

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EFFET DE CHARGE SUR ECHANTILLON ISOLANT EN SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS (XPS)

A. JAEGLE, A. KALT, G. NANSE et J. C. PERUCHETTI

*Institut des Sciences Exactes et Appliquées, Université du Haut-Rhin, 4 Rue des Frères Lumière,
68093 Mulhouse (France)*

(Reçu le 15 juillet 1977; modifié le 28 septembre 1977)

RESUME

La mesure du courant à travers l'échantillon pour divers isolants étudiés en spectroscopie de photoélectrons a montré que celui-ci est négligeable et ne participe pas à la détermination du potentiel de surface. L'influence des paramètres relatifs à l'échantillon: état de surface, géométrie, rendements d'émission, de ceux relatifs au spectromètre: intensité du rayonnement d'excitation, valeur du potentiel retard, ainsi que les conséquences d'un apport d'électrons lents ont été étudiés sur des isolants simulés par la mesure précise de l'effet de charge et le relevé des caractéristiques échantillon-spectromètre. Les résultats permettent de proposer des mécanismes expliquant les différents effets observés. Ils montrent que dans le cas d'un spectromètre à potentiel retard la linéarité de l'échelle d'énergie peut être affectée par l'effet de charge et que la compensation de celui-ci par des moyens électriques est délicate.

ABSTRACT

The accurate measurement of sample current for several non-conducting materials studied by XPS has proved that this effect is negligible and does not contribute to the surface potential determination. The influence of parameters of the sample (surface state, geometry, emission yield), those of the spectrometer (X-ray intensity, retarding potential), and the consequence of the use of a flood gun have been studied on simulated insulating samples starting from electrical characteristics and an exact value of the surface potential. Mechanisms are proposed to explain the different effects observed. The results show that electrical compensation of charge effect is difficult and that the energy scale linearity is affected o

O.R.S.T.O.M.

O.R.S.T.O.M. Fonds Documentaire

N° : 83 ex 1

Cote : B

Date : 10 MARS 1981

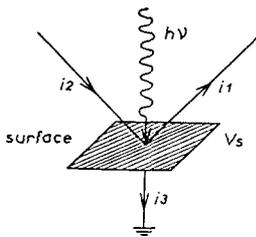


Figure 1. Courants déterminant le potentiel de surface d'un échantillon isolant en spectroscopie d'électrons.

INTRODUCTION

Plusieurs travaux récents¹⁻⁵ consacrés aux phénomènes qui déterminent le potentiel de surface d'un échantillon non conducteur soumis à un rayonnement X ont fait ressortir que celui-ci dépend essentiellement des courants électroniques reçus ou émis par la surface (Fig. 1): i_1 courant dû aux électrons émis par l'échantillon: photoélectrons, électrons Auger et Compton ainsi que les électrons secondaires qu'ils génèrent; i_2 courant dû aux électrons reçus par l'échantillon, provenant des parois du spectromètre et de la fenêtre du tube à rayons X; i_3 courant à travers l'échantillon (volume et surface).

Les courants i_1 et i_2 sont proportionnels à l'intensité du rayonnement incident et sont formés en grande partie d'électrons dont l'énergie ne dépasse pas quelques électron-volts³, de ce fait ils dépendent fortement du potentiel de surface V_s . La capacité électrique des échantillons étant très faible, les phénomènes transitoires de charge ou de décharge ont une durée courte (de l'ordre de la milliseconde) devant la durée de la mesure. On peut donc considérer que celle-ci est effectuée sur un système en équilibre. En admettant que l'échantillon a un comportement purement ohmique, le potentiel de surface V_s sera donné par $V_s = r \cdot i_3$, avec $i_3 = i_2 - i_1$, r étant la résistance de l'échantillon. La mesure précise de i_3 devrait donc permettre de réaliser l'asservissement d'un dispositif de compensation de l'effet de charge.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Ce travail a été réalisé avec un spectromètre à potentiel retard V.G. Scientific, ESCA III muni d'une source X non monochromatisée (Al $K\alpha$). La pression dans l'enceinte est voisine de 10^{-10} torr.

L'échantillon est placé dans une chambre portée au potentiel retard R . Pour l'étude de l'effet de charge, les tensions sont mesurées par rapport à R qui sert de potentiel de référence.

Mesure du courant à travers l'échantillon

Le courant i_3 a été mesuré à l'aide d'une électrode supportant l'échantillon

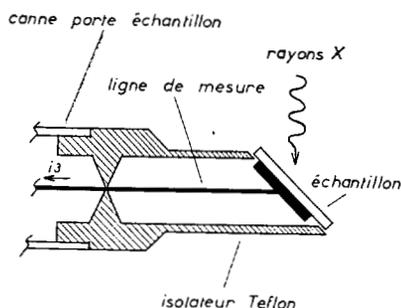


Figure 2. Dispositif porte-échantillon permettant la mesure exacte de i_3 .

(Fig. 2). Des précautions particulières doivent être prises pour que celle-ci soit protégée du rayonnement X incident et des électrons pouvant l'atteindre directement.

A cet effet, la ligne de mesure est entourée d'une gaine isolante et optiquement étanche. De plus, les courants à mesurer étant très faibles (10^{-12} – 10^{-14} A), une isolation parfaite et un double blindage du dispositif sont indispensables. Les mesures ont été effectuées sur des isolants dont les résistivités sont environ dans un rapport de 100 (topaze 10^{12} Ω cm $^{-1}$, stumatite 10^{10} Ω cm $^{-1}$, chlorure de sodium 10^8 Ω cm $^{-1}$). Les échantillons de topaze et de chlorure de sodium ont été obtenus par clivage de monocristaux.

Les valeurs i_3 mesurées sont très inférieures à celles que permet de prévoir la relation $i_3 = V_s/r$, V_s étant estimé à partir du déplacement du pic 1s du carbone de contamination (295.0 eV sur échantillon conducteur). Ce désaccord peut s'expliquer de deux manières: soit par l'existence d'une photoconduction importante au voisinage de la surface irradiée; soit par la modification de la résistivité de l'échantillon.

La première hypothèse, envisagée par Ebel et Ebel⁴ ne peut être retenue dans notre cas; la gaine isolante qui prolonge la surface de l'échantillon n'étant pas soumise au rayonnement sur la totalité de sa longueur, ne peut assurer l'appoint de charges nécessaires.

La seconde hypothèse, avancée par MacGilp et Main⁶ a pu être vérifiée en fixant une électrode supplémentaire à la surface de l'échantillon. On peut ainsi en modifier le potentiel au moyen d'une alimentation extérieure, et ce en l'absence d'irradiation.

Les mesures effectuées à potentiel constant ($V_s = 10$ V) confirment les observations faites sous irradiation: les valeurs de i_3 sont beaucoup plus faibles que prévu. Ceci ne peut s'interpréter que par une augmentation importante de la résistivité de l'échantillon sous vide. Nous avons alors enregistré la valeur de i_3 en fonction de la pression lors de la mise de l'enceinte sous vide. Pour tous les échantillons étudiés, i_3 diminue rapidement avec la pression; la Fig. 3 donne la variation observée dans le cas de la stumatite.

L'introduction ultérieure dans l'enceinte d'un gaz sec, à la pression atmosphérique, ne modifie pas les valeurs de i_3 mesurées sous vide. On peut donc penser que

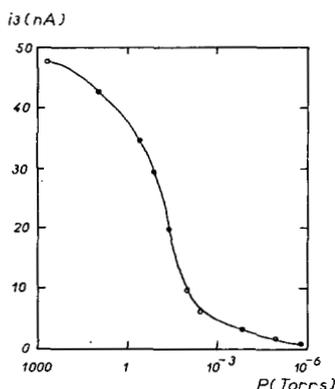


Figure 3. Variation de i_3 en fonction de la pression lors de la mise sous vide d'un échantillon de stumatite. Le potentiel de surface est imposé: $V_s = 10$ V.

l'augmentation de la résistivité est due au départ d'eau adsorbée à la surface de l'échantillon.

En conclusion, le courant i_3 à travers l'échantillon est très faible, de l'ordre de 10^{-14} A, ainsi que l'avaient déjà signalé Ascarelli et Missoni³; sa contribution à l'établissement du potentiel de surface est donc négligeable et on ne peut compter l'utiliser pour détecter et compenser l'effet de charge. D'autre part, sa très faible valeur est en contradiction avec l'hypothèse selon laquelle les variations du potentiel de surface en fonction de l'intensité du rayonnement incident sont dues à la photoconduction.

L'étude des caractéristiques électriques échantillon-spectromètre permet de proposer d'autres explications au phénomène.

Caractéristiques échantillon-spectromètre

Les courants reçus et émis par la surface de l'échantillon pendant l'analyse dépendent essentiellement de deux facteurs; le potentiel de surface V_s et l'intensité du rayonnement d'excitation I_{RX} . Pour une étude quantitative, il est possible de simuler le comportement de la surface d'un échantillon isolant au moyen d'une plaquette conductrice isolée électriquement du spectromètre et portée à un potentiel V_s par rapport au potentiel de référence R . Nous avons utilisé une plaquette d'or fixée sur le dispositif décrit ci-dessus; la très bonne isolation de la ligne de mesure permet de négliger les courants de fuite.

Les caractéristiques $i_3 = f(V_s)$ ont été relevées automatiquement à l'aide d'un générateur de rampe et d'un picoampèremètre couplés à un traceur XY, pour différentes valeurs de I_{RX} . Les résultats obtenus (Fig. 4) sont analogues à ceux enregistrés par Ascarelli et Missoni³ et MacGilp et Main⁶ sur un appareil sans potentiel retard.

Nous remarquerons toutefois que dans le cas d'un spectromètre à potentiel retard on peut s'attendre à ce que la forme et l'amplitude des caractéristiques dépen-

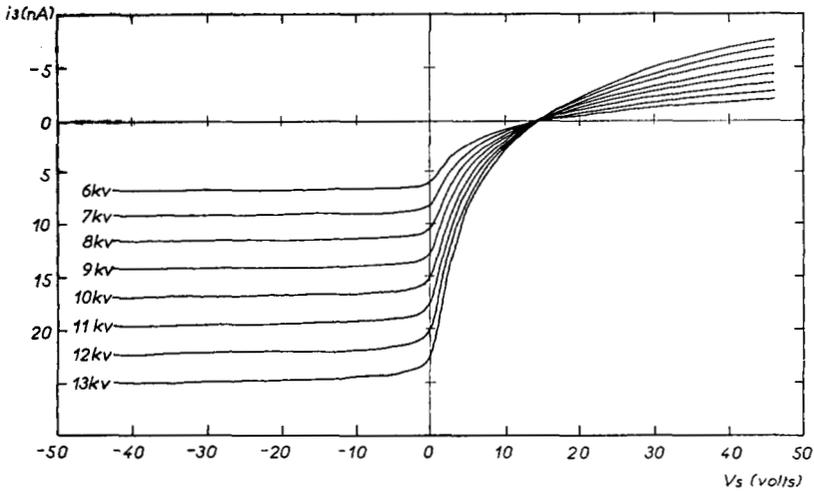


Figure 4. Réseau de caractéristiques $i_3 = f(V_s)$ relevées pour différentes intensités d'excitation sur une plaquette d'or au potentiel V_s . Le courant du tube à rayons X est fixé à 20 mA, la tension est indiquée pour chaque courbe.

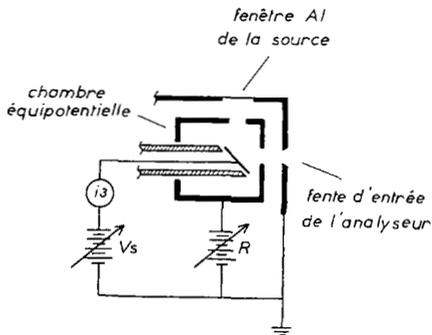


Figure 5. Géométrie et potentiel des différents éléments du spectromètre au voisinage de l'échantillon. R potentiel retard, V_s polarisation de l'échantillon.

dent de la valeur particulière de ce potentiel. Pour des raisons matérielles celles-ci n'ont pu être relevées que pour la seule valeur $R = 300$ V et ne rendent pas compte de cet effet. Son importance sera néanmoins clairement mise en évidence ci-dessous par l'observation de la variation de l'effet de charge en fonction du potentiel retard, qui en découle directement. La valeur du potentiel pour l'échantillon flottant (isolant parfait) est simplement donnée par l'intersection des caractéristiques avec l'axe des tensions ($i_3 = 0$), mais l'interprétation complète de ces courbes est plus complexe. Nous admettons que: (1) tous les électrons émis par l'échantillon sont reçus par la chambre équipotentielle qui entoure complètement celui-ci (Fig. 5); (2) les électrons émis par la fenêtre du tube à rayons X et les parois de la chambre équipotentielle ne sont pas reçus en totalité par la surface de l'échantillon; la fraction reçue dépend d'un

facteur d'acceptance F qui est, en première approximation, proportionnel au champ électrique transverse, parallèle à la surface, donc au potentiel V_s pour $V_s > 0$, inversement proportionnel à ce potentiel pour $V_s < 0$; (3) l'émission secondaire induite par les courants i_1 et i_2 est négligée; (4) $-\partial i_2/\partial E$ distribution énergétique de i_2 est semblable à celle de i_1 qui est donnée par le spectre d'énergie enregistré.

Pour $V_s > 0$, l'échantillon peut, d'un point de vue énergétique, recevoir tous les électrons émis par la fenêtre du tube à rayons X et les parois de la chambre équipotentielle. Le courant i_2 reçu par l'échantillon est donc déterminé par le facteur d'acceptance $F(V_s)$.

$$i_2(V_s) = F(V_s) \cdot i_2^T$$

où i_2^T est le courant correspondant au cas où tous les électrons émis par la fenêtre et les parois seraient collectés par l'échantillon.

Pour $V_s < 0$, seuls les électrons d'énergie supérieure à $e \cdot V_s$ sont susceptibles d'atteindre la surface de l'échantillon

$$i_2(V_s) = F(V_s) \cdot \int_{e \cdot V_s}^{\infty} \frac{\partial i_2^T}{\partial E} dE$$

On arrive ainsi à la courbe $i_2 = f(V_s)$ de la Fig. 6(a).

D'une manière analogue, le courant émis par l'échantillon (Fig. 6b) s'exprime par

$$i_1(V_s) = i_1^T \text{ pour } V_s > 0$$

$$\text{et } i_1(V_s) = \int_{e \cdot V_s}^{\infty} \frac{\partial i_1^T}{\partial E} dE \text{ pour } V_s < 0$$

où i_1^T représente le courant total de photoélectrons générés à la surface de l'échantillon.

La détermination graphique (Fig. 6c) de $i_3 = f(V_s)$ à partir des courbes $i_1(V_s)$ et $i_2(V_s)$ est en bon accord avec les caractéristiques expérimentales. On retrouve en particulier le comportement des caractéristiques pour des valeurs suffisamment négatives de V_s , lorsque la pente devient très faible et pratiquement constante. Il n'est plus nécessaire de faire intervenir le courant de fuite du système, comme certains auteurs l'ont suggéré⁶, pour expliquer cette pente résiduelle qui découle simplement, dans notre explication, de la participation d'électrons de forte énergie cinétique au courant i_2 .

L'étude des réseaux de caractéristiques permet d'analyser l'influence de l'intensité I_{RX} du rayonnement d'excitation sur l'importance de l'effet de charge. Les résultats obtenus jusqu'ici sont contradictoires à cet égard³⁻⁵. Nous avons pu mettre en évidence le rôle de la propreté de la surface de l'échantillon.

Les caractéristiques $i_3 = f(V_s)$ de l'échantillon d'or pollué se coupent toutes

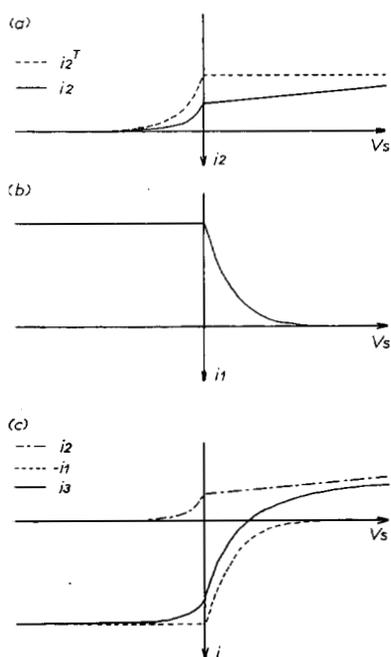


Figure 6. Construction graphique de la caractéristique $i_3 = f(V_s)$; (a) courant reçu par l'échantillon: i_2^T est obtenu par intégration de la distribution énergétique, $i_2 = F(V_s) \cdot i_2^T$; (b) courant émis par l'échantillon: i_1 est obtenu de la même manière que i_2^T ; (c) $i_3 = i_2 - i_1$ est donné par la soustraction de (b) à (a).

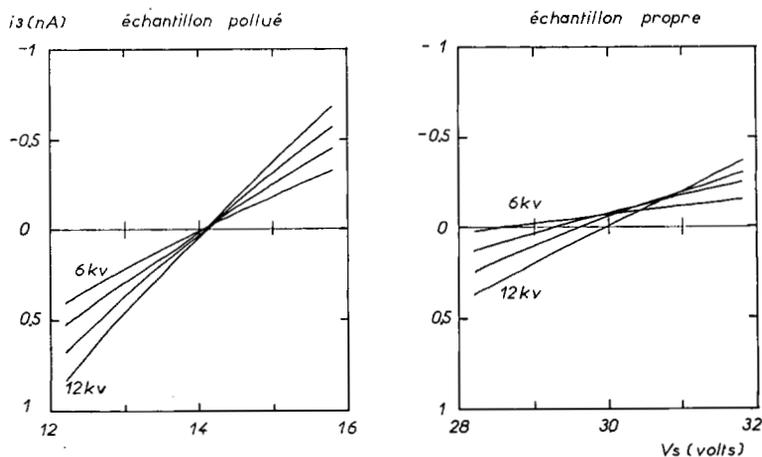


Figure 7. Allure au voisinage de $i_3 = 0$ des réseaux de caractéristiques $i_3 = f(V_s)$ dans le cas d'un échantillon d'or propre, et pollué. Le courant du tube à rayons X est fixé à 20 mA, la tension passe de 6 kV à 12 kV par incréments de 2 kV.

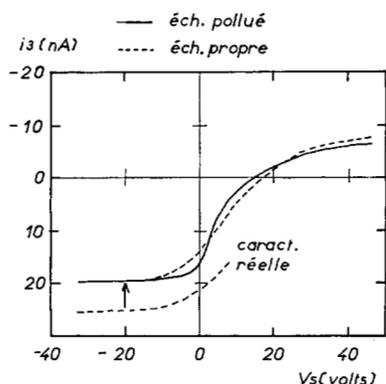


Figure 8. Comparaison de la forme des caractéristiques pour l'échantillon d'or propre, et pollué (la caractéristique correspondant à l'or propre est translétée à cet effet vers le haut).

en un même point sur l'axe horizontal; mais ce n'est plus vrai pour le même échantillon après décapage à l'argon ionisé (Fig. 7). Ceci se traduit par une variation de quelques volts du potentiel de surface de l'échantillon d'or flottant propre lorsqu'on modifie l'intensité I_{RX} .

La comparaison des caractéristiques avant et après décapage ionique (Fig. 8) montre d'autre part que, non seulement la valeur de i_1^T est plus importante pour l'échantillon propre, mais également que leur forme est différente. Ceci peut être attribué, pour V_s négatif, à la modification de la distribution énergétique des électrons lents mais ne peut s'expliquer pour V_s positif qu'en tenant compte de l'émission secondaire induite par i_1 et i_2 , négligée jusqu'ici.

Remarquons que la pente de la caractéristique obtenue pour l'échantillon pollué est plus forte au point d'intersection avec l'axe des tensions que dans le cas de l'échantillon propre. Pour ce dernier, le moindre écart dans les variations des courants i_1^T et i_2^T peut donc se traduire par un déplacement notable du point d'intersection, ce qui permet d'expliquer la modification du potentiel de surface lorsque l'échantillon est flottant. On peut ajouter que le film de contamination existant à la surface de l'échantillon correspond à un état d'équilibre alors qu'une surface propre a tendance à évoluer, ce qui la rend plus sensible à des effets extérieurs, donc plus soumise à des variations de potentiel de surface.

Compensation par apport d'électrons

Huchital et MacKeon⁷ ont donné le principe d'une compensation de l'effet de charge par apport sur la surface d'un isolant d'électrons de très basse énergie émis par un canon auxiliaire. Nous avons utilisé un canon émettant un flux variable d'électrons monocinétiques dans une large gamme d'énergie (1-100 eV). Les essais effectués sur divers isolants n'ayant pas permis de compenser correctement l'effet de charge, nous avons là encore entrepris une étude sur isolant simulé (plaquette d'or

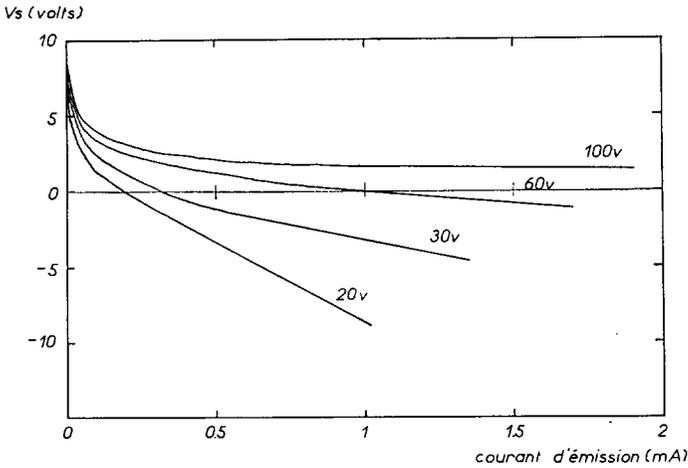


Figure 9. Variation du potentiel de surface d'un échantillon d'or flottant en fonction du courant d'émission du canon auxiliaire. La tension d'accélération des électrons envoyés est indiquée pour chaque courbe.

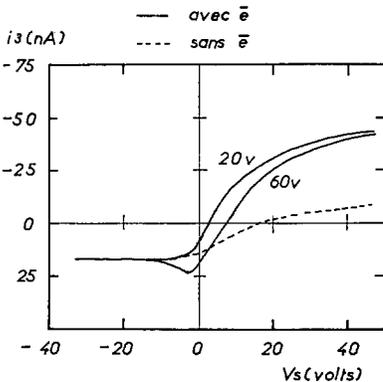


Figure 10. Modification des caractéristiques $i_3 = f(V_s)$ par apport d'électrons pour une plaquette d'or au potentiel V_s . Le courant d'émission du canon auxiliaire est de 50 nA, la tension d'accélération est indiquée sur les courbes.

isolée électriquement du spectromètre). La valeur du potentiel de surface V_s (mesuré par le déplacement des pics 4f de l'or) a été portée (Fig. 9) en fonction de l'intensité d'émission du canon pour différentes tensions d'accélération de celui-ci. On voit qu'il est possible d'obtenir une surcompensation de l'effet de charge, même pour des courants d'émission très faibles. Paradoxalement, cette surcompensation est d'autant plus importante que l'énergie des électrons est plus faible.

L'examen des caractéristiques $i_3 = f(V_s)$ (Fig. 10) permet d'attribuer ce comportement à l'émission secondaire de l'échantillon qui augmente avec l'énergie des électrons envoyés. En outre, on observe des modifications des pics enregistrés

(élargissement et même dédoublement) d'autant plus importantes que l'énergie cinétique des électrons envoyés est plus faible, même lorsque les valeurs du courant d'émission sont insuffisantes pour atteindre la compensation.

Cette méthode n'est donc pas satisfaisante car elle ne permet qu'une compensation grossière et incontrôlable. L'intensité et l'énergie optimales dépendent de la nature de l'échantillon et ne peuvent être définies de façon générale.

Influence du potentiel retard sur l'effet de charge

Comme nous l'avons indiqué ci-dessus, la meilleure connaissance des mécanismes responsables de l'effet de charge nous a amené à envisager la possibilité d'une influence non négligeable du potentiel retard R . L'analyse spectrale impliquant la variation de R dans les limites imposées par la relation connue $E_c = R + E_A + \phi_{sp}$ où E_c est l'énergie du photoélectron, E_A l'énergie d'analyseur, et ϕ_{sp} l'énergie d'extrac-

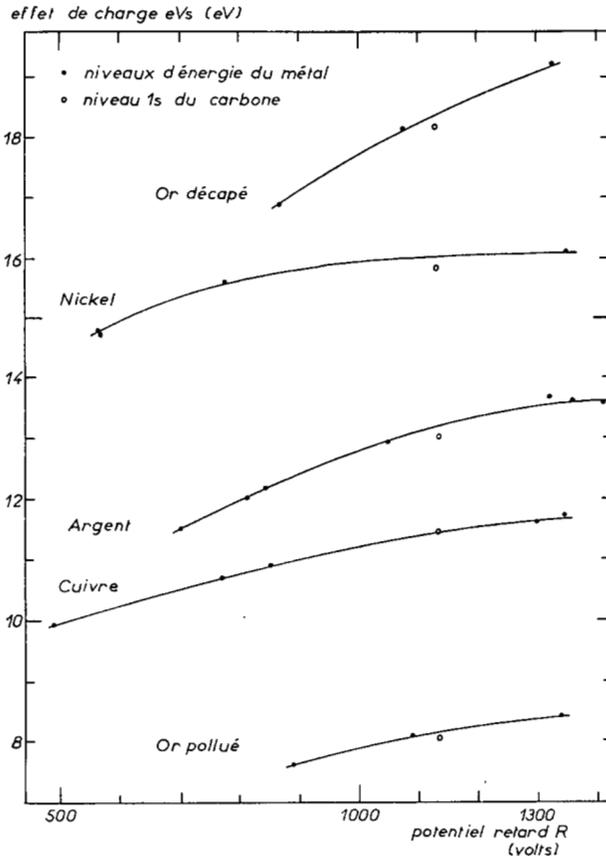


Figure 11. Variation de l'effet de charge en fonction du potentiel retard pour différents échantillons métalliques électriquement flottants.

tion du spectromètre, l'effet de charge entraînerait dans ce cas non plus un décalage de l'ensemble du spectre, mais une distorsion de celui-ci.

La vérification de cette hypothèse est difficile sur un isolant réel car l'appréciation de l'effet de charge est peu précise. Nous l'avons entreprise à l'aide d'un isolant simulé constitué par une plaquette métallique fixée sur l'électrode terminale du porte-échantillon décrit précédemment (Fig. 2). Selon que la ligne de mesure est ou non en contact avec la chambre équipotentielle, les spectres correspondent respectivement à ceux d'un échantillon conducteur ou à ceux d'un isolant parfait ($i_3 = 0$). Par comparaison il est ainsi possible de déterminer avec précision la valeur $e \cdot V_s$ de l'effet de charge.

En vue de vérifier l'importance des paramètres d'émission électronique de la surface, des plaquettes de différents métaux (Ni, Au, Ag, Cu) ont été utilisées. Dans tous les cas, les mesures sont faites après décapage par bombardement ionique; en outre, dans le cas de l'or, le rôle joué par la propreté de la surface a été étudié.

Les valeurs de $e \cdot V_s$ obtenues pour les niveaux d'énergie des photoélectrons et des électrons Auger du métal sont reportées en fonction de la valeur correspondante du potentiel retard R (Fig. 11). Ces résultats montrent que l'effet de charge croît avec le potentiel retard et que cette variation dépend de la nature de la surface et de sa propreté.

L'émission de photoélectrons ne pouvant être modifiée, on peut envisager pour expliquer ce phénomène que l'augmentation de l'effet de charge est liée à une croissance de l'émission secondaire de l'échantillon. Celle-ci provient soit d'un accroissement du flux d'électrons primaires, soit de la variation du taux d'émission secondaire en fonction de l'énergie du faisceau incident. En ce qui concerne la modification du flux primaire deux raisons peuvent être invoquées: les photoélectrons émergeant de la chambre équipotentielle (en direction de la fenêtre du tube à rayons X ou de l'analyseur) sont soumis au potentiel retard R . Ceux dont l'énergie cinétique est inférieure à eR reviennent donc vers l'échantillon, l'importance de ce flux augmentant avec R ; la cage équipotentielle et l'échantillon sont respectivement aux potentiels positifs R et $R + V_s$ par rapport à la fenêtre du tube à rayons X qui est reliée à la masse du spectromètre. Les trajectoires des électrons émis par celle-ci sont modifiées par le champ accélérateur, ce qui entraîne un accroissement de leur énergie, mais également une plus grande focalisation sur l'échantillon. Le nombre d'électrons atteignant ce dernier augmente donc avec R , cet effet étant d'autant plus marqué que l'énergie initiale de ces électrons est grande (dans les limites mises en jeu ici).

D'autre part, comme nous l'avons indiqué plus haut, le taux d'émission secondaire varie en fonction de l'énergie des électrons incidents et passe par un maximum, généralement supérieur à un, pour une valeur de cette dernière dépendant de la nature du matériau. Ce dernier effet peut contribuer à la non linéarité des courbes $e \cdot V_s = f(R)$ observées et explique en particulier que leur inflexion intervient pour des valeurs de R variant d'un échantillon à l'autre.

Enfin, le fait que la variation relative pour un échantillon donné soit d'autant

plus importante que l'effet de charge est grand peut s'interpréter à partir des caractéristiques électriques échantillon-spectromètre relevées dans ce travail (Fig. 4). Les pentes de celles-ci au voisinage du point de compensation ($i_3 = 0$) diminuent en effet lorsque le potentiel de surface augmente et pour une même variation de courant la modification de ce potentiel est d'autant plus forte que sa valeur est importante.

CONCLUSION

Les problèmes propres à l'étude par spectroscopie de photoélectrons d'échantillons non conducteurs, qui se traduisent en particulier par l'apparition d'un effet de charge, n'ont pas reçu de solution satisfaisante à ce jour. On ne peut compter réaliser l'asservissement d'un dispositif compensateur par la mesure du courant à travers l'échantillon car ce courant est trop faible. Sa contribution à l'établissement du potentiel de surface est donc également négligeable. Cette très faible valeur de courant à travers l'échantillon ne s'explique pas par l'apparition d'une photoconduction, mais par une forte augmentation de la résistivité sous ultra-vide. L'apport d'électrons de faible énergie ne constitue pas non plus une méthode satisfaisante de compensation de l'effet de charge car l'étude effectuée sur un isolant simulé, constitué d'une plaquette d'or électriquement isolée, a montré qu'il est possible d'arriver à une surcompensation. D'autre part, on observe une modification des pics de l'échantillon qui s'élargissent, l'élargissement pouvant aller jusqu'au dédoublement.

L'étude des caractéristiques échantillon-spectromètre effectuée sur l'isolant simulé a permis de mettre en évidence l'influence de la propreté de la surface de l'échantillon, les variations du potentiel de surface étant beaucoup plus prononcées pour une surface propre, obtenue par décapage ionique, que pour une surface polluée.

Enfin, dans le cas d'un spectromètre à potentiel retard, où l'échantillon est à un potentiel différent de celui de l'enceinte, l'importance de l'effet de charge dépend de la valeur de ce potentiel. Le déplacement des pics n'est donc pas uniforme, mais au contraire variable en fonction de l'énergie. Pour ce type d'appareils, ceci remet en cause l'utilisation d'étalons internes pour la calibration des spectres.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 D. J. Hnatowich, J. Hudis, M. L. Perlman et R. C. Ragaini, *J. Appl. Phys.*, 42, (12) (1971) 4883.
- 2 T. Dickison, A. F. Poney et P. M. A. Sherwood, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2 (1973) 441.
- 3 P. Ascarelli et G. Missoni, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 5 (1974) 147.
- 4 M. F. Ebel et M. Ebel, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 3 (1974) 169.
- 5 J. R. McCreary et R. J. Thorn, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 8 (1976) 426.
- 6 J. F. MacGill et I. G. Main, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 6 (1975) 397.
- 7 D. A. Huchital et R. T. McKeon, *Appl. Phys. Lett.*, 20 (4) (1972) 158.