ANALYSER LES SURFACES

XPEEM, une technique d'analyse de surface parfaitement adaptée aux matériaux innovants

Lorsqu'un matériau est exposé à un rayonnement électromagnétique de fréquence suffisamment élevée, il émet des électrons (*photoélectrons*) par *effet photoélectrique*. Ce processus repose sur l'interaction d'un photon incident, d'énergie supérieure au *seuil photoélectrique*, avec le cortège électronique d'un atome, provoquant l'éjection d'un électron orbital (*photoémission*). L'excès d'énergie du photon, correspondant à la différence entre son énergie incidente et l'*énergie de liaison* du photoélectron, est alors transféré à ce dernier sous forme d'*énergie cinétique*. Plus le photoélectron sera issu d'une couche profonde, plus son énergie de liaison sera forte et donc moins il disposera d'énergie cinétique quand il sortira du matériau.

La technique d'analyse basée sur la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons est baptisée spectroscopie de photoélectrons (*PhotoElectron Spectroscopy* ou PES). En fonction du caractère de la source d'excitation, photons X ou UV, elle est plus connue sous les noms de *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS) ou de *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy* (UPS). Les spectroscopies de photoélectrons donnent accès à la composition chimique élémentaire du matériau étudié ainsi qu'à l'état électronique et à la nature chimique de ses différents constituants. Ces capacités analytiques sont à l'origine de l'appellation ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*).

P. Stroppa / CEA

Le microscope « NanoESCA », un XPEEM spectroscopique, installé au CEA/Grenoble. Combinant des capacités à la fois microscopiques et spectroscopiques, cette technique innovante d'imagerie des surfaces permet une caractérisation physique de la surface des matériaux et des nanostructures, depuis l'échelle mésoscopique jusqu'à la dizaine de nanomètres. En frappant la surface d'un échantillon, un faisceau de photons X extrait des électrons qui sont triés selon leur énergie grâce à deux analyseurs hémisphériques. L'un d'eux est visible en arrière-plan.

La combinaison de la spectroscopie PES et de la microscopie à émission d'électrons, fondée sur les variations locales de l'émission photoélectrique, conduit à la spectromicroscopie par PEEM (*PhotoElectron Emission Microscopy*, Microscopie à émission de photoélectrons) filtrée en énergie ou PEEM spectroscopique. Si des photons X sont utilisés comme source d'excitation, cette méthode est nommée spectromicroscopie par XPEEM filtrée en énergie ou XPEEM spectroscopique. Ainsi, l'XPEEM fournit des informations sur la structure électronique et chimique des surfaces avec des résolutions spatiales allant de quelques centaines à quelques dizaines de nanomètres. C'est donc une technique d'analyse de surface complète et parfaitement adaptée à l'étude de nano-objets ou de matériaux hétérogènes à des échelles mésoscopiques et au-delà.

L'énergie de liaison d'un électron d'un niveau de cœur est spécifique de l'atome émetteur et est, de plus, sensible à l'environnement chimique (nature des atomes premiers voisins) et atomique local (longueurs et angles des liaisons) de cet atome. Les électrons de valence déterminent la structure électronique du matériau et reflètent son caractère métallique, semi-conducteur ou isolant. Ce sont aussi les électrons de valence, en particulier ceux proches du niveau de Fermi, qui sont responsables des propriétés physiques les plus intéressantes pour les applications en nanoscience et nanotechnologie, par exemple les propriétés de transport et de masse effective[1] pour les semi-conducteurs, ou encore celles décrivant les corrélations électroniques fortes comme dans la supraconductivité.

Les caractéristiques uniques du rayonnement synchrotron en font une source de photons particulièrement adaptée pour l'XPEEM spectroscopique haute résolution (< 100 nm). Néanmoins, des sources brillantes de laboratoire (UV ou VUV) peuvent également être utilisées, et notamment une source X pour réaliser de l'imagerie XPS avec une résolution spatiale meilleure que le micron, résultat jamais démontré auparavant en laboratoire.

Le principe de l'XPEEM spectroscopique

Le principe du PEEM est illustré à la figure 1a. Un faisceau incident de photons d'énergie $h\nu$[2] arrive sur un échantillon. Une haute tension, typiquement entre 10 et 20 kV, permet à une lentille d'extraction, située à quelques millimètres de l'échantillon, de collecter l'émission photoélectrique sur une large gamme d'angles d'émission. S'ensuit un système d'optique électronique pour focaliser et agrandir l'image. Le détecteur est constitué d'une galette multicanaux couplée à un écran fluorescent, imagé au final par une caméra CCD[3].

La résolution latérale pratique dans un PEEM dépend de la statistique de comptage et de la stabilité mécanique. Si ces points peuvent être optimisés, alors la résolution est contrainte, d'une part, par les aberrations sphériques[4] et chroma-

(1) Masse effective (propriétés de) : notion utilisée en physique du solide pour l'étude du transport des électrons. Plutôt que de décrire des électrons de masse fixée évoluant dans un potentiel donné, ils sont décrits comme des électrons libres dont la masse effective varie. Celle-ci peut être positive ou négative, supérieure ou inférieure à la masse réelle de l'électron.

(2) Produit de la fréquence ν par la constante de Planck h, constante universelle à l'aide de laquelle la mécanique quantique relie les aspects corpusculaire et ondulatoire de la matière ; $h = 6{,}626\,068\,96(33)\cdot 10^{-34}$ J·s.

(3) Caméra CCD (*Charge Coupled Device*) : système d'imagerie dans lequel une optique traditionnelle focalise l'image sur une matrice de semi-conducteurs photosensibles.

(4) Aberration sphérique (d'un système optique) : aberration géométrique due au fait que les rayons provenant du bord et du centre de l'optique ne se focalisent plus au même point. Le point image attendu est remplacé par un halo plus ou moins flou.

tiques[5] du système optique, et d'autre part, par la limite de diffraction des photoélectrons analysés.
La mise en œuvre d'un analyseur d'électrons de bande passante ΔE permet d'effectuer une analyse PEEM spectroscopique, c'est-à-dire avec un filtrage complet en énergie. Il devient alors possible d'imager l'intensité d'un niveau électronique donné, par exemple un niveau de cœur, avec une résolution spatiale de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres si la statistique de comptage l'autorise. Le système est adapté de façon à garantir une transmission optimale. De cette manière, tout le spectre de photoémission peut être étudié en XPEEM spectroscopique (figure 1b). La symétrie du filtrage en énergie avec deux hémisphères élimine toute aberration inhérente à l'utilisation d'un seul hémisphère.
Désormais, la technique d'XPEEM spectroscopique s'applique à des domaines de recherche très divers : nanostructures, motifs semi-conducteurs dopés, matériaux polycristallins, céramiques, structure électronique et dispersion des bandes, imagerie des domaines magnétiques[6]. Deux exemples pertinents pour la caractérisation de nouveaux matériaux et objets sont présentés.

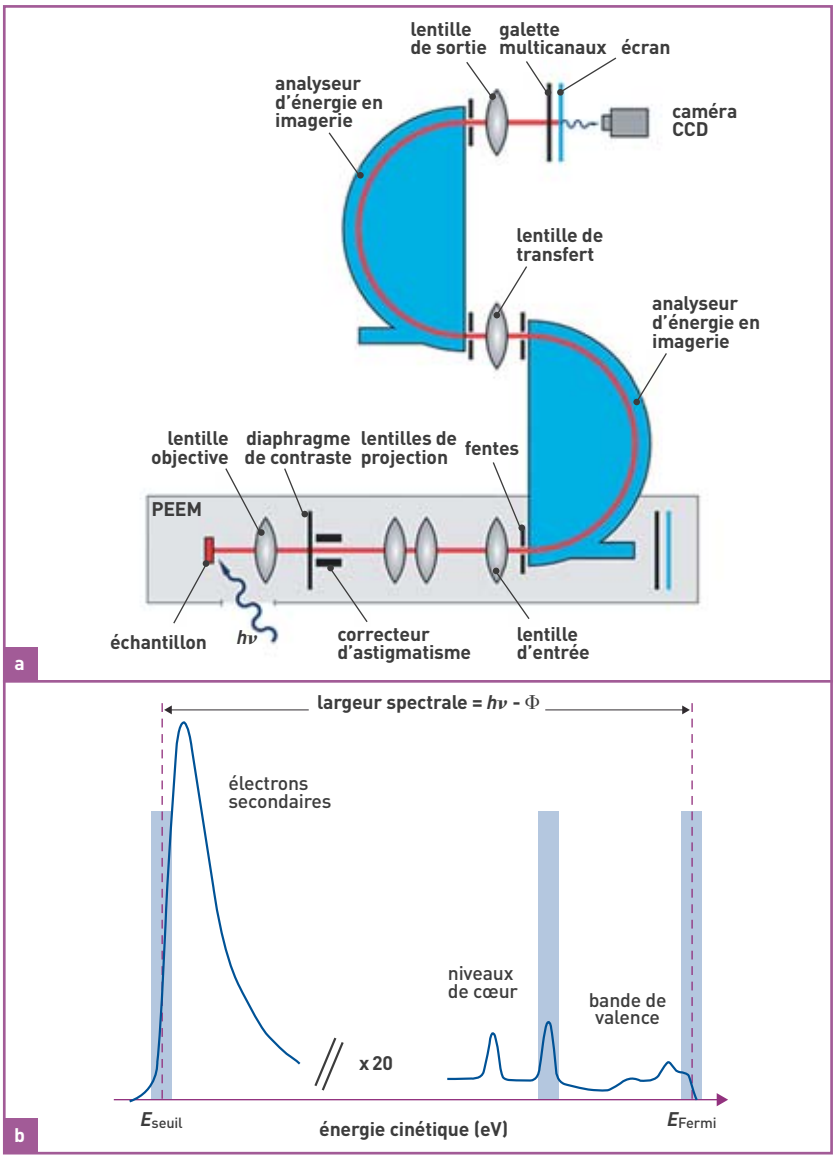

Figure 1.
En a, descriptif du microscope « NanoESCA », un XPEEM spectroscopique, montrant la colonne d'optique électronique et le double analyseur hémisphérique permettant d'imager des électrons à une énergie cinétique donnée. En b, un spectre complet de photoémission révélant les transitions d'intérêt : les électrons secondaires (issus des pertes d'énergies inélastiques des photoélectrons primaires dans le matériau), les niveaux de cœur et la bande de valence. La largeur totale du spectre est donnée par la différence entre l'énergie des photons utilisée pour exciter les photoélectrons ($h\nu$) et le travail de sortie Φ[7].

Imager des domaines ferroélectriques polarisés de $BaTiO_3$

Les couches minces ferroélectriques suscitent un grand intérêt grâce aux applications potentielles pour les dispositifs électroniques à basse consommation d'énergie. En effet, l'ingénierie des domaines polarisés permettrait la commutation d'états logiques (états pouvant prendre les valeurs 1 ou 0) sans le passage d'un courant électrique. Le titanate de baryum, $BaTiO_3$ (BTO), est un oxyde ferroélectrique de type pérovskite de première importance. Sous forme de couche mince contrainte sur un substrat adapté, tel que le titanate de strontium $SrTiO_3$ (STO), il garde sa phase tétragonale ferroélectrique jusqu'à 600-700 °C.
Des domaines microniques polarisés P^- ont été écrits dans une couche de 20 nm de BTO déposée par épitaxie sur un substrat de STO(001) par la microscopie à force piézoélectrique (PFM pour *Piezoresponse Force Microscopy*). La structure électronique a été étudiée par l'imagerie au seuil de photoémission, des niveaux de cœur du baryum (Ba), titane (Ti) et oxygène (O), et par imagerie de la bande de valence. Il est remarqué, par exemple, que les niveaux de cœur du baryum se déplacent en fonction de l'intensité de la polarisation (figure 2). Un taux d'adsorption en surface dont la variabilité dépend de la polarité a également été mis en évidence. Ces constatations sont de la plus haute importance puisque l'interaction entre l'atmosphère et la surface d'un ferroélectrique est susceptible de fortement influencer les propriétés électriques de celui-ci. Ces premiers travaux, menés au CEA, montrent qu'un

(5) Aberration chromatique (d'un système optique) : aberration optique due au fait que des rayons électroniques d'énergies différentes provenant d'un même endroit de l'objet ne se focalisent plus au même point. Le point image attendu est remplacé par un halo plus ou moins flou. En optique classique, un effet similaire se produit avec une lumière blanche dont les différentes bandes de couleurs se focalisent différemment.

(6) Domaines magnétiques : régions dans lesquelles tous les moments magnétiques sont orientés dans la même direction. Elles sont séparées entre elles par des parois.

(7) Travail de sortie (Φ) : énergie nécessaire pour qu'un électron photoémis sorte du matériau pour être détecté. Il s'exprime en électronvolts.

ANALYSER LES SURFACES

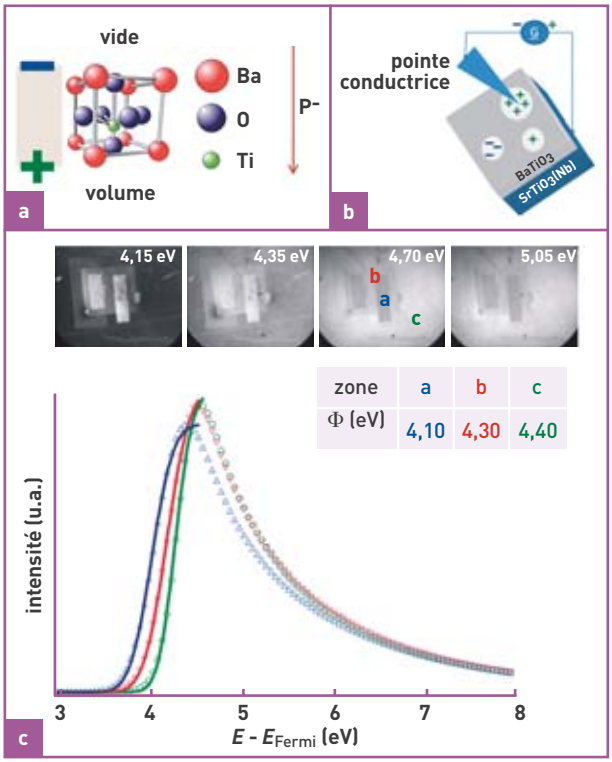

Figure 2.
En a, la distorsion ferroélectrique tétragonale dans le titanate de baryum $BaTiO_3$. En b, principe de l'écriture d'une polarisation ferroélectrique avec un microscope à force piézoélectrique (PFM). En c, image XPEEM des électrons Ba 3d d'une surface de $BaTiO_3$ avec des domaines polarisés écrits par PFM. Les spectres locaux sont reconstruits à partir de la série d'images pour chacun des domaines ferroélectriques.

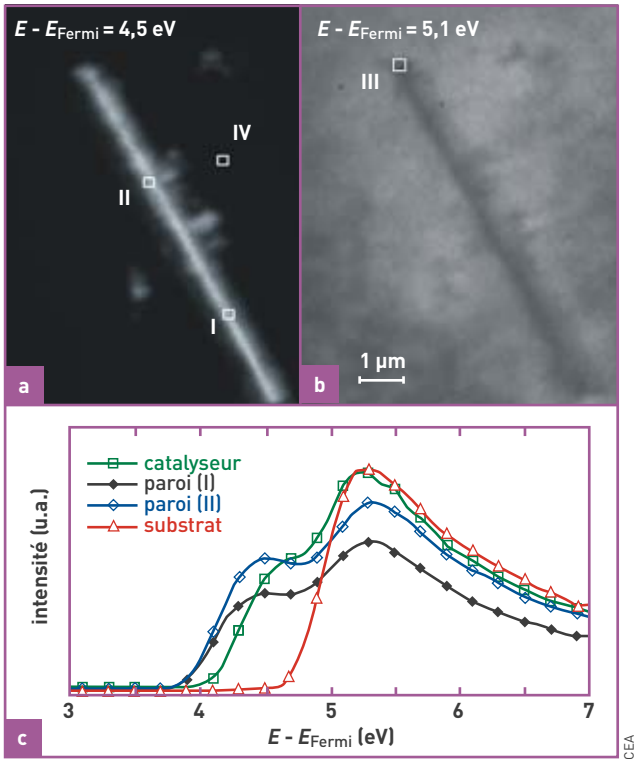

Figure 3.
En a et b, images au seuil de photoémission d'un nanofil de silicium. Le contraste observé est dû à la différence du travail de sortie pour le nanofil, en silicium, et le substrat, en or. En c, spectres locaux extraits de cette série d'images. La présence du double seuil prouve que le catalyseur d'or, indispensable pour la croissance du nanofil, a peu à peu diffusé le long du nanofil.

simple modèle électrostatique impliquant un déplacement rigide de *tous* les niveaux électroniques sous l'effet de la charge fixe de polarisation n'explique pas les observations expérimentales. Des études plus approfondies sur la physique complexe de la structure électronique des couches minces ferroélectriques sont donc nécessaires.

Analyser la surface de nanofils de silicium individuels

Les nanofils semi-conducteurs, structures quasi unidimensionnelles dont le diamètre est de l'ordre de 5 nm à 1 µm pour des longueurs de 1 à 50 µm, motivent de nombreuses recherches, du photovoltaïque à la nanophotonique. En XPEEM, la taille des plus petits objets isolés détectables varie entre 5 et 35 nm selon le signal des électrons utilisés pour l'imagerie. Ainsi, le facteur limitant pour l'analyse XPEEM de nanofils individuels ne dépend plus que de la résolution spatiale *le long* du nanofil, typiquement inférieure à 100 nm avec une source synchrotron. Une première étude, réalisée au CEA, est illustrée en figure 3. Sur ce nanofil « allongé » sur un substrat d'or (Au), des spectres au seuil de photoémission le long du nanofil (zones de 200 nm) ont été obtenus, depuis le catalyseur d'or qui sert à la croissance. Le caractère remarquable de ces spectres réside en l'existence d'un double seuil – deux valeurs différentes de travail de sortie[7] –, révélateur de deux terminaisons chimiques distinctes sur le flanc du nanofil, contrairement au spectre généré sur le substrat. Celles-ci sont identifiées comme étant de l'or et du silicium (Si), d'après les valeurs des travaux de sortie acquises par modélisation du seuil. La présence d'or en îlots sur le flanc du nanofil, entraînant une consommation du catalyseur pendant la croissance mal maîtrisée et par la suite un rétrécissement du nanofil, a été confirmée par l'analyse quantitative des images XPEEM prises avec les électrons de cœur Si 2p et Au $4f_{7/2}$, en corrélation avec des images morphologiques par microscopie électronique à balayage (MEB). Ces premiers résultats ont été suivis par d'autres sur des nanofils plus fins (< 100 nm) et ouvrent la porte aux études quantitatives par photoémission (oxydation de surface, dopage...) sur les nanofils semi-conducteurs uniques.

> **Nick Barrett**
Institut rayonnement matière de Saclay (Iramis)
Direction des sciences de la matière
CEA Centre de Saclay

> **Olivier Renault**
Institut Leti (Laboratoire d'électronique et de technologie de l'information)
Direction de la recherche technologique
CEA Centre de Grenoble

POUR EN SAVOIR PLUS

N. Barrett, O. Renault, *Matériaux & Techniques* 97, 101-122 (2009). DOI : 10.1051/mattech/2009023.

O. Renault, M. Lavayssière, A. Bailly, D. Mariolle, N. Barrett, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 171, 68-71 (2009). DOI : 10.1016/j.elspec.2009.03.008.