text{He}^+$  est 2 MeV, l'angle de rétrodiffusion est  $175^\circ$ , l'angle d'incidence est  $0^\circ$ .

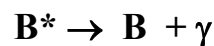
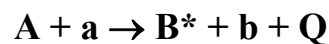
## 2.4 Réactions Nucléaires Résonantes

Soit une particule incidente  $a$  d'énergie connue  $E$  se dirigeant vers un noyau cible  $A$  initialement au repos. Après l'interaction, on a un noyau  $B$  et l'apparition d'une particule plus légère notée  $b$ . La notation de la réaction nucléaire est la suivante :



Avec  $Q$ : l'énergie de réaction.

Si le noyau résiduel  $B$  se trouve dans un état excité  $B^*$ , après la réaction il y aura par exemple émission de rayonnements  $\gamma$  et la réaction peut s'écrire sous une autre forme :

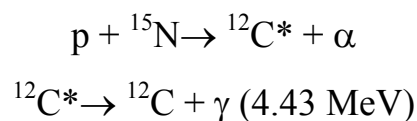


Ce type de réaction nucléaire est résonante si elle se produit à une énergie bien définie (figure 2.11) ; elle nous permet de :

- mesurer la concentration des éléments de la couche,
- mesurer l'épaisseur de la couche,
- donner le profil de concentration en fonction de la profondeur.

### 2.4.1 Réaction nucléaire résonante sur $^{15}\text{N}$

La mesure des profils de concentration d'azote sera réalisée à l'aide de la réaction nucléaire résonante sur l'azote 15:  $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}^*$ . Elle s'écrit sous la forme suivante :



La section efficace de cette réaction présente une résonance à 429 keV qui correspond à la formation d'un état excité du noyau composé  $^{16}\text{O}$  [8]. La variation de la section efficace est décrite par la formule de Breit-Wigner :

$$\sigma(E) = \frac{1}{(E - E_R)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}}$$

Avec  $E_R$  l'énergie de résonance,  $E$  l'énergie de la particule incidente et  $\Gamma$  la largeur à mi-hauteur de la section efficace et qui vaut 0.12 keV. La figure 2.9 donne la variation théorique de la section efficace. On constate qu'elle augmente fortement autour de l'énergie de résonance.

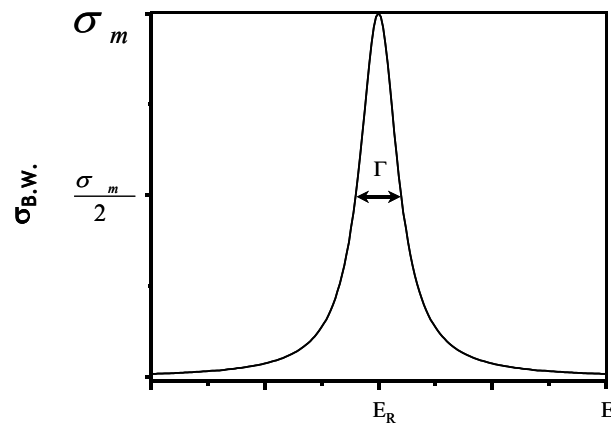


Figure 2.9 : Courbe de Breit-Winger. [9]

Le principe de la mesure du profil en profondeur est schématisé dans la figure 2.10 :

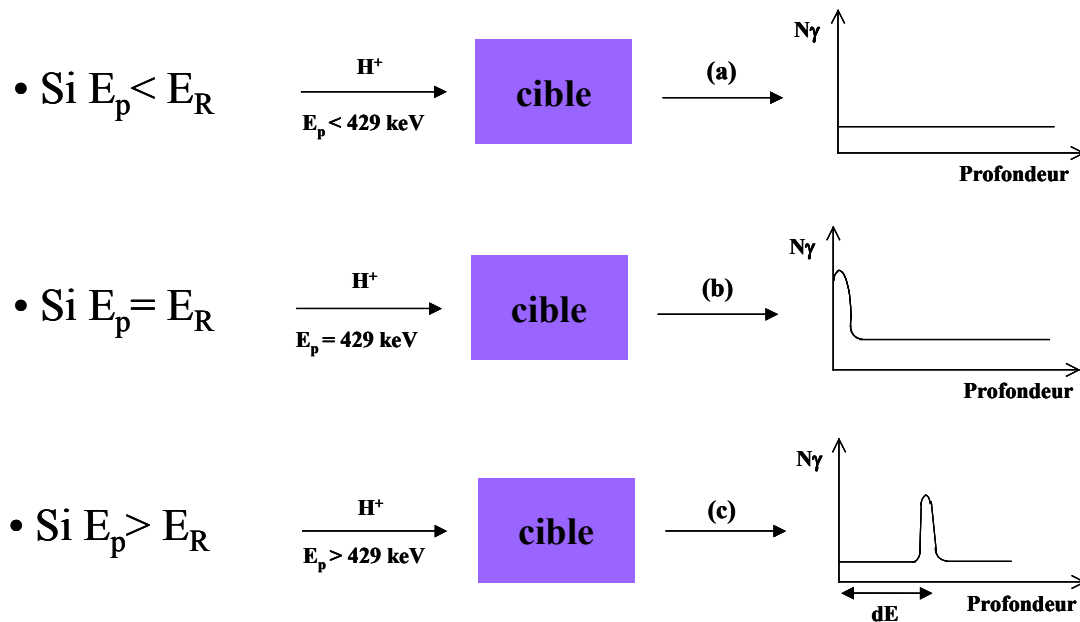


Figure 2.10 : Schéma de principe décrivant les conditions d'émission du rayonnement gamma (4.43 MeV) de la réaction nucléaire résonante  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}^*$  en fonction de l'énergie des protons.



Lorsque les protons pénètrent dans le matériau, ils perdent de l'énergie jusqu'à leur arrêt. On distingue trois situations différentes.

a- si le faisceau de protons a une énergie inférieure à 429 keV, il y aura peu de réaction nucléaire résonante puisque la section efficace de réaction est faible pour des protons d'énergie inférieure à l'énergie de la résonance.

b- si le faisceau de protons possède l'énergie de 429 keV, l'énergie de résonance est atteinte à l'extrême surface juste avant que le faisceau ne commence à perdre de l'énergie dans la cible.

c- si le faisceau de protons possède une énergie supérieure à 429 keV, les protons ont suffisamment d'énergie pour faire la réaction avec un noyau d'azote au sein du matériau et on aura une réaction nucléaire résonante avec émission de rayonnements gamma de 4.43 MeV à une profondeur déterminée.

Si on connaît la perte d'énergie des protons dans la matière, il est possible de déterminer la profondeur à laquelle la réaction nucléaire a eu lieu. En faisant varier l'énergie incidente des protons et en comptant le nombre de rayonnements gamma émis en fonction de la variation de cette énergie, on obtient une distribution de rayonnements gamma qui pourra être ultérieurement convertie en concentration d'azote en fonction de la profondeur.

De même on peut procéder par la réaction inverse, c'est-à-dire on accélère de l'azote pour profiler de l'hydrogène. Le dispositif et le principe sont exactement les mêmes que ceux de la réaction  $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}^*$ . La réaction  $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}^*$  possède une résonance intense à 6.385 MeV. La figure suivante présente la courbe de section efficace totale de la réaction  $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}^*$  mesurée par différents auteurs.

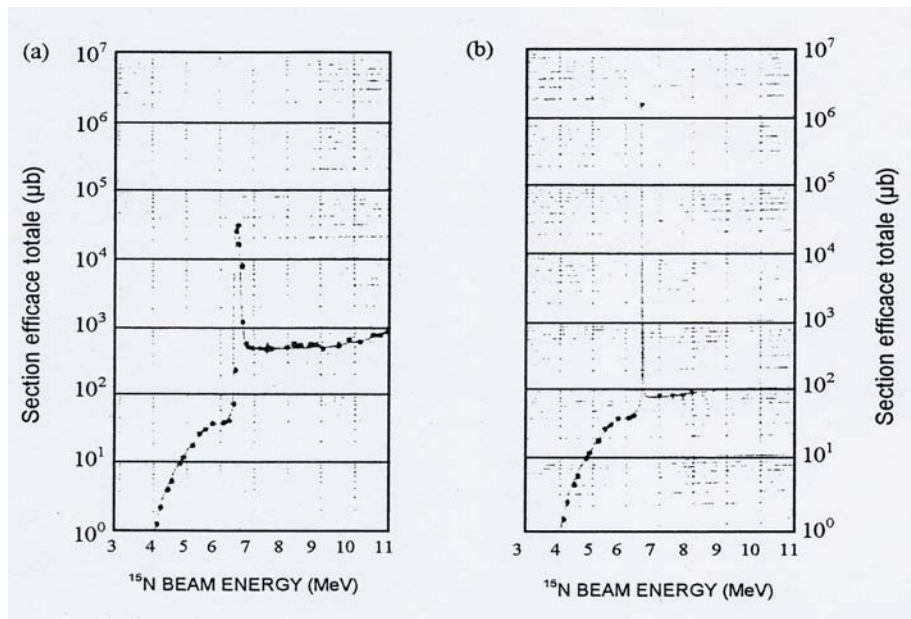


Figure 2.11 : Section efficace totale de la résonance à 6.385 MeV de la réaction résonante  $H(^{15}N, \alpha\gamma)^{12}C^*$  déterminée en 1974 (a) et 1988 (b) [10-12].

#### 2.4.2 Détection des rayonnements gamma

La détection des rayonnements gamma émis lors de la réaction nucléaire se fait dans un puits de 25 mm de diamètre au cœur d'un scintillateur à iodure de sodium NaI (4"×4"). Ce type de détecteur permet d'avoir un angle solide proche de  $4\pi$  st (figure 2.12)

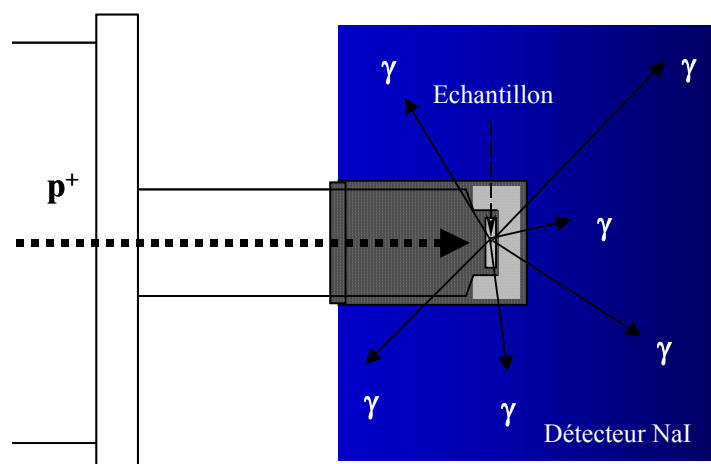


Figure 2.12 : Schéma du dispositif expérimental de détection des rayonnements  $\gamma$  émis lors d'une réaction nucléaire résonante.

Le graphe suivant montre un spectre de rayonnement enregistré avec un détecteur NaI dans la condition de résonance et hors résonance. On constate que lorsqu'on se trouve en dessous de la résonance, les pics correspondant à la désexcitation du premier niveau d'excitation du  $^{12}\text{C}$  sont absents.

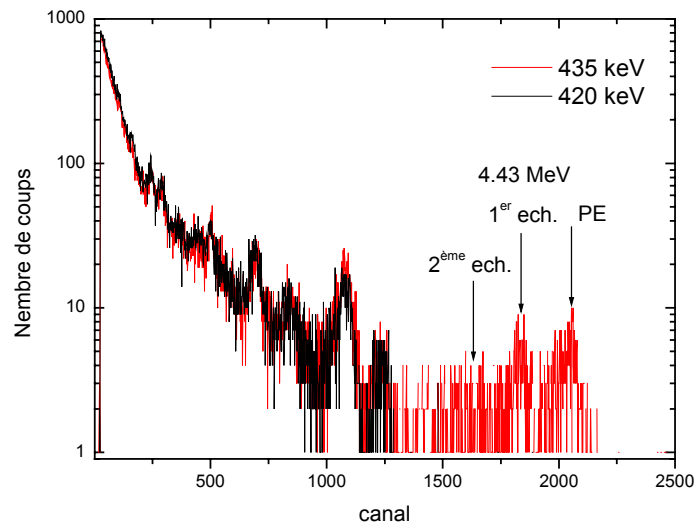


Figure 2.13 : Spectres de rayons  $\gamma$  enregistrés lors de la réaction  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}^*$  hors résonance (noir) et dans la résonance (rouge).

### 2.4.3 Exploitation des données

Une fois que la courbe d'excitation est enregistrée, un traitement de déconvolution et de normalisation est nécessaire pour obtenir un profil de concentration en fonction de la profondeur. La figure suivante montre une courbe d'excitation  $Y(E)$  c'est-à-dire le nombre de gammas détectés ( $N_\gamma$ ) en fonction de l'énergie incidente.

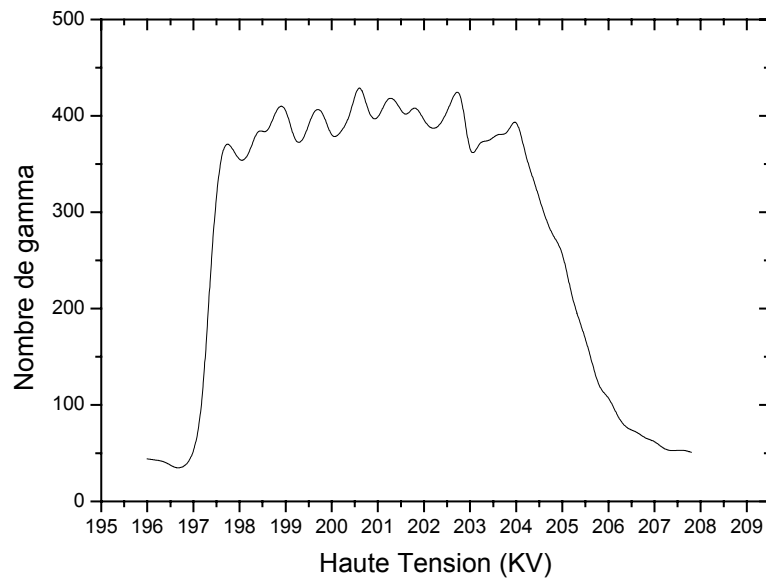


Figure 2.14 : Courbe d'excitation enregistrée sur un échantillon de Cr-N-O.

Après avoir obtenu la courbe d'excitation  $Y(E)$  il faut la transformer en graphe de concentration en fonction de la profondeur.

#### 2.4.3.1 Echelle en profondeur

Le pouvoir d'arrêt pour l'ion incident dans des couches minces peut être considéré comme constant. La conversion de l'échelle d'énergie du faisceau incident en une échelle de profondeur est donc simplement réalisée par la relation suivante :  $x = \frac{E - E_R}{\frac{dE}{dx}}$

où  $E$  est l'énergie incidente et  $E_R$  l'énergie de résonance. Le pouvoir d'arrêt est déterminé par le code TRIM [3]

Dans le cas d'une cible épaisse la perte d'énergie se fait de manière statistique distribuée autour d'une valeur moyenne. Pour de grandes profondeurs, l'expression de la perte d'énergie est gaussienne, alors qu'en surface, elle peut être décrite par les fonctions de Vavilov. Celles-ci possèdent une largeur à mi-hauteur donnée par la relation suivante :

$$\Gamma_v = 930 \cdot z \cdot \sqrt{\frac{Z}{A} \rho \cdot x} \quad (\text{keV})$$

avec  $z$  : numéro atomique du projectile,

$Z$  : numéro atomique de l'échantillon,  
 $M$  (g) : masse atomique de l'échantillon,  
 $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>) : masse volumique de l'échantillon,  
 $x$  (cm) : profondeur.

La conjonction de ces différents phénomènes conduit à une largeur totale de la fonction d'excitation et limite la résolution en profondeur qui est déterminée à partir de la relation suivante :

$$\Delta x = \frac{\Gamma_T}{S(E_R)} \text{ avec } \Gamma_T = \sqrt{\Gamma_R^2 + \Gamma_F^2 + 0.865z^2 \frac{Z}{A} \rho \cdot x}, [13]$$

$\Gamma_R$  : la largeur de la résonance en keV,

$\Gamma_F$  : la largeur du faisceau en keV.

#### 2.4.3.2 Echelle de concentration

La courbe expérimentale d'excitation  $Y(E)$  est en réalité la convolution entre la vraie concentration  $c(x)$  et la distribution énergétique du faisceau au moment de la réaction nucléaire, qui dépend de la profondeur à laquelle la réaction se produit. La courbe d'excitation  $Y(E)$  est donnée par la formule suivante :

$$Y(E) = k \int_{x=0}^R c(x) \cdot F(E, x) \cdot dx \quad [13]$$

où

- $k$  est une constante incluant les conditions de détection (géométrie, résolution du détecteur...)
- $F(E, x)$  est la résolution de la réaction résonante considérée comme une sonde pour mesurer le profil d'élément précis. Cette fonction est la convolution entre : la dispersion énergétique du faisceau due aux fluctuations de la haute tension de l'accélérateur, la section efficace de la réaction résonante et l'étalement énergétique dû aux multiples collisions des particules incidentes avec les atomes de la cible. L'approche de l'effet de l'étalement énergétique repose sur la somme de fonctions Landau-Vavilov à différentes profondeurs.

Le profil de concentration réel est défini par une fonction d'essai  $c'(x)$  qui est ensuite convoluée avec la fonction  $F(E, x)$ . Le résultat est alors comparé avec la courbe d'excitation expérimentale. La méthode de calcul commence par la définition suivante :

$$\int Y(E).F(E,x).dE=C|Y(E).F(E,x)|$$

Celle-ci est utilisée pour approcher la fonction d'essai  $c'(x)$  :

$$c'(x)=2Y(E)-C|Y(E).F(E,x)|$$

qui sera ensuite convoluée par la fonction de convolution  $F(E,x)$  qui donnera la courbe d'excitation théorique  $Y'(E)$  :

$$Y'(E)=k \int_{x=0}^R c'(x).F(E,x).dx$$

alors que le profil réel est donné par :

$$Y(E)=k \int_{x=0}^R c(x).F(E,x).dx .$$

Si  $c'(x)$  est une bonne approximation de  $c(x)$ , alors  $y'(E)$  coïncidera avec  $Y(E)$ . les simulations sont réalisées à l'aide du programme VAVLOV développé au LARN [13,14]  
Pour quantifier la concentration sur un profil, il faut mesurer et simuler dans des conditions de références fixées, le nombre de rayons gamma émis par unité de charges dans un échantillon standard dont on connaît la concentration de l'élément à profiler. La concentration se calcule par rapport à un échantillon standard, elle est donnée par la relation suivante :

$$C_N = C_{st} \frac{S(E,C)}{S_{st}(E,C)} \frac{N}{N_{st}} \quad [13]$$

$C_N$  et  $C_{st}$ : la concentration de l'élément dans l'échantillon et dans le standard.

$N$  et  $N_{st}$ : le nombre de photons détectés par unité de charge dans l'échantillon et dans le standard.

$S(E, C)$  et  $S_{st}(E, C)$  : le pouvoir d'arrêt de l'échantillon et du standard.

## 2.5 Spectroscopie de Rayons X mous

### 2.5.1 Aspect fondamental

La spectroscopie de rayons X mous à faible énergie également appelée LEEIXS (Low Energy Electron Induced X-ray Spectroscopy) a un grand intérêt pour la détermination de la liaison chimique et pour la détermination quantitative d'éléments. La gamme de longueur d'onde de rayons X concernée est comprise entre 0,3 et 10 nm. Dans le cas des transitions électroniques entre deux niveaux internes, dans lesquels les électrons ne participent à aucune liaison chimique, les interactions peuvent légèrement perturber les énergies de liaison en raison d'un ou plusieurs associés de métallisation. Des effets chimiques clairs peuvent être trouvés dans les raies L pour la première série des métaux de transition du tableau périodique. La production et l'analyse des spectres de rayons X dans la gamme de longueurs d'onde comprise entre 0.3 et 10 nm est possible au moyen d'électrons d'énergie de quelques keV pour obtenir des intensités suffisantes.

Le principe de la production de rayons X mous par bombardement d'une cible par un faisceau d'électrons d'énergie de quelques keV est montré dans la figure 2.15 :

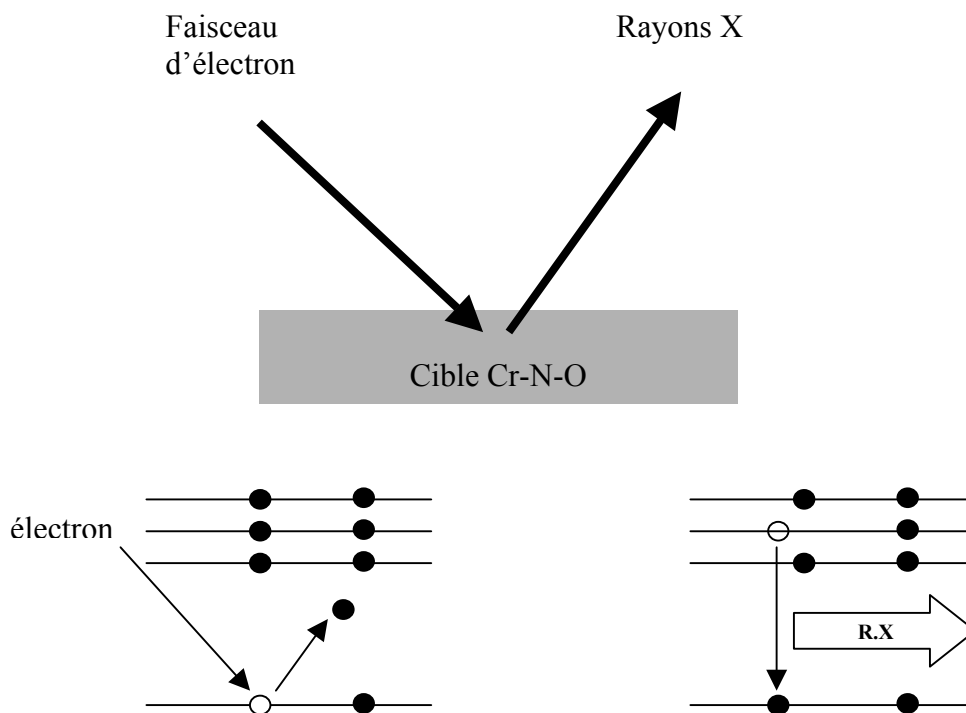


Figure 2.15 : Processus d'émission de rayons X par bombardement électronique.

Au moment de l'impact électronique, l'électron incident éjecte un électron des couches internes de la cible Cr-N-O, puis un autre électron d'une couche supérieure vient combler le trou pour donner lieu à une émission de rayons X. L'énergie de rayons X est égale à la différence énergétique entre les niveaux de la transition électronique. Les transitions électroniques entre deux couches doivent tenir compte des règles de sélection suivantes :

1. le changement du nombre quantique principal  $n$  doit être supérieur ou égal à 1.
2. le changement de nombre quantique  $l$  doit être  $\Delta l = \pm 1$
3. le changement de nombre quantique  $j$  doit être  $\Delta j = 0, \pm 1$ .

Les transitions que peuvent effectuer les électrons sont représentées dans la figure suivante :

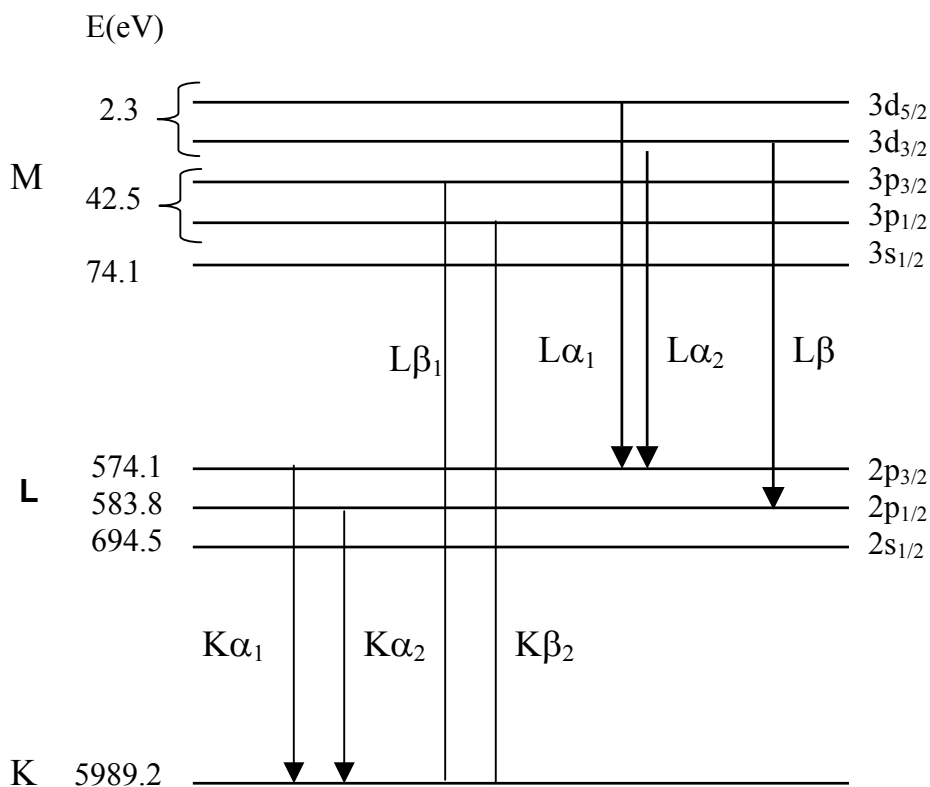


Figure 2.16 : Explication graphique des transitions entre les niveaux énergétiques. [15]

Dans notre cas, le chrome possède 24 électrons répartis dans les couches K, L et M, il possède la structure électronique suivante :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$  ou encore  $[Ar] 3d^5 4s^1$ .



Les transitions principales sont les transitions radiatives et les transitions Auger caractérisées par l'émission d'une seule particule. Les transitions radiatives illustrées dans ce travail sont  $L_\alpha$  et  $L_\beta$ . Elles sont attribuées aux transitions suivantes :

$$L_{\alpha 1} : 3d_{5/2} \rightarrow 2p_{3/2} \text{ et } L_{\alpha 2} 3d_{3/2} \rightarrow 2p_{3/2}$$

$$L_\beta 3d_{3/2} \rightarrow 2p_{1/2}$$

L'écart énergétique entre  $2p_{1/2} - 2p_{3/2}$  du chrome est égale à 9.7 eV.

### 2.5.2 Notion du pouvoir d'arrêt et la profondeur d'excitation

Les principaux facteurs qui déterminent la profondeur d'excitation sont : l'énergie  $E_0$  de l'électron incident, l'angle d'incidence  $\alpha$  du faisceau d'électron mesuré à partir de la surface de l'échantillon, l'énergie minimale  $E_i$  acquise pour ioniser un niveau donnée (K, L, M, etc.), et le dernier paramètre est le pouvoir d'arrêt de l'électron incident dans l'échantillon.

Pour des énergies non relativistes, le principal mécanisme de la perte d'énergie des électrons consiste à des collisions entre l'électron incident et l'atome cible à analyser. Le pouvoir d'arrêt dépend des propriétés physiques et chimiques de l'échantillon, il peut être calculé à partir de l'équation de Bethe donnée par la formule suivante:

$$\bar{S} = -\frac{1}{\rho} \frac{dE}{dZ} = \frac{2\pi e^4 N}{E} \left( \overline{Z/A} \right) \ln \left( \frac{1.116E}{\bar{J}} \right) \text{ (keV.cm}^2\text{/g) [16]}$$

$$\text{avec } \left( \overline{Z/A} \right) = \sum_i C_i \left( \overline{Z/A} \right)_i, \bar{J} = \sum_i C_i J_i \text{ et } J_i = 9.29 Z_i (1 + 1.287 Z_i^{-2/3})$$

Dans ces expressions,  $Z$  et  $A$  sont le numéro atomique et la masse atomique,  $N$  est le nombre d'Avogadro,  $J_i$  (keV) est l'énergie moyenne de l'ionisation de l'élément  $i$ ,  $C_i$  est la concentration de l'élément  $i$ ,  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>) est la densité de l'échantillon et  $dE$  est la perte moyenne de l'énergie à travers l'échantillon.

Le parcours des électrons de basse énergie dans la matière peut être calculé par l'équation de Feldman qui est donnée par la formule suivante :

$$R_e = 25 (E_0^n - E_x^n) \frac{1}{\rho} \frac{\bar{A}}{\bar{Z}^{n/2}} \text{ [17]}$$

où :  $A$  est le nombre de masse,  $\rho$  ( $g/cm^3$ ) la masse volumique,  $E_0$  l'énergie initiale des électrons en keV,  $E_x$  est l'énergie d'ionisation K ou L de la cible en keV et  $n$  est un paramètre qui dépend du nombre d'électron moyen ( $\bar{Z}$ ) de l'échantillon, il est donné par la formule suivante :

$$n = 1.2 / (1 - 0.29 \log \bar{Z})$$

Dans le tableau suivant on présente la profondeur d'analyse  $R_e$  en nm des électrons en fonction de leur énergie dans le chrome et ses composés.

E(keV)	Composé				
	$R_e$ (nm) Cr	$R_e$ (nm) $Cr_2N$	$R_e$ (nm) CrN	$R_e$ (nm) $Cr_2O_3$	$R_e$ (nm) $CrO_2$
2	27.6	32.3	34.6	41.3	72
3	65.2	73.7	77	90.86	157.4
4	117.9	129.7	133	155.81	268.5
5	185.6	200	202.1	235.2	403.7
6	268.4	284	282.6	328.5	561.8

Tableau 2.1 : Profondeur d'analyse (nm) des électrons dans le chrome et ses composés pour différentes valeurs de l'énergie incidente.

### 2.5.3 Section efficace d'ionisation par des électrons

L'expression mathématique de la section efficace d'ionisation la plus utilisée est donnée par la relation de Brown [18]. Elle est proportionnelle au nombre d'électrons contenus dans le niveau (sous-couche) considéré. La formule est la suivante :

$$\sigma_i = 7.92 \times 10^{-20} \frac{C_i}{E_i E} \ln \frac{E}{E_i}$$

L'indice  $i$  représente le niveau excité de la couche électronique, pour le niveau K et L :

$$C_k = 0.85 + 0.0047 Z$$

$$C_{L\beta_1} = C_{L\beta_2} = 0.61 + 0.0058 Z$$

$$C_{L\alpha} = 2.19 + 0.0098 Z$$

avec :  $Z$  : le numéro atomique de l'élément

$E_i$  : l'énergie d'ionisation du niveau concerné en keV

$E$  : l'énergie cinétique de l'électron incident en keV

La figure suivante donne la courbe de la section efficace d'ionisation du niveau L du chrome pour des électrons d'énergie incidente E.

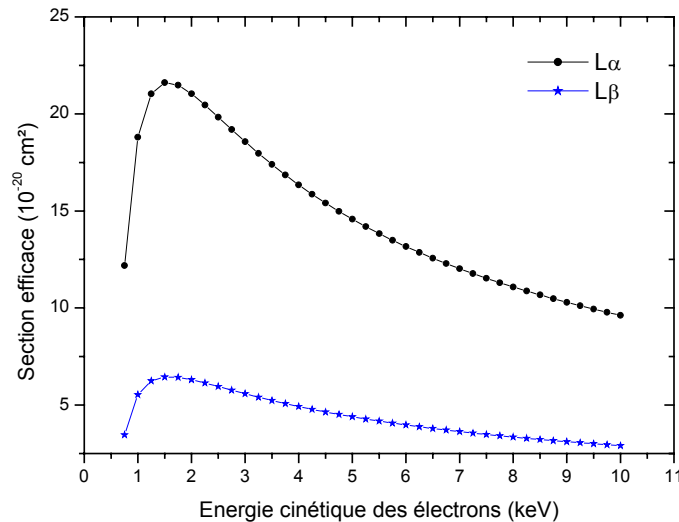


Figure 2.17 : Section efficace d'ionisation calculée pour les raies  $L\alpha$  et  $L\beta$  du chrome métallique en fonction de l'énergie incidente des électrons.

On constate que la section efficace d'ionisation par les électrons atteint le maximum pour des énergies voisines de 1.75 keV puis diminue lentement au delà de cette valeur. A partir de la section efficace d'ionisation, on peut calculer l'intensité relative des deux raies considérées qui est fonction de la section efficace de production des rayons X. La section efficace de production des rayons X dépend de la section efficace d'ionisation d'un niveau et de la probabilité d'émission d'un rayon X de ce niveau appelé le taux de fluorescence  $\omega_L$ . On obtient donc la formule :

$$\sigma_X(E) = \sigma_i(E) \omega_L$$

$\sigma_X(E)$  : représente la section efficace de production de rayons X à partir de la raie L

$\sigma_i(E)$  : représente la section efficace d'ionisation de la raie L

$\omega_L$  : représente le taux de fluorescence, c'est-à-dire la proportion de couches L ionisées qui décroissent par fluorescence X.

Dans le cas du chrome, le taux de fluorescence des raies  $L\alpha$  et  $L\beta$  de la couche L calculé par Mc Guire [19] vaut :  $\omega_{L\alpha} = \omega_{L\beta} = 3,29 \cdot 10^{-3}$

L'intensité relative des radiations est donnée par la formule de suivante :

$$I(x) = I_0 \cdot \exp(-\mu x)$$

avec  $I$  : l'intensité à une profondeur  $x$

$I_0$  : l'intensité en surface qui est égale à la section efficace de production de rayons X

$\mu$  : le coefficient d'absorption massique ( $cm^2/g$ )

$x$  : le range des électrons (cm)

Comme la production de rayons X est un phénomène continu, il faut intégrer sur la totalité de la profondeur de la couche ou bien sur l'énergie incidente en exprimant la profondeur  $x$  en terme de l'énergie et du pouvoir d'arrêt.

#### 2.5.4 Dispositif expérimental

Le spectromètre à rayons X mous du LARN [15] est formé principalement de deux parties : un canon à électrons et un diffractomètre (figure 2.18).

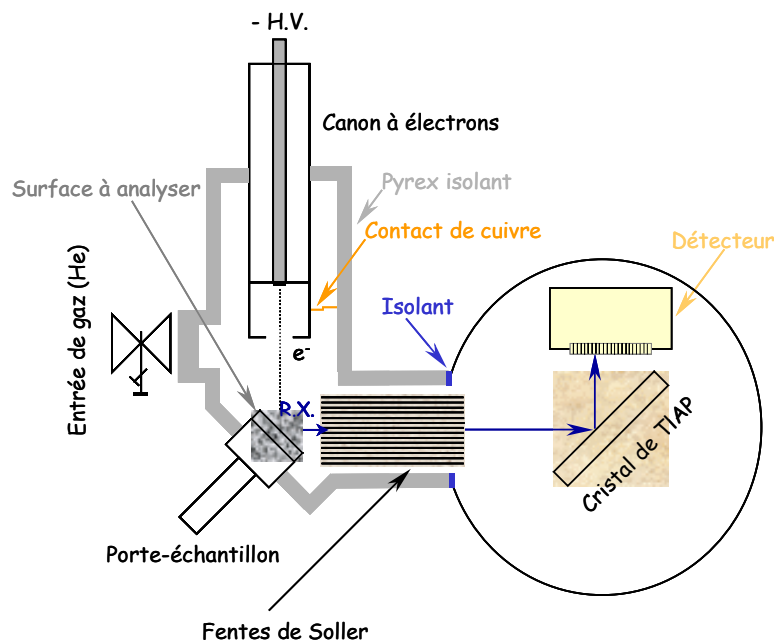


Figure 2.18 : dispositif expérimental utilisé pour l'étude et l'analyse de surface au moyen de la spectroscopie de rayons X à faible énergie (LEEIXS)

Le canon à électrons est un canon à cathode froide, il fonctionne suivant le principe de la décharge électrique dans un gaz à basse pression (0.3 Torr). Il se compose de trois parties : une cathode en aluminium portée à un potentiel négatif de quelques kV, une anode en laiton

percée d'un trou à travers lequel vont passer les électrons et une isolation en verre entre la cathode et l'anode.

Lors de l'admission d'hélium dans l'enceinte, les ions du gaz accélérés sous l'influence du champ électrique vont bombarder la cathode et éjecter des électrons. Ceux-ci seront accélérés dans le champ électrique et contribueront à entretenir l'ionisation du gaz. Le vide dans l'enceinte est maintenu au moyen d'une pompe primaire et le débit est contrôlé par une électrovanne. Pour que ce gaz absorbe peu de rayons X nous avons choisi l'hélium.

Les rayons X émis sont analysés à l'aide d'un spectromètre équipé d'un monocristal monté sur un goniomètre actionné par un moteur pas à pas qui assure la rotation simultanée d'un angle  $\theta$  du cristal et d'un angle  $2\theta$  du détecteur. L'angle de détection  $2\theta$  et l'énergie des rayons X émis sont liés par la relation :

$$E(\text{eV}) = \frac{12398,54}{\lambda} \quad \text{avec } n\lambda = 2d \sin \theta$$

où  $n$  est l'ordre de diffraction,  $\theta$ (rad) l'angle d'incidence et  $d$  (Å) la distance entre les plans réticulaires.

La résolution en énergie est donnée par la relation suivante :

$$\frac{dE}{2d\theta} = \frac{E}{2 \operatorname{tg}(\theta)}$$

Pour une énergie donnée, la résolution sera d'autant meilleure que l'angle  $\theta$  sera grand. Il faut choisir un cristal avec un paramètre  $2d$  aussi faible que possible, compatible avec la longueur d'onde à mesurer. Pour la mesure des raies  $L\alpha$  (571.8 eV) et  $L\beta$  (581.5 eV) du chrome, le cristal TAP (Thalium Acide Phtalate) offrait la meilleure résolution dans la gamme d'angle sélectionnée ( $106$ - $120^\circ$ ) du goniomètre. Le paramètre  $2d$  du cristal TAP vaut  $27.76 \text{ \AA}$ , ce qui nous permet d'atteindre une résolution de  $3.2 \text{ eV/rad}$ .

La détection des photons est assurée par un compteur proportionnel à flux gazeux avec une fenêtre en polypropylène aluminisée d'une épaisseur de  $1 \mu\text{m}$ . Le gaz utilisé est un mélange d'argon (90%) et de méthane (10%).