

Résumés des Intervenants :

Jeudi 4 Décembre 2003 9h15 - 10h00

Introduction aux techniques de caractérisation de surfaces de matériaux solides, Tran Minh Duc (Biophy, Marseille), biophy@biophyresearch.com

Les méthodes d'analyse de surfaces solides constituent une classe d'instrumentation analytique sophistiquée dont les spécificités communes résident en une profondeur d'analyse très fine pouvant descendre jusqu'au rayon atomique soit 0,1 nm et des limites de détection très basses atteignant 10^{-6} monocouche atomique soit de l'ordre de la femtomole par cm^2 . Ces techniques procèdent alors d'une microanalyse localisée à haute résolution spatiale d'ultra traces avec toutes les contingences qui s'y attachent.

Les objectifs assignés à l'analyse pour résoudre les problèmes de surface consistent :

- analyse élémentaire et analyse des fonctionnalités chimiques et moléculaires
- analyse quantitative
- analyse structurale, cristallographie,
- répartition spatiale tridimensionnelle et microscopie : profil de distribution en profondeur et imagerie bidimensionnelle
- énergie, forces de surface, propriétés thermodynamiques et viscoélastiques.

Les récents progrès dans les performances respectives de ces techniques pour remplir ces objectifs sont discutés:

- résolution spectroscopique, chimique et moléculaire,
- interprétation, quantification, non linéarité, effets de matrice, analyse multidimensionnelle
- résolution spatiale, profondeur et latérale
- dégât d'irradiation et analyse de composés organiques, effet de charge et analyse d'isolants
- analyse en UHV (Ultra Haut Vide), à l'air ou en milieu liquide

Jeudi 4 Décembre 2003 10h00-10h45

Pratique et applications de la microscopie à force atomique (AFM) et à force magnétique (MFM), Marc.Verdier (LTPCM, Grenoble), marc.verdier@ltpcm.inpg.fr

Les techniques de champ proche ont acquis une certaine maturité et présentent une simplicité de mise en oeuvre qui les rendent pertinentes dans de nombreux cas d'études en science des matériaux. Cette communication illustrera à l'aide d'exemples issus de la métallurgie mais aussi de films minces, multicouches et nanostructures la pratique de l'AFM à l'air, ainsi que ses limites. Outre l'aspect de caractérisation structurale des surfaces, la fonctionnalisation des pointes permet d'élargir le domaine de caractérisation de ces techniques. Des exemples d'études utilisant la force magnétique (MFM) seront donnés.

Jeudi 4 Décembre 2003 11h15 - 11h45

Caractérisation physico-chimique des surfaces par AFM, Gérard Lévêque (LAIN, Montpellier), leveque@lain.univ-montp2.fr

La microscopie par AFM fournit de manière standard une « image » de la topographie des échantillons. Le relief de la surface, mesuré en 3D, est déjà très riche en enseignements, et peut suffire à l'analyse de nombreux problèmes. L'image de microscopie étant obtenue par l'interaction d'un nano-objet (apex de la pointe) avec la surface, il est possible de se servir de ce contact pour explorer d'autres propriétés que le

relief. De nombreuses expériences ont ainsi été imaginées pour mesurer les propriétés physiques ou chimiques des échantillons, en parallèle avec la topographie. Mon exposé passera en revue les méthodes connues, avec des exemples tirés de la bibliographie ou de notre laboratoire, principalement sur les points suivants :

- Mesure des modules élastiques
- Mesure des viscosités
- Mesure des coefficients de frottement
- Mesure des potentiels électriques
- Mesures des forces d'adhésion
- Contrastes chimiques
- Interfaces avec des électrolytes.

Jeudi 4 Décembre 2003 11h45 - 12h15

Microscopies STM / AFM in situ en électrochimie, Philippe Allongue (Polytechnique, Palaiseau), philippe.allongue@polytechnique.fr

Les microscopies STM/AFM *in situ* ont contribué à l'émergence d'une véritable science des surfaces à l'interface électrochimique en permettant d'imager la surface d'une électrode avec la résolution atomique et, plus intéressant encore, d'observer en temps réel des processus électrochimiques (adsorption, corrosion, dépôt). Les développements récents concernent la nanostructuration de surface et l'étude des propriétés électrochimiques de nanostructures isolées. On décrira brièvement la spécificité de la mise en œuvre *in situ* du STM (l'AFM ne posant pas de problème particulier) avant d'aborder, sur des exemples concrets, l'apport des microscopies STM/AFM *in situ* en électrochimie.

Jeudi 4 Décembre 2003 15h15 – 16h00

L'analyse de surface par spectroscopie d'électrons pour analyse chimique (ESCA) : l'état de l'art en termes de performance, limitations et applications industrielles, Hugh Dunlop (Péchiney, Voreppe), Hugh.DUNLOP@pechiney.com

Dans le domaine de l'analyse de surface des matériaux, l'ESCA est la technique la plus exploitée grâce à son éventail d'applications, à la richesse d'informations chimiques fournies et à sa facilité relative de mise en œuvre. Pour ces raisons, les fabricants poursuivent activement l'amélioration de ses performances. L'objectif de cet exposé est de donner un aperçu de la position actuelle de la technique en termes de résolutions, sensibilités, automatisation, neutralisation de charge, des nouveaux modes d'analyse, des données de référence, et le développement des standards d'utilisation. Ensuite l'exposé abordera les besoins d'un laboratoire ESCA impliqué dans la R&D des produits et procédés industriels. Afin de contribuer efficacement aux programmes de recherche, au même titre que des moyens conventionnels (MEB, EPMA, XRD...) des aspects tels que la représentativité, la fiabilité et pertinence des résultats obtenus, la rapidité, et les coûts sont des facteurs déterminants. Ces aspects seront illustrés avec des exemples tirés de la recherche industrielle sur les produits en aluminium qui nécessitent la maîtrise des phénomènes surfaciques.

Jeudi 4 Décembre 2003 16h20 – 16h50

Photoémission (XPS) et absorption X : application aux études de réactivité de Surface, François Rochet (LCPMR, Paris VI), roch@ccr.jussieu.fr

Si la spectroscopie photoémission de cœur induite par rayon X (X ray photoelectron spectroscopy, XPS) est devenue un outil "standard" de laboratoire, en raison de sa sensibilité atomique, de sa sensibilité à l'environnement chimique, la spectroscopie d'absorption X (ou Near Edge X ray Absorption Spectroscopy, NEXAFS) est un outil moins connu, bien que particulièrement puissant, puisqu'il donne à la fois des

informations chimiques et orientationnelles. Il nécessite, il est vrai, l'utilisation d'un rayonnement polarisé et accordable en énergie, le rayonnement synchrotron. Dans cet exposé on donnera des exemples d'application des techniques de XPS/NEXAFS en science des surfaces, en insistant plus particulièrement sur l'étude de l'adsorption moléculaire.

Judi 4 Décembre 2003 16h50 - 17h30

HREELS, spectroscopie des propriétés vibrationnelles et électroniques de surface : principe et application à l'étude de l'interaction de l'hydrogène avec le graphite, Jean-Marc Layet (Université St Jérôme, Marseille), layet@up.univ-mrs.fr

Dans cet exposé nous présentons la technique de spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons lents à haute résolution (HREELS). Cette méthode spectroscopique permet d'avoir accès à l'ensemble des excitations élémentaires depuis quelques milli-électronvolts qui correspondent aux propriétés vibrationnelles, jusqu'à quelques électronvolts qui correspondent à des propriétés électroniques (plasmons et transitions interbandes). Il est donc possible d'avoir accès aux propriétés dynamiques des surfaces depuis la gamme d'énergie infra-rouge jusqu'à celle de l'ultra-violet. La méthode consiste à faire interagir un faisceau d'électrons de basse énergie (quelques électronvolts avec une définition en énergie de quelques milliélectronvolts) avec la surface d'un matériau et à analyser en énergie les électrons rétrodiffusés. Dans la première partie de cet exposé, nous ferons une présentation de la technique et des modèles d'analyse des résultats dépendants du type d'interaction électrons-matière (nous nous attacherons à présenter plus particulièrement la théorie diélectrique utilisée lors des interactions électrons-matière à caractère dipolaire). Dans une seconde partie, nous illustrerons la présentation de la méthodologie au travers de résultats récents concernant des études sur l'interaction du deutérium avec des surfaces graphitées dans le cadre de l'interaction plasma-paroi dans le tokamak Tore-Supra.

Judi 4 Décembre 2003 17h30 - 18h00

La technique RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) au service de la science des matériaux, T. Sauvage (CERI, Orléans), sauvage@cnrs-orleans.fr

La méthode est basée sur la mesure de l'énergie des ions après qu'ils aient subi une collision élastique avec les noyaux des atomes cibles. Pour cela, le matériau est bombardé par un faisceau d'ions légers ($^1\text{H}^+$, $^4\text{He}^+$), de haute énergie (0.5 à 2.5 MeV). Cette méthode quantitative absolue (sans standard) permet de localiser les constituants d'un matériau dans son volume sans effectuer d'érosion ionique, et en particulier de déterminer des épaisseurs de couches minces. Les cas les plus favorables concernent l'étude de constituants lourds déposés sur un substrat léger. Cette technique est plus particulièrement adaptée à l'étude de multicouches, des phénomènes de surface ou d'interface et de diffusion.

Les caractéristiques de la méthode :

- Technique peu dommageable pour les matériaux.
- Technique quantitative absolue ne nécessitant pas d'étalons.
- Détection et dosage des éléments de masse supérieure ou égale au bore
- Profondeur analysée : 3 nm à 1 μm
- Localisation dans le volume avec une résolution de l'ordre de 30 nm
- Canalisation de monocristaux (localisation d'une impureté, endommagement)
- Limite de détection dépendante de l'élément (inférieure à la monocouche pour les éléments lourds)

Vendredi 5 Décembre 2003 9h00 – 9h30

Utilisation d'électrons de basse énergie pour l'analyse de la surface des métaux en microscopie électronique à balayage à effet de champ et en microanalyse X, Raynald Gauvin (Université Mc Gill, Montréal, Canada), raynald.gauvin@mcgill.ca

Depuis plus de 10 ans, la microscopie électronique à balayage à effet de champ permet d'obtenir des images en électrons secondaires avec une résolution voisine du nanomètre. Comme les électrons secondaires sont émis à des profondeurs de quelques nanomètres, l'observation de surfaces à haute résolution spatiale est maintenant une activité de routine. De plus, l'introduction de nouveaux détecteurs permet d'obtenir des images en électrons secondaires de type I, qui peuvent avoir une information chimique lorsque les électrons ont une énergie incidente inférieure à 5 keV. Comme la distance effective de diffusion des électrons est de l'ordre de 10 à 20 nm pour des électrons incidents de 1 keV avec des tailles de sondes de l'ordre de 10nm, il est clair que la microanalyse à faible tension des électrons permet d'obtenir une résolution spatiale proche du microscope électronique en transmission et qu'elle caractérise la surface d'un solide massif. Cet exposé présentera les avantages et les désavantages de ces techniques de caractérisation de la surface des matériaux.

Vendredi 5 Décembre 2003

9h30 – 10h00

Application de l'émission X induite par électrons aux zones superficielle, P. Jonnard (LCPMR, Paris VI), jonnard@ccr.jussieu.fr

De nos jours, de nombreuses applications nécessitent l'emploi de films minces, de dopants implantés peu profondément, la maîtrise de l'état de surface (contamination, oxydation, \checkmark ,...) des matériaux, \checkmark La caractérisation de ces matériaux nécessite une analyse dans la première centaine de nanomètres des matériaux. Une telle analyse requiert l'utilisation de particules incidentes permettant de sélectionner une épaisseur donnée et de particules détectées ayant un parcours dans la matière nettement supérieur à celui des particules incidentes. La spectroscopie d'émission X induite par électrons (EXES) répond à ces critères. En choisissant convenablement l'énergie des électrons, il est possible de sonder un matériau massif, une zone superficielle ou une interface enterrée. De plus, cette méthode présente l'avantage d'être non-destructive. Quelques exemples d'analyses qualitatives et quantitatives par EXES sont présentés.

Vendredi 5 Décembre 2003

10h00 – 10h30

Structure et morphologie de surfaces et d'interfaces par diffraction et diffusion aux petits angles des rayons X en incidence rasante (GIXD), Gilles Renaud (CEA, Grenoble), grenaud@cea.fr

Nous présenterons dans cet exposé les possibilités des techniques de diffusion aux grand angles en incidence rasante (GIXS) et de diffusion aux petits angles en incidence rasante (GISAXS) pour étudier respectivement la structure et la morphologie de surfaces, d'interfaces et d'agrégats déposés sur des surfaces. Nous présenterons brièvement les instruments disponibles, utilisant principalement la lumière synchrotron, et les possibilités d'études in situ, en ultra-vide, durant la croissance d'interfaces ou d'agrégats, depuis les tous premiers stades du dépôt (le dixième de monocouche atomique déposé), jusqu'aux stades ultérieurs de films coalescés et percolés. Ces possibilités seront illustrées par des exemples: (1) nucléation/croissance/coalescence d'agrégats métalliques sur des surfaces d'oxydes, structure, forme, relaxation de la différence de paramètre cristallin, mosaïcité, fautes d'empilement; (2) croissance auto-organisée de nano-plots de cobalt ferromagnétiques sur une surface d'or; (3) croissance de germanium sur silicium; enfin (4) reconstructions de surfaces.

Vendredi 5 Décembre 2003

11h00 – 11h30

La spectroscopie vibrationnelle d'interfaces utilisant les sources synchrotron et les lasers, Abderrahmane Tadjeddine et Paul Dumas (Lure, Orsay), paul.dumas@lure.u-psud.fr

La caractérisation superficielle des matériaux a beaucoup bénéficié des moyens d'analyses vibrationnels. L'identification des espèces adsorbées, de leur site d'adsorption, dans un environnement gaz-solide a fait l'objet de nombreux travaux, et les techniques vibrationnelles employées utilisent comme sonde des

électrons (HREELS : perte d'énergie d'électrons à haute résolution, STM en mode inélastique), des atomes (HAS : diffusion inélastique d'atomes d'hélium) et des photons (Infrarouge et Raman).

Cependant, la nécessité d'étudier ces surfaces et ces interfaces dans des environnements plus « complexes » (pression, milieu liquide...) , et d'aborder l'évolution et le suivi temporels de ces interfaces ont contribué à la mise au point et à la valorisation de techniques photoniques nouvelles : sonde par rayonnement synchrotron, et sonde par laser.

La source synchrotron se caractérise essentiellement par une grande brillance dans tout le domaine allant des rayons X durs jusqu'aux ondes millimétriques. Dans le domaine plus spécifique de l'infrarouge, cette brillance a été exploitée pour l'analyse de modes de basses fréquences d'adsorbats et de films minces, et dans le domaine de la détection microscopique de ces couches minces. Des exemples d'études concernant les liaisons adsorbat-substrat seront présentés, ainsi que la détection des films minces d'oxydes par microscopie infrarouge utilisant une source synchrotron .

Depuis plusieurs années, la méthode d'optique non linéaire, utilisant l'association d'un faisceau visible, avec un faisceau infrarouge, a permis de montrer que le faisceau résultant (somme ou différence entre ces deux ondes) était très spécifiquement originaire de l'interface entre les deux milieux. C'est ainsi que les techniques dites de Génération de Fréquence Somme (ou Génération de Fréquence Différence), ont permis de réaliser des études en milieu électrochimique et dans des environnements complexes.

Cet exposé développera le principe des ces méthodes vibrationnelles utilisant les sources synchrotron, lasers et laser à électron libres, et illustrera les propriétés de ces moyens expérimentaux au travers de plusieurs exemples d'études réalisées au LURE.

Vendredi 5 Décembre 2003

11h30 – 12h00

Caractérisation rapide des revêtements par spectrométrie à décharge lumineuse (SDL), Raymond Meilland (IRSID Maizières-les-Metz), raymond.meilland@irsid.arcelor.com

Le développement concurrentiel des produits revêtus requiert une maîtrise de plus en plus fine de leurs caractéristiques, qu'elles soient de nature mécanique, chimique ou visuelle par exemple. Pour cela, une mesure analytique adaptée et validée permet au producteur de répondre au besoin de son client. Le domaine des produits acier revêtus entre tout à fait dans cette démarche. Que ce soit pour les revêtements conducteurs de type zinc ou pour les revêtements organiques de type peinture, la spectrométrie d'émission optique à décharge lumineuse a été adaptée pour répondre au problème de l'analyse qualitative et/ou quantitative. Cette technique est basée sur l'analyse en continu du spectre lumineux émis suite à l'érosion progressive du matériau sous plasma Argon. Au cours de ces dernières années, le développement des appareils et de leur technologie ainsi que celui des modèles de traitement des données, ont permis de passer d'une mesure purement qualitative d'identification des éléments chimiques présents dans les revêtements conducteurs, à une analyse quantitative aussi bien en concentration qu'en épaisseur, pour les revêtements métalliques mais aussi pour un ensemble de revêtements et traitements organiques. Le temps de mise en œuvre de cette technique est suffisamment court (de l'ordre de quelques minutes en général) pour en faire une technique de choix pour le contrôle et la régulation d'un ensemble de ligne de revêtements ou de traitements. Au-delà de l'analyse élémentaire de composition, la caractérisation de défauts et de leur origine présente un champ d'investigation très intéressant pour le défautologue. En quelques minutes là aussi, il est possible de caractériser et de localiser dans l'épaisseur du matériau les éléments constitutifs de ces défauts. Initialement développée pour l'analyse des matériaux conducteurs, la spectrométrie d'émission optique à décharge lumineuse a évolué pour donner accès à l'analyse des matériaux non-conducteurs de l'électricité (verres, peintures, vernis...). La spectrométrie d'émission optique est une technique de choix pour l'analyste car elle est adaptée aussi bien à la caractérisation des couches d'épaisseurs variant de quelques nanomètres à quelques centaines de micromètres, qu'à la caractérisation des mono ou multicouches.

Vendredi 5 Décembre 2003

12h00 – 12h30

Exemples de caractérisation par microréflectométrie optique, Guy Rémond (GN-MEBA, Orléans), guy.remond@net-up.com

Les produits naturellement formés ou intentionnellement déposés à la surface de matériaux absorbants sont identifiés par leurs constantes optiques en référence à celles de matériaux connus. La méthode est fondée sur la comparaison des courbes expérimentales et calculées de dispersion des pouvoirs réflecteurs dans le visible et sous incidence normale. Les expressions du pouvoir réflecteur en fonction de l'indice de réfraction et de l'indice d'extinction d'un corps massif homogène sont étendues au cas de matériaux recouverts de films minces transparents et/ou absorbants. Des exemples d'applications sont donnés successivement dans le cas de l'oxydation de surfaces minérales obtenues par polissage puis dans le cas de couches de type SiO_x déposées sur semi-conducteurs. La complémentarité des méthodes optiques et de spectrométrie de rayons X sous sonde électronique appliquées aux matériaux stratifiés est discutée.

Vendredi 5 Décembre 2003

14h30 – 15h00

Principe de la spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) statique et dynamique, Monique Repoux (ENSMP, Sophia Antipolis), monique.repoux@ensmp.fr

La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) est une technique d'analyse consistant à identifier, par la détermination de leur masse, les ions secondaires émis par un matériau sous l'impact d'ions d'énergie comprise entre 1 keV et quelques dizaines de keV.

Cette technique concerne tous les types de matériaux solides supportant l'ultra-vide et offre une excellente sensibilité (analyse de traces). Tous les éléments peuvent être détectés, y compris les isotopes. Elle permet d'obtenir des cartes de répartition des espèces atomiques ou moléculaires avec une résolution submicronique. Elle a bien sûr des limitations : sauf cas particuliers, elle n'est pas quantitative ; des artefacts sont possibles et, dans le cas des matériaux organiques, le dépouillement des spectres peut s'avérer fastidieux. On distinguera deux modes de fonctionnement correspondant à deux types d'appareillages : le « mode dynamique », qui concerne plus particulièrement les matériaux inorganiques et permet la détermination de profils de concentrations (profils de diffusion, couches minces) et le « mode statique » qui concerne tous les matériaux mais ne s'intéresse qu'aux toutes premières couches atomiques ou moléculaires.

Vendredi 5 Décembre 2003

15h00 – 15h30

High resolution and quantitative imaging of stable isotope labeled molecules in cells and tissues, Claude Lechene (Harvard Medical School and Brigham & Women's Hospital, USA) , cpl@harvard.edu

Multi-Isotope Imaging Mass Spectrometry (MIMS) combines ion microscopy at high spatial resolution with secondary ion mass spectrometry of several ion masses. MIMS allows a kind of generalized "autoradiography" -fast, quantitative and benefiting from the large number of existing stable isotopes.

I will show:

1. The mass imaging of biological tissue at high mass resolution (35nm)
2. The imaging and measuring of the elemental composition of subcellular macromolecular domains.
3. The use of stable isotope labels to study the localization of molecules in subcellular compartments. (Examples: DNA-RNA colocalization in cultured cells. Nucleolar domains that lack uridine incorporation.)
4. The use of isotope labels to measure molecular turnover in subcellular compartments. (Examples: Fast protein turnover in stereocilia tip links within areas smaller than (100nm)² using ¹⁵N-leucine; oleic acid accumulation in cultured adipocytes using ¹³C-oleic acid; identification of cells replicating DNA and measurement of protein turnover in mouse kidney after renal ischemia using ⁸¹Br of BrdU and ¹⁵N-leucine. The turnover of the tectorial membrane proteins in chick cochlea.)

Vendredi 5 Décembre 2003

15h30 – 16h00

Profils SIMS et résolution en profondeur en micro- et nanoélectronique, Philippe Holliger (LETI, Grenoble), Holliger@cea.fr

L'électronique actuelle se caractérise par une réduction rapide et continue des dimensions des composants constitués de matériaux semi-conducteurs, tel le silicium. Ceci conduit à l'utilisation de zones dopées à forts gradients de concentrations sur de très faibles épaisseurs (quelques dizaines de nm). Les jonctions de type n(As) ou p(B) doivent être abruptes; elles sont réalisées par implantation ionique de très faible énergie. Dans ces conditions, l'analyse dimensionnelle et compositionnelle par SIMS nécessite des instruments capables de mesurer des profils de dopants avec une résolution en profondeur de l'ordre du nm et des limites de détection voisines de 10^{16} at/cc. Cet exposé sur la technique SIMS présente les performances aujourd'hui atteintes pour cette électronique dite « ultime ».

Vendredi 5 déc 2003

16h00 – 16h30

Comparaison de différentes méthodes de mesure d'épaisseur de couches minces de SnO₂ sur verre, Patrice. Lehuédé (St-Gobain, Aubervilliers), patrice.lehuede@saint-gobain.com

Nous avons mesuré, par différentes méthodes, l'épaisseur d'une série de couches SnO₂ déposées sur verre plat : ellipsométrie, réflectométrie X, SIMS + palpeur mécanique, MEB (électrons secondaires et électrons rétrodiffusés), microsonde électronique + STRATAgem (10 kV et 15 kV). La comparaison des résultats montre un très bon accord entre ellipsométrie et réflectométrie X ; ces méthodes sont par ailleurs très précises. L'accord est également satisfaisant avec les mesures SIMS + palpeur mécanique et MEB (électrons rétrodiffusés), mais la précision est moins bonne. Par contre, s'il y a une excellente corrélation entre les valeurs réflectométrie X et les valeurs microsonde + STRATAgem (10 ou 15 kV), il y a un écart systématique, surtout à 15 kV (pratiquement 20%). Cet écart ne peut pas être attribué à la présence d'impuretés dans les couches ni à une erreur sur la densité (nous avons utilisé la densité déterminée sur les échantillons par réflectométrie X) ; on peut d'ailleurs noter que les valeurs obtenues à 10 kV sont beaucoup plus proches des valeurs attendues. Cet écart peut être lié à une médiocre modélisation de la courbe $\phi(\rho z)$ où (et) au caractère isolant des échantillons.
