

LES ELECTRONS SECONDAIRES DANS LE PROCESSUS AUGER A LA SURFACE DE L'ALLIAGE Cu-Be

S. BELKHIAT, F. KERAGHEL

Département de l'électrotechnique Faculté des Sciences de l'ingénieur

Université Ferhat Abbas, Sétif Algérie. Belkhiat@yahoo.fr

RÉSUMÉ

A chaque analyse d'une surface par spectroscopie Auger, il est observé au début du spectre, entre 0 et quelques dizaines d'électrons volts suivant la nature de la surface, un pic d'électrons secondaires très intense par rapport aux pics Auger. Dans ce travail, cette partie du spectre Auger est particulièrement étudiée. La courbe de l'évolution des électrons secondaires vrais a été étudiée et comparée à la littérature. Les surfaces de l'alliage Cu-Be avant et après oxydation à l'oxygène ont été caractérisées. L'excitation des plasmons de l'alliage, dans le cas de surfaces métallique et oxydé, sont comparées. L'effet du travail d'extraction sur la forme de la courbe est montré.

MOTS CLÉS

Spectroscopie Auger, électrons secondaires vrais, travail d'extraction, Cu-Be, BeO.

1 INTRODUCTION :

Les applications des électrons secondaires sont multiples. Les oxydes de métaux tels que l'oxyde de Cu-Be, MgO, CsO sont utilisés comme dynodes dans les multiplicateurs d'électrons, comme channeltron ou comme photomultiplicateur [1-4. Ces derniers sont utilisés comme amplificateur du signal à analyser, dans les spectromètres, les spectrophotomètres, les microsondes et la microscopie électronique [5-6. Ils sont rencontrés aussi dans le cas de l'avalanche électronique et leurs effets sur les diélectriques [7. L'étude de l'émission électronique secondaire a fait l'objet de nombreux travaux tant expérimentaux que théoriques [8-9], surtout durant la décade 1970-1980. Avec l'amélioration de la technique du vide, différents appareils ont été réalisés pour mesurer et séparer les différents électrons secondaires [9-11]. Différents analyseurs ont été utilisés [9,11,12]. Du point de vue émission d'électrons dans le processus Auger, une large bibliographie est donnée dans la référence [13].

La production et la distribution des électrons secondaires ont été largement étudiées par M.P. Seah [14-16]. Le pic des électrons secondaires que nous étudions, dans cet article, se localise dans le domaine des électrons secondaires vrais. Tous les travaux rencontrés dans la littérature utilisent les analyseurs à grilles retardateurs pour séparer ces différents électrons. L'inconvénient de ces analyseurs, donné par J. Pillon et al. [12], a été l'émission d'électrons tertiaires des grilles. Au cours de toute analyse par spectroscopie électronique Auger, il est enregistré, dans le spectre, entre 0 et quelques-uns eV aux dizaines d'eV, un pic intense d'électrons secondaires. Cette partie du spectre, à notre connaissance, n'a pas été suffisamment étudiée.

Dans cet article, un appareil muni d'un analyseur à miroir cylindrique (dépourvu de grilles) a été utilisé. Celui-ci est connu pour sa bonne résolution (0,2%) en spectroscopie des électrons Auger. Cette bonne résolution est mise à profit pour caractériser la surface et suivre, en même temps, l'évolution des électrons secondaires vrais correspondants et les structures fines qu'on observe avant les pics Auger.

2 THEORIE DES ELECTRONS SECONDAIRES VRAIS

Les travaux expérimentaux des auteurs cités dans cet article, ont été menés sur des échantillons de cuivre excités par un faisceau d'électrons primaire dont l'énergie varie d'un auteur à l'autre (allant de 10 à 1500 eV). En fait la forme du pic des électrons secondaires est indépendante de l'énergie primaire. Les différences de forme ont été observées soit au niveau de la montée ou de la descente de la courbe.

Du point de vue théorique et en se référant aux résultats des analyses de Wolff [17], Seah [14] a exprimé la forme du spectre des électrons secondaires par la relation :

$$N(E) = [E_S / ((E_S + 4,5)^x \cdot (E_S + 0,35))] \quad (1)$$

Où E_S est l'énergie des électrons secondaires et x dépend du métal. Pour un échantillon de cuivre la puissance x a été évaluée à 1,6.

En revanche, J. Pillon [12], utilise un analyseur à quatre grilles. Les perturbations du pic des électrons secondaires,

dues aux grilles, sont caractérisées par un pic négatif qui contribue à réduire les électrons collectés. Cette émission tertiaire est due à une réflexion inélastique des électrons secondaires. Un potentiel positif (au niveau de la grille 4) a été utilisé pour séparer les électrons. Les résultats expérimentaux obtenus sur un échantillon de Cu (111) sont comparés à ceux de Seah [14]. Il trouve que pour une énergie E supérieure à E_{\max} , la forme du pic correspond bien à celle de Seah. E_{\max} est l'énergie correspondant au maximum du pic. La forme de celui-ci est approximée par une loi en puissance :

$$N(E) \propto [1 / ((E_S + 4,5)^x \cdot (E_S + 0,35))] \quad (2)$$

Un analyseur à quatre grilles a été aussi utilisé [18] pour étudier l'émission d'électrons par une couche mince de Be déposé sur un substrat de cuivre. Des épaulements et des décalages de la partie descendante située après le maximum de la courbe ont été observés.

Cependant compte tenu de la variation du libre parcours moyen au voisinage de l'énergie de Fermi (E_f), Ganachaud [9] définit, dans son modèle une fonction source $S(E)$, équation (3), et exprime la distribution énergétique $N(E)$ aux faibles énergies E par la relation (4).

$$S(E) = C(E - E_f)^2 \quad (3)$$

Où C ne dépend que de l'énergie primaire E_p et l'énergie E_f de la cible, et

$$N(E) = [(E - W) / (E - E_f)^4] \quad (4)$$

En traversant la surface vers le vide, l'électron d'énergie E à l'intérieur du solide perd l'énergie W et sa distribution externe devient :

$$N(E) = [(E_S) / (E_S + \phi)^4] \quad (5)$$

En différenciant l'expression (5) par rapport à l'énergie E_S , la distribution énergétique présente un maximum dont l'énergie d'émission correspondante est:

$$E_{\max} = (1/3) \phi \quad (6)$$

3 METHODE EXPERIMENTALE

L'appareil est une microsonde Auger à balayage, équipé d'un analyseur à miroir cylindrique (CMA). Il est décrit dans les articles [19,20,21]. L'énergie des électrons incidents est de 3 keV. Les spectres sont enregistrés en mode $dN(E)/d(E)$ avec une modulation de 1,4V pic à pic. Les expériences ont été menées dans une chambre à ultra vide. Le vide est obtenu avec une pompe ionique équipée de sublimation de titane.

L'échantillon étudié est un alliage industriel de Cu-4%at.Be. Les analyses par absorption atomique ont donné les proportions suivantes : 4%at.Be, 0,0104%at.Fe, 0,04%at.Zn, 0,011%at.Cd, 0,02%at.Co et 0,02%at.Ni. Le reste est du cuivre. Avant l'introduction dans l'appareil, l'échantillon a subi les différents nettoyages préliminaires (mécanique, chimique). L'échantillon est ensuite monté sur le porte échantillon qui peut être chauffé jusqu'à 1000°C.

La température est mesurée par un thermocouple chromel-alumel. L'échantillon est ensuite nettoyé par bombardement ionique à 600 eV avec des ions d'argon.

Il est connu que le pic des électrons secondaires qui précède le spectre Auger est très intense et étroit (par rapport aux pics du spectre Auger). Afin de mieux tirer des informations et pour une meilleure résolution, celui-ci a été enregistré (en mode $dN(E)/d(E)$), avec une sensibilité de 0,5V/cm. Celle-ci est 100 fois plus faible par rapport au pic Auger. Les 20 eV ont été étalés sur l'ensemble de l'échelle. Afin de le comparer, du point de vue forme, aux courbes de la littérature, le pic des électrons secondaires est intégré par rapport à l'énergie. La densité des électrons en mode $N(E)$ a été obtenue. Puis le spectre Auger caractéristique de la surface est enregistré séparément.

4 RESULTATS ET DISCUSSION

La spectroscopie des électrons secondaires est très sensible au béryllium qui d'ailleurs est très utilisé dans la fabrication de dynodes dans les multiplicateurs d'électrons. Il a un faible rendement d'émission d'électrons à l'état métallique et une très forte émission à l'état oxydé. La forme et la position du pic sont donc influencées par la présence du Be à la surface, qu'il soit à l'état métallique ou à l'état oxydé. L'étude a été menée sur un échantillon d'alliage Cu-Be. Il a été décapé par bombardement ionique (à température ambiante) de telle sorte à ne garder à la surface que du cuivre. Le nettoyage de la surface a été réalisé à température ambiante afin d'éviter la ségrégation du Be à la surface et éventuellement son oxydation en présence d'oxygène à la surface. Le spectre de la figure.1 est caractéristique d'une surface recouverte essentiellement de cuivre.

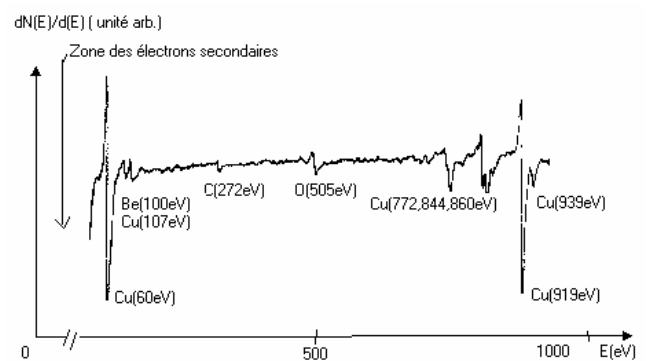


Figure 1 : Spectre Auger du Cu-Be (sans le pic des électrons secondaires entre 0 et 20eV)

Toutes les transitions Auger possibles du Cu, MMM (60eV) et LMM (772,844, 860 et 919 eV) sont observées. Nous remarquons que le petit pic Auger du cuivre attendu à 105 eV a été dédoublé. Il est précédé d'un pic à 100 eV que nous attribuons au Be prévu à 104 eV à l'état métallique. Un pic d'oxygène, relativement faible par rapport au cuivre, est apparu à 505 eV. Les rapports des hauteurs des pics

Auger (Cu/O) et (Cu/C) sont respectivement 11 et 21,5. Ces faibles quantités (dans la matrice aurait pu être éliminées par recuit puis décapage ionique, mais ces deux traitements entraînent inévitablement la ségrégation du Be [22] à la surface. La sensibilité de la table traçante (5mV/cm) avec laquelle a été enregistré le spectre ne nous permet pas d'observer convenablement le pic des électrons secondaires (très intense) qui précède les pics Auger. Celui ci a été donc enregistré séparément (fig.2) avec une sensibilité 100 fois plus faible (0,5/cm) afin de visualiser toute sa structure.

Afin de pouvoir comparer notre pic d'électrons secondaires à celui de la littérature [12,13,14,18], la courbe en trait continu de la figure.2 (enregistrée en $dN(E)/dE$) représente la partie manquante (entre 0 et 20 eV) du spectre de la figure.1. La courbe, représentant la dérivée de la densité des électrons, a été intégrée pour obtenir une courbe en $N(E)$ (trait discontinu). Les épaulements visibles sur les courbes en $N(E)$, entre 12 et 20 eV, ont été observés aussi par Ganachaud [9]. Après intégration, le maximum de la courbe est décalé vers les hautes énergies et la largeur à mi-hauteur est plus grande. A partir de 10 eV, la courbe en $dN(E)/dE$ descend en dessous de l'axe des énergies. Cette partie négative de la courbe, située à droite du trait vertical en pointillés (fig.2) contenant de fines structures, est similaire aux parasites observées par Pillon [12]. Ces structures sont plus résolues dans le cas d'une surface oxydée.

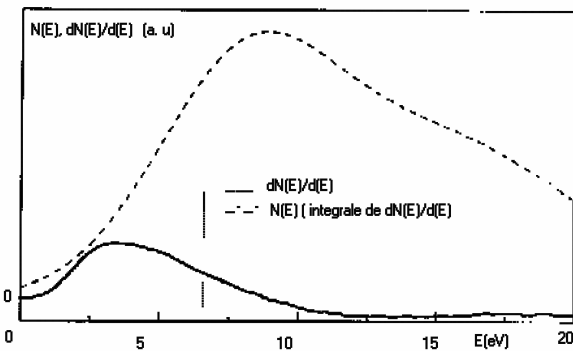


Figure 2 : Pic des électrons secondaires vrais

La figure.3a représente le pic des électrons secondaires obtenu sur une surface recouverte uniquement d'oxyde de Be. Le spectre Auger correspondant est représenté à la figure.3.b. La surface a été oxydée à 500°C sous une pression d'oxygène de 10^{-4} torr. Toutes les transitions Auger, caractéristiques du Be oxydé, localisées aux énergies 67,77,84 et 94 eV sont présentes sur ce spectre. Les valeurs sont en accord avec ceux de la littérature [20-23]. Aucune transition Auger caractéristique du Cu n'a été détectée. La forme du pic Auger de l'oxygène apparu à 504 eV, avec un minimum large et précédé de structures fines du côté des basses énergies indique qu'il est du type structure de bande et confirme la formation de BeO. Dans le cas de l'oxyde de Be, la partie négative de la courbe des électrons secondaires (en mode $dN(E)/dE$) est constituée de pics négatifs bien résolus et à des énergies bien définies. Leurs minimums sont localisés à des énergies multiples de

l'énergie correspondant au maximum du pic principal (courbe des électrons secondaires). Cette série de minimums est similaire à celle calculée par R. Monreal [13] et qui est due, finalement, aux excitations des plasmons de volume et de surface.

La surface oxydée montre nettement que les pics négatifs (fig.3a) sont associés à l'amortissement des excitations des plasmons de volume et de surface (en accord avec la référence [13]). De quel plasmon s'agit-il ? L'échantillon a été bombardé par un faisceau incident normal à la surface. L'excitation des plasmons de volume est prépondérante. Mais si nous comparons les courbes (en mode $dN(E)/dE$) correspondant aux surfaces avant et après oxydation, la différence est grande, forme et amplitude. Les oscillations de la surface oxydée s'expliquent par la nature de l'oxyde BeO qui est très sensible à l'émission d'électrons.

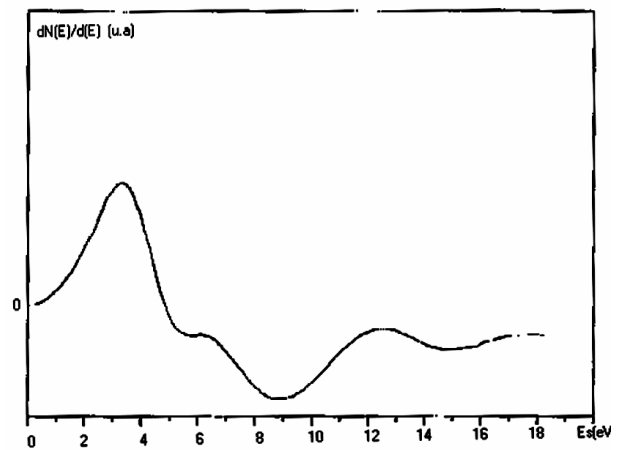


Figure 3a : Pic des électrons secondaires obtenu à la surface du Cu-Be recouverte d'une couche de BeO

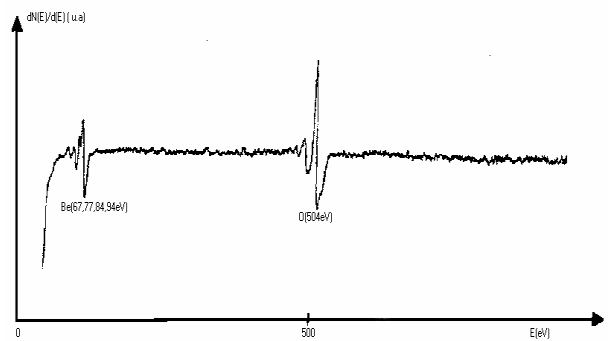


Figure 3b : Spectre Auger obtenu sur une surface de Cu-Be recouverte d'une couche de BeO

L'intensité des pics (fig.3, a) est donc plus importante par rapport à la courbe de la figure.2 qui correspond à une surface métallique très peu oxydée. L'ensemble des structures est attribué à des électrons primaires ayant excité des plasmons de volume et de surface. Ces derniers semblent être prépondérants à cause de la couche superficielle d'oxyde de Be. Comme notre appareil est à miroir cylindrique, nos pics négatifs sont dépourvus

d'électrons tertiaires induits par la grille des analyseurs à champ retardataire comme reporté dans la littérature [12]. Pour étudier l'évolution des électrons secondaires vrais, nous nous sommes limités donc aux électrons ayant une énergie inférieure à 10 eV. La partie négative due aux excitations des plasmons de volume et de surface et aux électrons tertiaires (dans le cas des courbes prises de la littérature) a été supprimée pour mieux comparer notre courbe à ceux rencontrés dans la littérature. La courbe intégrale, $N(E)$ de cette portion positive, est représentée sur la fig.4. Elle est caractérisée par une largeur à mi-hauteur de 3,75 eV et d'une énergie, correspondant au maximum, de 1,5 eV. La courbe a été normalisée par rapport à l'amplitude maximale afin de la comparer (fig.4) avec les courbes des autres auteurs [9,12,14,18].

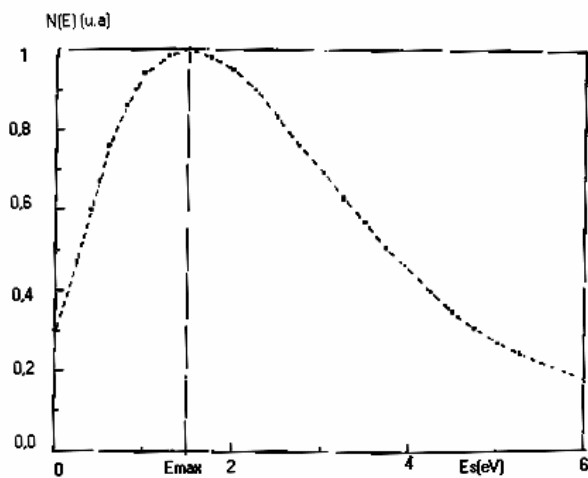


Figure 4 : Pic des électrons secondaires vrais après extraction du fond continu négatif

Comparons notre courbe à celui de Seah [14]. L'expression (2) de Seah est représentée à la figure.5a en trait continu. Sur le même graphe est représentée notre courbe en traits discontinus. Elle est décalée vers les hautes énergies. Les deux courbes diffèrent essentiellement par une montée moins rapide, par un décalage de la position de l'énergie correspondant au maximum vers la droite et par une descente plus rapide. Dans le cas toujours de notre courbe, à $E_s = 0$, $N_0(E)$ est égal à 0,3. Cette valeur correspond à la différence du travail d'extraction entre l'échantillon et l'analyseur. Finalement notre courbe est très différente. Cette différence a été attribuée aux conditions de travail qui ne sont pas les mêmes tels que l'angle d'émergence et l'angle d'inclinaison de l'échantillon par rapport à l'axe principal de l'analyseur et au travail d'extraction qui est très sensible à l'état chimique de la surface.

Notre courbe (fig.5b) a été ensuite comparée avec celle de J. Pillon [12]. La différence entre les deux courbes se situe essentiellement au début des courbes. A $E_s = 0$, la nôtre commence à $N_0(0) = 0,3$ celle de Pillon à $N_0(0) = 0,18$, sinon les pentes des courbes sont identiques à partir de $N(E) = 0,3$. L'écart a été attribué au travail d'extraction des échantillons et de la grille utilisée par Pillon pour séparer les électrons.

En ce qui concerne la partie descendante de notre courbe, elle est plus raide à cause de la présence des éléments chimiques qui se trouvent à la surface de notre échantillon.

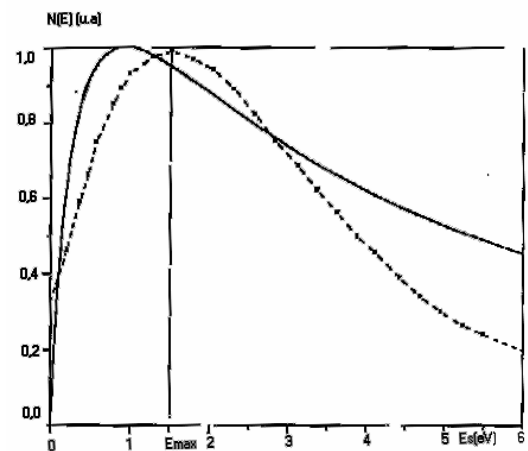


Figure 5a : Courbe théorique de Seah (trait continu), notre courbe en trait discontinu

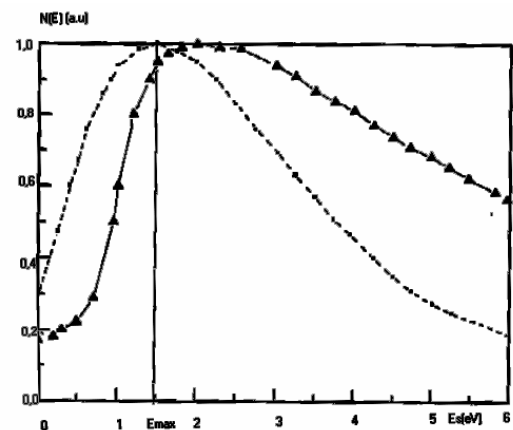


Figure 5b : Notre courbe en pointillés circulaires, courbe de J. Pillon en pointillés triangulaires

La figure.5c représente notre courbe et celle tracée à partir du modèle théorique de Ganachaud [9], relation (5). La valeur du travail d'extraction du Cu étant prise égale à 4,5 eV, conformément à la littérature [9, 12, 14]. Les courbes sont très proches l'une de l'autre. L'énergie correspondant au maximum apparaît effectivement au 1/3 du travail d'extraction tel qu'il a été prédit par Ganachaud, relation (6). La légère différence, au début des courbes, s'explique par le fait que l'auteur n'a pas introduit dans son modèle la différence du travail d'extraction entre l'échantillon et l'analyseur ; quant à la différence au niveau de la descente de la courbe, nous l'attribuons exclusivement aux éléments chimiques présents à la surface de l'échantillon. 1°) Notre échantillon contient des traces d'oxygène, de Be et de C. Le travail d'extraction est différent de 4,5. 2°) L'échantillon est un alliage de Cu-Be bombardé avec une énergie primaire élevée (3keV), une partie donc des électrons secondaires provenant de la matrice sont caractéristique du

Be et participe à la variation du travail d'extraction. Cette différence est en accord avec les résultats de Goto et al. [18].

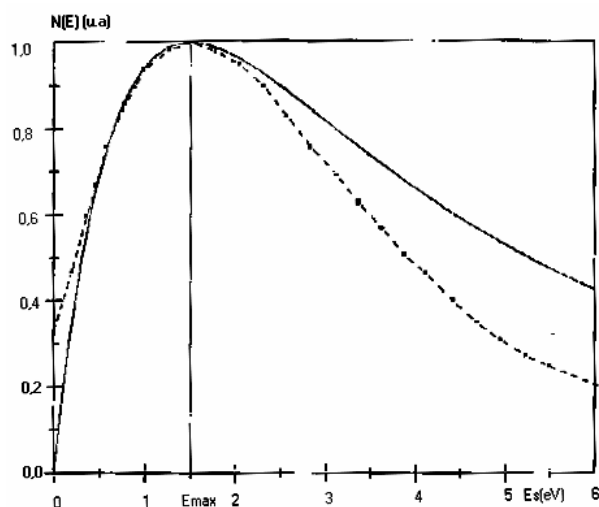


Figure 5c : Courbe théorique en trait continu, travail extraction 4,5 eV, notre courbe expérimentale en trait discontinu

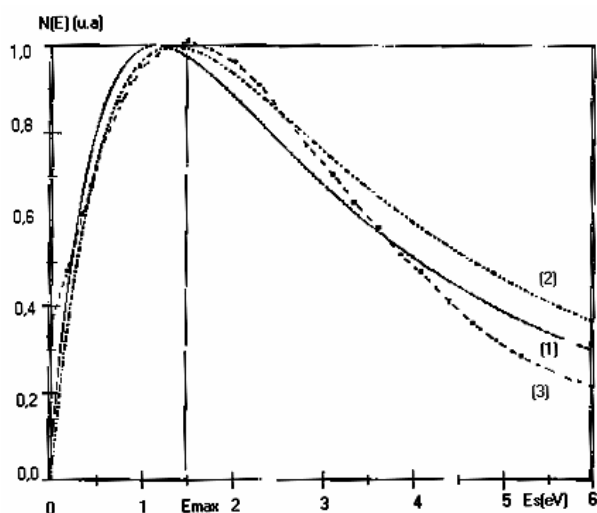


Figure 5d : Courbe (1) tracée avec le travail d'extraction = 3,5 eV, (2) Courbe le travail d'extraction = 4 eV et courbe (3) expérimentale

Afin de confirmer ce résultat, notre courbe a été tracée sur le même graphe (fig.5d) avec deux courbes théoriques de Ganachaud pour des valeurs de travail d'extraction de 4 et 3,5 eV. La valeur de 4 eV rapproche davantage la courbe théorique de Ganachaud à nos résultats. En ce qui concerne la valeur 3,5 eV, la partie descendante de la courbe théorique tend à se superposer à notre courbe expérimentale mais décale le maximum vers les basses énergies. Ce décalage en énergie montre que : 1°) Les électrons secondaires vrais sont indépendants de l'énergie primaire utilisée. Les deux courbes sont presque identiques pour deux énergie primaire différente (3 keV notre énergie et 100 à 500 eV énergie utilisée dans la plupart de la bibliographie [8, 11]. 2°) Les pentes de la montée et de la descente de la courbe dépendent du travail d'extraction de

la surface de l'échantillon et de la grille de l'analyseur. Plus le travail d'extraction de la surface de l'échantillon est faible, plus le maximum est décalé vers les basses énergies et influe sur la pente de la partie montante de la courbe. Plus le travail d'extraction augmente, plus la partie descendante de la courbe change en forme et en inclinaison.

Ces résultats montrent que notre courbe expérimentale des électrons secondaires vrais vérifie bien le modèle théorique de Ganachaud [9].

5 CONCLUSIONS

Le pic des électrons secondaires, précédant tous les spectres Auger, a été étudié. Sachant que l'énergie de ces électrons secondaires est basse (inférieure à 20 eV), le pic de ces électrons a été comparé à des travaux menés sur les électrons secondaires vrais mesurés par des analyseurs à grilles. Dans nos travaux, l'analyseur à miroir cylindrique (en mode dérivé) a été utilisé. Celui ci, à notre connaissance n'a pas été utilisé par d'autres auteurs, pour séparer les électrons secondaires. La valeur de 3 keV de l'énergie primaire nécessaire pour l'analyse de la surface du Cu-Be a été conservée pour étudier les pics des électrons secondaires qui précèdent les pics Auger. Ces conditions de travail nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

Le pic des électrons secondaires enregistrés entre 0 et 20 eV, dans le cas de l'alliage Cu-Be et son oxyde, est composé de deux parties. Un pic d'électrons secondaires vrais, entre 0 et 12 eV, dont le maximum est localisé à 1,5 eV.

Entre 12 et 20 eV, des structures fines ou des épaulements sur la partie descendante de la courbe (respectivement en mode $dN(E)/dE$ ou $N(E)$) ont été observées. Les minimums des structures fines sont bien résolus, en mode $dN(E)/dE$, dans le cas de l'oxyde de Be. Ils sont attribués à l'excitation des plasmons de surface et de volume, en accord avec les travaux de R. Monreal [13] et R.A. Baragiola et al. [24].

La courbe des électrons secondaires vrais, indépendante de l'énergie primaire, est en bon accord avec le modèle théorique de Ganachaud (relation (5)). Le déplacement du maximum de la courbe vers les basses ou les hautes énergies et les pentes de la courbe dépendent du travail d'extraction de la surface de l'échantillon.

L'évolution de la courbe des électrons secondaires vrais en fonction de la nature chimique de la surface permet de mesurer le travail d'extraction du matériaux étudié.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F.E. Ruttenberg and T.W. Haas, J. Vac. Technol. 12(1975)1043
- [2] Y.Fujii, F. Kanematsu, T. Koshikawa and E. Sugata, J. Vac. Technol. 17(1980)1221
- [3] Jeonghee Lee,, Taewon Jeong, SeGi Yu, Sunghwan Jin, Jungna Heo, Whikun Yi, D. Jeon and J.M. Kim,

- Appl. Surf. Scie. 174(1)(2001)62-69
- [4] Whikun Yi, SeGi Yu, Wontae Jeong, Yoonseong Woo, Jeonghee Lee, Sunghwan Jin, Wonbong Choi, Jungna Heo, Dongryul Jeon, J.M. Kim, J. Appl. Phys. 89(2001)4091-4095
- [5] S Fakhfakha, O. Jbara, M. Belhadj, Z. Fakhfakha, A. Kallel and E.I. Rau, Eur. Phys. J. AP 21(2003)137-146
- [6] M. Belhadj, O. Jbara, S. Fakhfakha, M.N. Filippov, E.I. Rau and M.V. Andrianov, Vide, Sci. Tech. Appl. (2001) N° special; 4th Intert. Conf. On Electric. Charge in non conductive Materials, Tours, 1-6 July 2001.
- [7] J.P. Ganachaud and A. Mokrani, Surface Science 334(1995)329-341
- [8] A.J. Dekker, in Solid State Physics, Advances in research and Applications 6 (1958)251, Editors Frederick Seitz and David Turnbull, Academic press Inc. New York and London 1958.
- [9] J.P. Ganachaud, Thèse de Doctorat es-Science, Nantes, 1977.
- [10] L. Holland, L. Laurenceon and C. Priestland, Rev. of Sceint. Inst., 34(1963)377
- [11] R.O. Jenkins and W.G. Trodden, Electron and Ion Emission from Solids, Routledge& Kegan Paul Londres (964)54
- [12] J. Pillon, D. Ropotin and M. Cailler, Revue de Physique Appliquée 11 (1976)751
- [13] R. Monreal, Surf. Scie. 388 (231-241
- [14] M.P. Seah, Surf. Scie. 17 (1969) 132
- [15] M.P. Seah, Surf. Scie. 17(1969)161
- [16] [16] M.P. Seah, Surf. Scie. 17(1969)181
- [17] P.A. Wolff, Phys. Rev. 95(1954)56
- [18] K. Goto, K. Ishikawa, T. Koshikawa and R. Shimizi, Surf. Scie. 47(1975)477
- [19] S. Belkhiat, Ann. Chi. Sci. Mat., 22(1997)183
- [20] S. Belkhiat, Ann. Chi. Sci. Mat., 23(1998)445
- [21] S. Belkhiat, F. Keraghel, Synthèse 10(2001)54
- [22] S. Belkhiat Thèse de Doctorat d'état es-Science, Sétif 2001.
- [23] D.E. Fowler and J.M. Bakely, J.Vac. Technol., 20 (1982)930
- [24] R.A. Baragiola, C.A. Dukes, Phys. Rev. Lett. 76(1996)2547.