

# Moyens de caractérisation des surfaces et leurs applications en métrologie

## *Surface characterization devices and their applications in metrology*

Zaccaria SILVESTRI, Daniel du COLOMBIER, Stéphane MACÉ et Patrick PINOT

Laboratoire commun de métrologie LNE-Cnam  
Conservatoire national des arts et métiers (Cnam), 61 Rue du Landy, 93210 La Plaine Saint-Denis, France, zaccaria.silvestri@cnam.fr

### Résumé

Dans le cadre du projet de recherche portant sur l'analyse de l'activité de surface appliquée aux besoins de la métrologie de caractérisation de surface à l'échelle nanométrique et de la recherche technologique, de nombreuses améliorations et adaptations ont été entreprises sur les dispositifs d'analyse de surface du laboratoire. Cet article se propose de présenter un état des lieux de ces dispositifs en décrivant les principales améliorations apportées au cours de ces quatre dernières années et les résultats expérimentaux qui en découlent.

**MOTS CLÉS** : MÉTROLOGIE DES MASSES, MÉTROLOGIE NANODIMENTIONNELLE, ACTIVITÉ DE SURFACE, PHÉNOMÈNES DE SORPTION, CARACTÉRISATION DE SURFACE, RUGOSITÉ.

### Abstract

*Within the research project "surface activity analysis", stretching over different metrological and technological topics, mass and nanotechnology for instance, improvements and adaptation have been carried out on different surface analysis devices in laboratories. The goal of this paper is to propose a review of the different developed devices, describing their main improvements for the past four years and to present the experimental results they produced.*

**KEY WORDS**: MASS METROLOGY, NANODIMENTIONAL METROLOGY, SURFACE CHARACTERIZATION, SORPTION PHENOMENA, ROUGHNESS.

### 1. Introduction

Depuis de nombreuses années, l'équipe « Masse et Grandeurs Associées » de l'Institut National de Métrologie du Cnam, intégrée depuis avril 2008, au laboratoire commun de métrologie LNE-Cnam (LCM) a orienté

ses axes de recherche vers la caractérisation physico-chimique de surface des matériaux constituant les étalons de masse actuels (platine iridié, Alacrite XSH, acier inoxydable...) et futurs. De plus, durant ces dernières années, des applications ne concernant pas directement la métrologie des masses se sont multipliées mettant à profit l'expérience acquise.

On peut citer quelques exemples d'applications métrologiques comme :

- la caractérisation de l'état de surface à l'échelle nanométrique de surfaces polies pour la métrologie des masses (étalons), les références de rugosité (étalons) ou encore la métrologie de l'apparence...
- la caractérisation de la contamination superficielle à moyen et long terme (conditions de conservation) pour la métrologie des masses (air, gaz neutre, vide), les références de rugosité (air) et les matériaux pour le vide ;
- la caractérisation de l'affinité fluide/solide pour la métrologie des masses (méthode de nettoyage des étalons), les références de rugosité (méthode de nettoyage des étalons) et la métrologie des températures (points d'équilibre).

On notera aussi les deux principaux projets dans lesquels le laboratoire s'est engagé au cours de ces cinq dernières années :

- le projet « Nanoref » financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) dont l'objectif est la

réalisation de surface de référence à rugosité nanométrique ayant une contamination contrôlée (mise en œuvre et aspect vieillissement) ;

- l'expérience de la « balance du watt » [1,2]. En raison de sa forte susceptibilité magnétique [3], le platine iridié ne peut être utilisé comme matériau constituant une masse de transfert. Un nouveau matériau doit être caractérisé du point de vue physique et chimique afin de satisfaire principalement aux critères de stabilité à court et/ou moyen terme.

Dans le cadre du projet de recherche portant sur l'analyse de l'activité de surface appliquée aux besoins de la recherche technologique et de la métrologie de caractérisation de surface à l'échelle nanométrique, d'importantes améliorations, adaptations et mises au point ont été entreprises sur nos dispositifs, à savoir :

- un rugosimètre optique, d'une résolution verticale de 0,1 nm permettant, à partir d'une densité spectrale de puissance, la détermination de la hauteur quadratique moyenne et la longueur de corrélation dans un domaine de fréquences spatiales comprises entre  $1,2 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-1}$  et  $1,9 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ , ceci pour des surfaces polies planes ou cylindriques ;
- un dispositif photothermique à effet mirage permettant de déterminer l'adsorbabilité (nombre de molécules adsorbées par unité de surface) d'un gaz adsorbable sur la surface d'un matériau non poreux ;
- un spectromètre de masse de thermodésorption (TDS) permettant l'analyse qualitative et quantitative des contaminants de surface (résolution de 0,02 u pour le spectromètre de masse pour des masses atomiques comprises entre 1 et 128) ainsi que la détermination de divers paramètres énergétiques. Ces analyses ainsi que des traitements thermiques sous vide sont possibles sur des échantillons de différentes dimensions ;
- des comparateurs de masse de portée 100 g, 200 g et 1 kg et d'une résolution de 1 µg. Le but est ici de suivre l'évolution temporelle d'un artefact de grande surface après un nettoyage, un traitement thermique ou un passage air-vide.

Après un bref rappel du principe de base de chaque technique, cet article propose un état des lieux en présentant les principales améliorations apportées au cours de ces quatre dernières années. En complément, quelques résultats expérimentaux seront présentés.

## 2. Principe, description et améliorations des différents moyens d'analyse de surface

Chaque dispositif du laboratoire donne accès à des caractéristiques physiques différentes et complémentaires (Tab. 1) pouvant dans certains cas être reliées entre elles.

En fonction des besoins identifiés dans le domaine de la recherche et/ou dans le domaine industriel, un cahier des charges de développement pour chacune des techniques d'analyse a été établi.

Tableau 1

Moyens d'étude de surface et caractéristiques étudiées associées.

Moyens d'étude	Caractéristique étudiée
<b>Rugosimètre optique</b>	– état de surface (caractérisation quantitative) ; – qualité du traitement de surface (homogénéité).
<b>Effet Mirage</b>	– adsorbabilité de gaz condensables jusqu'à $-20 \text{ °C}$ sur un matériau donné ; – détermination de la diffusivité thermique et du coefficient de diffusion massique d'un mélange gazeux.
<b>Spectrométrie de masse de thermodésorption</b>	– éléments physi-sorbés ; – paramètres énergétiques de sorption.
<b>Comparateurs de masse</b>	– évolution de masse surfacique de molécules adsorbées.

Pour le rugosimètre optique, les demandes de mesures de la rugosité à l'échelle nanométrique sur des domaines ne touchant plus uniquement la métrologie des masses se multiplient (lien entre le brillant et la rugosité d'une surface, étude d'une surface soumise à de l'usure...). C'est pourquoi, l'élargissement des possibilités du dispositif est nécessaire afin de le rendre plus performant et flexible tout en maintenant sa résolution verticale de 0,1 nm. Pour cela, il est nécessaire :

- d'étendre le domaine de fréquences spatiales accessibles afin d'étudier des aspérités de surface plus fines ;
- de rendre plus simple l'utilisation de l'instrument afin d'optimiser le protocole de mesure, réduire les phases d'exploitation des résultats mais aussi évaluer de manière plus exacte les incertitudes de mesures ;
- d'entreprendre une étude de faisabilité de la mesure de la rugosité à l'échelle nanométrique des surfaces cylindriques voire sphériques.

Un ancien dispositif à effet mirage a été développé au laboratoire vers 1997 pour des applications purement liées à la métrologie des masses. Celui-ci souffrait de nombreuses limitations (échantillons de petites tailles, impossibilité de déterminer l'adsorbabilité de l'eau...) qui n'étaient pas compatibles avec le projet Nanoref. Un cahier des charges a donc été établi afin de concevoir un nouveau dispositif à effet mirage permettant notamment de mesurer l'adsorbabilité de l'eau sur des échantillons métalliques de grandes dimensions, de diminuer l'incertitude sur la détermination de l'adsorbabilité et enfin d'améliorer la modélisation du phénomène d'absorption.

Enfin, pour le dispositif TDS, le développement s'est poursuivi par le besoin de connaître le comportement de surface (notamment des étalons de masse ou masse de transfert sous gaz neutre) dans des conditions de conservation autre que l'atmosphère. Dans cette optique, une modification importante du dispositif au niveau du sas d'introduction s'est imposée : conception et réalisation

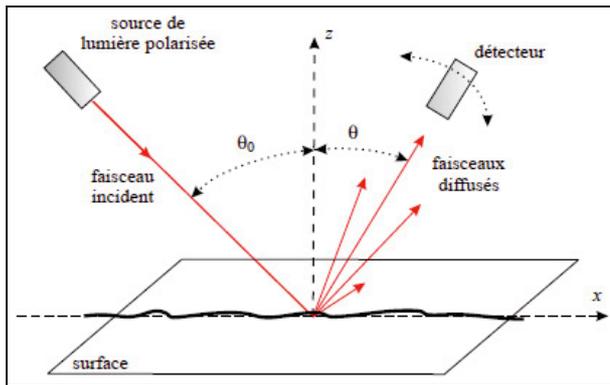


Fig. 1. – Géométrie du rugosimètre optique.

d'une boîte à gants et de boîtes de transfert de masse. Ces nouveaux éléments doivent garantir un taux d'humidité inférieur à  $10^{-8}$ . Enfin, l'analyse de ces surfaces à faibles variations de contamination par spectrométrie de masse doit être aussi bien qualitative (nature des contaminants...) que quantitative (valeurs de différents paramètres énergétiques... associées à une incertitude la plus faible).

## 2.1. Le rugosimètre optique

### 2.1.1. Principe

La rugosimétrie optique [4, 5] est une méthode de caractérisation sans contact basée sur une théorie de diffusion de la lumière par des surfaces homogènes, isotropes et peu rugueuses, éclairées en lumière monochromatique polarisée sous incidence fixe  $\theta_0$  (Fig. 1). On relève la répartition angulaire du flux lumineux qui est diffusé dans un angle solide autour d'une direction contenue dans le plan d'incidence. La théorie « *Angle-Resolved Scattering* » ou ARS permet alors de relier la distribution angulaire de la lumière diffusée par une surface à la rugosité de cette surface.

Le rugosimètre optique est utilisé selon deux modes opératoires. Le premier mode permet d'obtenir une cartographie de diffusion lumineuse. La mesure consiste à relever, pour un angle d'incidence  $\theta_0$  et un angle de diffusion  $\theta$  fixe donné, le flux lumineux diffusé par des sites répartis sur la surface (généralement 5 sites par centimètre carré). Il est ainsi possible de mettre en évidence l'homogénéité de la surface étudiée ou au contraire son hétérogénéité permettant ainsi de révéler l'existence de parties plus diffusantes (donc généralement plus rugueuses). Le deuxième mode exploite la répartition angulaire du flux lumineux diffusé dans le plan d'incidence, pour caractériser la rugosité d'un ou de plusieurs sites représentatifs de l'état de la surface. Chaque site (environ  $1 \text{ mm}^2$ ) est caractérisé par une densité spectrale de puissance (dsp) dont on extrait deux paramètres statistiques : la hauteur quadratique moyenne  $\delta$  et la longueur de corrélation  $\sigma$ .

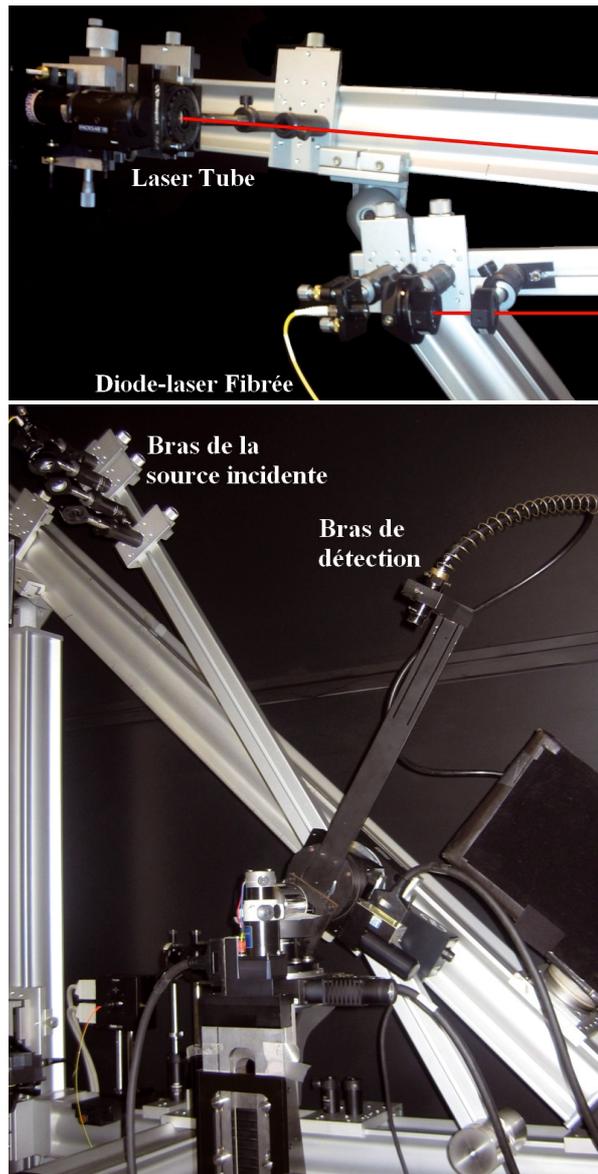


Fig. 2. – Photographie de la nouvelle configuration du rugosimètre optique ; en haut : vue de l'ancien laser He-Ne et du nouveau laser fibré et son optique ; en bas : le bras de détection et le nouvel axe motorisé pour la source incidente ; la co-axialité des deux bras a été assurée par un montage mécanique spécifique.

### 2.1.2. Description des améliorations

#### 2.1.2.1. Nouvelle configuration de mesure du rugosimètre optique

Une nouvelle configuration du rugosimètre optique a été mise en place pour une meilleure souplesse de mesure (réglage de la puissance du laser, choix de l'angle d'incidence, compacité du montage...). En effet, comme le montre la figure 2, le bras source est à présent mobile et une nouvelle diode-laser fibrée à 635 nm complète le tube laser hélium-néon. Selon les applications, la taille du faisceau incident est ajustable par un jeu de lentilles et la mesure autour de la direction spéculaire est maintenant possible au moyen d'une barrette de photodiodes

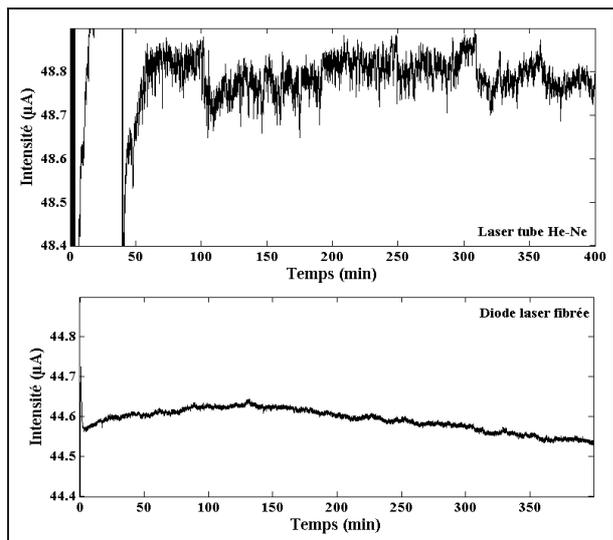


Fig. 3. – En haut : stabilité sur six heures du tube laser He-Ne ; en bas : stabilité sur six heures de la diode laser fibrée ; la même amplitude d'échelle ( $0,15 \mu\text{A}$ ) a été choisie pour l'axe des ordonnées des deux courbes.

disposant de seize éléments. L'ancien faisceau incident fixe reste quant à lui disponible afin de palier un dysfonctionnement et de faciliter le réglage optique. Enfin le pilotage, l'acquisition et une partie du traitement des données sont désormais réalisables par l'utilisation de la solution logicielle LabVIEW® [6].

La diode laser de type monomode à 635 nm de Thorlabs délivre une puissance maximale de 3,5 mW. Elle est accompagnée d'un régulateur de température pour stabiliser la puissance et la longueur d'onde du laser. L'ensemble est relié à une alimentation ITC-502 permettant au choix une stabilisation en courant ou en puissance de cette diode laser. Typiquement, celle-ci est utilisée avec une puissance de sortie stabilisée d'environ 2 mW.

Des premières mesures de stabilité, présentées figure 3, montrent une légère dérive de la diode laser sur quelques heures mais celle-ci est du même ordre que les fluctuations du tube laser He-Ne.

La figure 4 présente un calcul théorique portant sur le domaine de fréquences spatiales qu'il est possible d'atteindre en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_0$  avec une source monochromatique de longueur d'onde de 635 nm. Pour une utilisation classique où  $\theta = 46^\circ$ , ce domaine est de  $1,67 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$  alors que pour  $\theta = 70^\circ$ , celui-ci est de  $1,91 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ . Cette extension de fréquences spatiales permet une analyse plus fine des résultats, par exemple, sur les aspérités de hautes fréquences spatiales.

#### 2.1.2.2. Évaluation de l'incertitude des paramètres de rugosité par une méthode de Monte Carlo

En raison, d'une part, d'une relative complexité du modèle théorique utilisé et d'autre part de la difficulté à appliquer la loi de propagation des incertitudes, une nou-

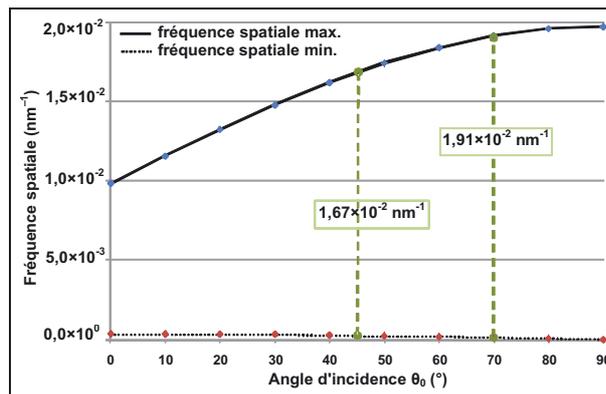


Fig. 4. – Évolution du domaine de fréquences spatiales en fonction de la position de la source incidente à 635 nm.

velle approche de l'évaluation de l'incertitude des paramètres de rugosité a été développée [7] en utilisant la méthode de Monte Carlo décrite dans le supplément 1 du GUM publié en 2008 [8, 9]. À cette occasion, un code de calcul sous le logiciel Matlab® a été développé.

L'analyse des résultats [7] montre que la diminution des incertitudes ne passe pas par l'amélioration de la qualité de la mesure ni des instruments de mesure mais par celle du choix du modèle utilisé pour extraire les deux paramètres statistiques à partir des « dsp » dans un domaine extrapolé de fréquences spatiales dans l'intervalle  $[0; +\infty[$ . En effet, pour le cas d'un échantillon en platine iridié, une hauteur quadratique moyenne de 5 nm a été déterminée. L'incertitude type relative est de l'ordre de 7 % avec la prise en compte du modèle alors que sans celui-ci l'incertitude type relative serait d'environ 2 %.

#### 2.1.2.3. Analyse des surfaces cylindriques

Un des aspects les plus demandés en métrologie des masses est la mesure de la rugosité sur les faces cylindriques d'un étalon de masse. En effet, celle-ci est en général peu souvent caractérisée en raison de difficultés de mesure alors que la surface dite « cylindrique » représente plus de 60 % de la surface d'un étalon de masse de 1 kg (hauteur égale au diamètre). Pour cela, une étude de faisabilité a été entreprise. Tout d'abord, un premier support d'un diamètre de 80 mm, présenté sur la figure 5, a été conçu. Il permet de positionner des cylindres de diamètres variant de 34 mm à 55 mm.

Les premières études de faisabilité ont montré des résultats encourageants lorsque la taille et la forme du faisceau incident sont adaptées sur des étalons d'un diamètre de 55 mm. Néanmoins, le travail à accomplir reste important : étude de l'effet de taille du faisceau incident, étude de l'éventuelle dépolarisation, étude de l'effet de longueur d'onde de travail couplé à l'angle d'incidence.

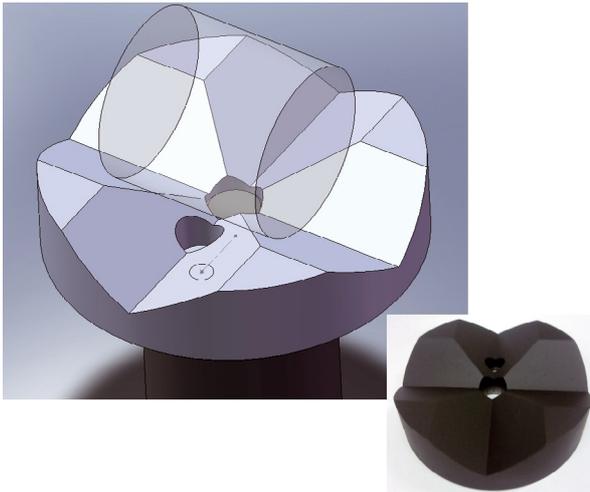


Fig. 5. – Premier socle pour mesurer la rugosité de la face cylindrique d'un étalon de masse pouvant accueillir des cylindres de 34 mm à 55 mm de diamètre (projet et réalisation).

## 2.2. Le dispositif à « effet mirage »

### 2.2.1. Principe

Dans le but d'évaluer l'affinité existant entre un gaz et un matériau, l'idée est de déterminer l'isotherme d'adsorption de ce gaz sur le matériau considéré (à savoir le nombre de molécules adsorbées par unité de surface en fonction de la pression du gaz). À partir de cette isotherme et d'un modèle d'interaction de diffusion moléculaire, il est possible de déterminer l'adsorbabilité du gaz sur le matériau considéré (nombre de molécules de gaz adsorbées par unité de surface pour la première couche). C'est une caractéristique du couple fluide/matériau permettant d'évaluer le niveau d'affinité entre ce fluide et ce matériau et, d'en tirer des conséquences par exemple sur l'adhésion potentielle du fluide sur le matériau (contamination, épaisseur de couche résiduelle...).

Le principe de la mesure de l'adsorbabilité d'un gaz par « effet mirage », illustré sur la figure 6, repose sur la mesure de la déviation d'un faisceau lumineux appelé « faisceau sonde » dans le gradient d'indice de réfraction qui se produit au voisinage immédiat de la surface étudiée.

La surface de l'échantillon est soumise progressivement à un mélange gazeux comportant le gaz adsorbable étudié et un gaz non adsorbable servant de gaz vecteur. Le gradient d'indice de réfraction qui apparaît est dû à la combinaison d'un gradient thermique (chauffage du mélange gazeux au voisinage de la surface de l'échantillon par un faisceau « pompe ») et d'un gradient massique (adsorption ou désorption des molécules de gaz condensables causée par ce même faisceau « pompe »). Ce gradient fait dévier le faisceau sonde d'un angle  $\phi_n$ .

La déviation est très faible (inférieure au microradian) et pour qu'elle ne soit pas fugitive, le faisceau pompe est pulsé par un hacheur, ce qui entraîne une succession d'adsorption et de désorption donnant une déviation pulsée

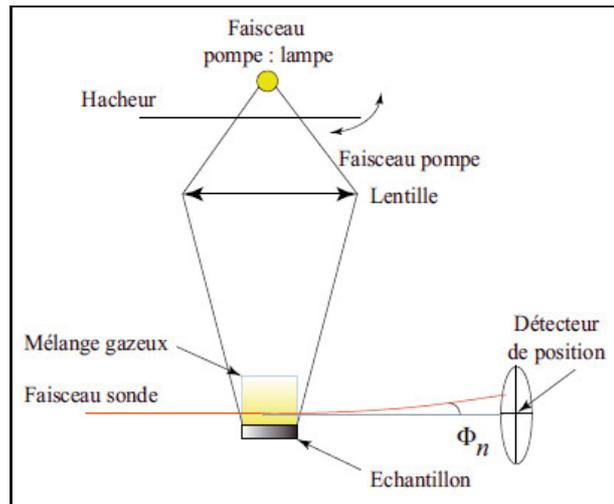


Fig. 6. – Schéma de principe de l'effet mirage.

et, surtout, permanente. L'utilisation d'une détection synchrone permet d'extraire le signal du bruit.

La mesure de la déviation se fait de manière dynamique en fonction de la pression du mélange, depuis un vide primaire jusqu'à la pression atmosphérique par l'introduction progressive du mélange gazeux dans la cellule de mesure en verre. La relation entre l'expérimentation et le calcul théorique permet de remonter à l'isotherme d'adsorption puis au coefficient d'adsorbabilité.

Enfin, ce dispositif permet également de déterminer les diffusivités thermiques et le coefficient de diffusion massique d'un mélange gazeux.

### 2.2.2. Description des améliorations

Financé par l'ANR, dans le cadre du projet Nanoref, un nouveau dispositif à effet mirage a été conçu afin de s'affranchir des limitations de l'ancien montage [10] (Fig. 7).

Les principales améliorations sont [11] :

- la possibilité de mesurer l'adsorbabilité de l'eau sur des échantillons métalliques (en cours de réalisation) ;
- la mesure de l'adsorbabilité des solvants sur une surface avec une couche d'eau réduite ; pour cela le vide dans la cellule de mesure est réduit à quelques Pascals et la température de désorption est portée à 150 °C ;
- l'utilisation d'échantillons de diamètre 40 mm (au lieu de 10 mm) dont la surface peut-être caractérisée par d'autres techniques qui acceptent des échantillons de cette taille (dispositif TDS, rugosimètre optique, microscopes à force atomique (AFM)...)
- la diminution de l'incertitude de mesure sur la détermination de l'adsorbabilité ;
- l'augmentation du rapport signal/bruit ; le niveau du signal a été augmenté de manière significative par l'utilisation d'un faisceau pompe plus puissant ; quant

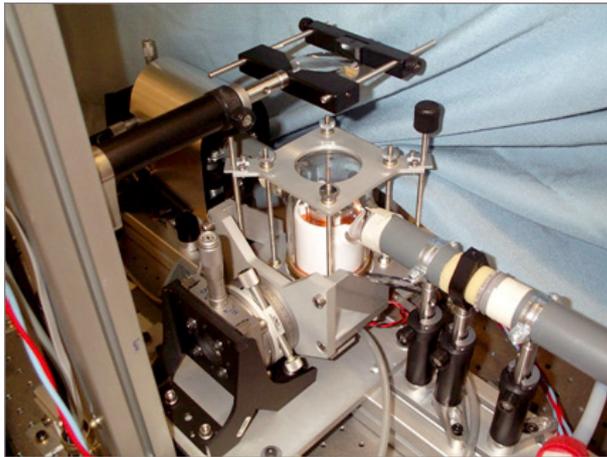


Fig. 7. – Photographie de la nouvelle cellule de mesure montée sur son dispositif de réglage d'alignement du laser par rapport à la surface de l'échantillon; le faisceau « pompe » est vertical et le faisceau laser horizontal.

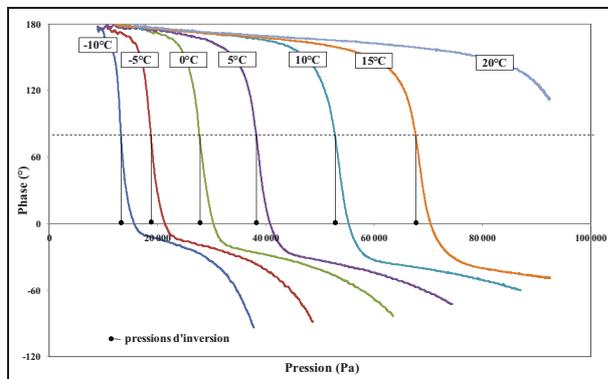


Fig. 8. – Phase du signal détecté en fonction de la pression du mélange azote/éthanol pour différentes températures; l'échantillon étudié est le platine iridié; le couple gaz/solvant est azote/éthanol.

au bruit, il a été diminué, principalement par l'installation du dispositif sur une table en granit isolée du bâtiment et par l'utilisation d'un appareillage de mesure mieux adapté;

- le développement d'un modèle théorique qui prend désormais en compte les interactions latérales entre particules adsorbées.

### 2.2.3. Premiers résultats

Ce nouveau dispositif à effet mirage est quasi opérationnel. Des premières mesures sur un échantillon en platine iridié, pour le couple éthanol/azote à différentes températures de surface, montrent l'inversion de phase de  $180^\circ$  caractéristique du passage du gradient thermique au gradient massique (Fig. 8).

La figure 9 montre l'évolution de la pression d'inversion en fonction de la température de l'échantillon. Chaque pression d'inversion est déterminée à partir de l'inversion de phase de la figure 8. Cet ensemble de mesure montre une bonne cohérence des résultats.

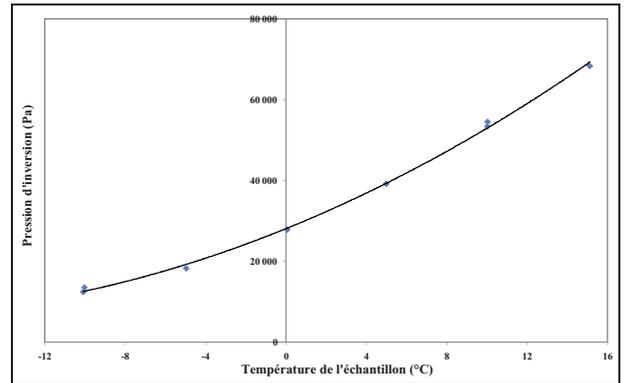


Fig. 9. – Évolution de la pression d'inversion en fonction de la température de l'échantillon; l'échantillon étudié est le platine iridié; le couple gaz/solvant est azote/éthanol.

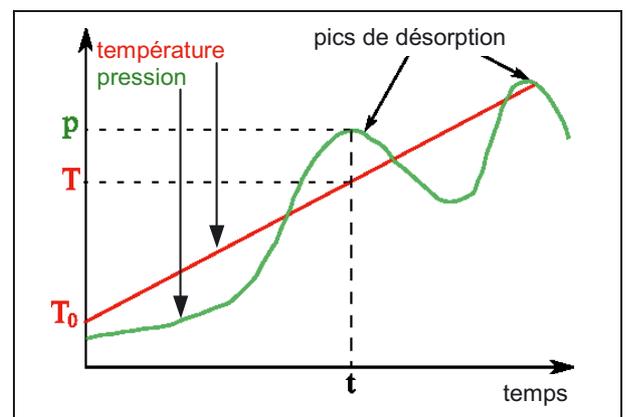


Fig. 10. – Principe de la désorption à température programmée.

Néanmoins, quelques perfectionnements sont en cours ou prévus comme l'amélioration de la procédure de dépouillement. Une caractérisation métrologique du dispositif sera entreprise en 2011.

## 2.3. Le spectromètre de masse de thermodésorption (TDS)

### 2.3.1. Principe

Les forces liant les molécules adsorbées à la surface d'un matériau peuvent être de nature physique de faible énergie incluant les forces d'attraction de van der Waals. Elles peuvent aussi être équivalentes à des forces de liaison chimique avec recouvrement des orbitales électroniques. Une manière simple de casser ces liaisons de faibles énergies (physisorption) est d'apporter de l'énergie thermique : c'est la thermodésorption. En effectuant cette thermodésorption sous vide, il est simple d'analyser les molécules ainsi désorbées au moyen d'un spectromètre de masse (Fig. 11). De plus, l'enregistrement de l'évolution au cours du temps de la température de surface et de la pression partielle pour une molécule considérée donne des informations énergétiques comme l'énergie d'activation de désorption.

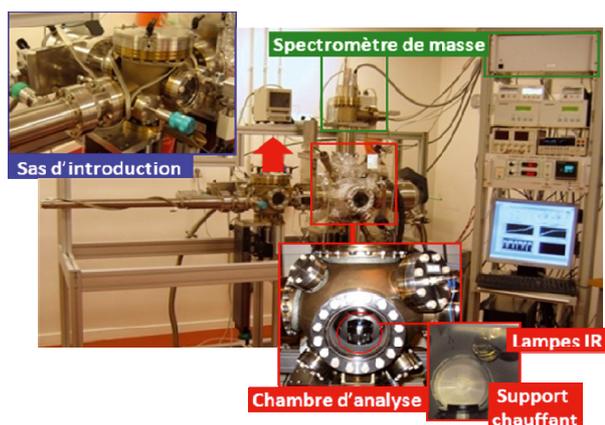


Fig. 11. – Photographie du dispositif de spectrométrie de masse de thermodésorption.

La désorption à température programmée (TPD) [12] reste la méthode la plus utilisée pour la détermination de ces paramètres. Le principe de la TPD, illustré sur la figure 10, repose sur le chauffage progressif de l'échantillon sous vide (rampe régulée en température) en suivant l'évolution des pressions partielles des molécules à l'aide d'un spectromètre de masse. Les différents pics de pression observés décrivent les différents sites d'adsorption d'une surface solide caractérisés par les diverses énergies d'activation.

### 2.3.2. Description des améliorations

Depuis 2006, le dispositif TDS est en constante évolution afin de satisfaire aux exigences de différents projets dont la balance du watt et le projet Nanoref. Composé d'un sas d'introduction et d'une chambre d'analyse, il permet l'analyse de la contamination d'échantillons inscriptibles dans une sphère de 60 mm de diamètre. La capacité de chauffage du dispositif peut atteindre 1 200 °C. Les rampes de température peuvent varier, selon l'application, entre 5 °C·min<sup>-1</sup> et 100 °C·min<sup>-1</sup>. Enfin, la pression de la chambre d'analyse est de l'ordre de 10<sup>-6</sup> Pa lors des mesures.

#### 2.3.2.1. Transfert des étalons de masse sous vide ou atmosphère inerte

Le projet de la « balance du watt » française qui vise à relier l'unité de masse à la constante de Planck, exige un étalon de masse de transfert utilisable sous vide et ayant une susceptibilité magnétique la plus faible possible. C'est pourquoi plusieurs matériaux ont été sélectionnés afin de satisfaire ces critères [13] : l'iridium pur, un alliage quaternaire AuPtAgCu et le platine amorphe.

Afin de garantir une stabilité de cette masse étalon lors de transferts entre les différentes balances du watt mais aussi entre les différents comparateurs de masse ou dispositifs d'analyse de surface, une boîte de transfert accompagnée d'un support pour un étalon de 1 kg ou un empilements de 1 kg a été conçue. La boîte de transfert présentée sur la figure 12 est essentiellement



Fig. 12. – Boîtes de transfert à étalons de masse, l'une refermée (à droite), l'autre ouverte avec son support (à gauche).

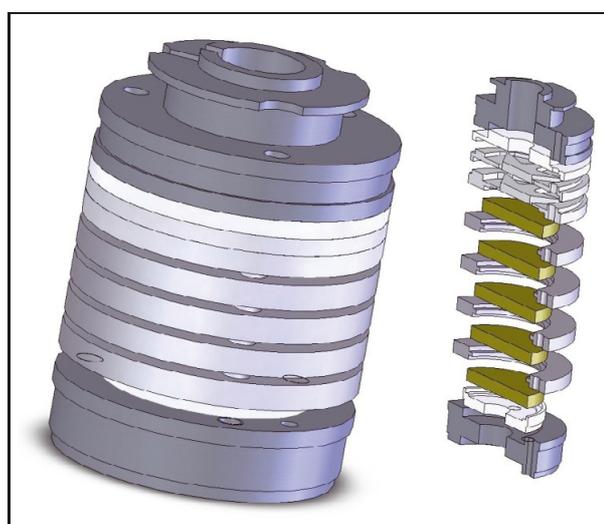


Fig. 13. – Support pour un empilement de masses pour une boîte de transfert.

constituée d'éléments standards de mécanique du vide (croix, brides, raccords, hublot...). Le support, présenté figure 13, est quant à lui plus spécifique : un étalon ou un empilement repose sur du PTFE et il est maintenu par un système de serrage.

Pour un transfert de masse, deux solutions sont envisagées : soit un maintien sous vide primaire, soit un transfert sous gaz neutre en surpression par rapport à la pression atmosphérique. Dans les deux cas, la boîte doit être suffisamment étanche à court terme afin d'éviter une contamination atmosphérique lorsque celle-ci est isolée du système de pompage ou de l'arrivée de gaz.

Concernant la boîte réalisée, le vide limite atteint avec une pompe primaire est de l'ordre de 10<sup>-2</sup> Pa. Lorsque la boîte est isolée du pompage, la pression augmente rapidement pour atteindre environ 5 × 10<sup>2</sup> Pa après une journée comme le montre la figure 14. En conséquence, l'opération de transfert sous vide doit être rapide et ne pas excéder plusieurs heures pour éviter une contamination et une instabilité de la masse.

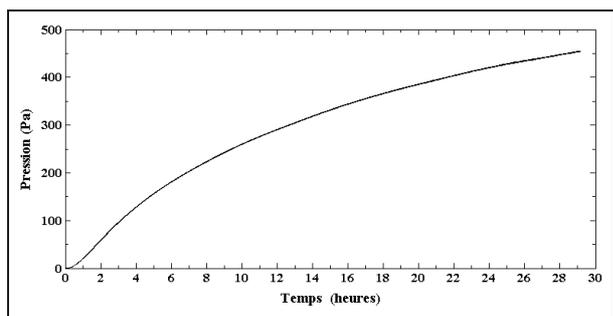


Fig. 14. – Évolution de la pression de la boîte de transfert quand le pompage est coupé (vanne fermée).

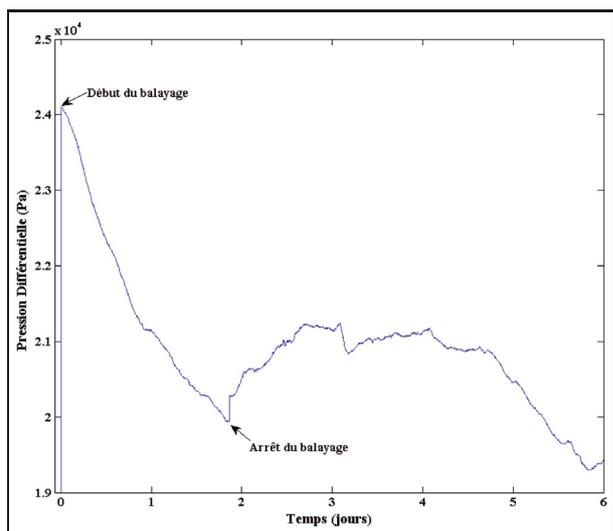


Fig. 15. – Évolution de la pression différentielle entre la pression atmosphérique et la pression d'argon dans la boîte de transfert ; ces évolutions sont dues aux variations de la pression atmosphérique et à celles de la température.

Dans le cas d'une surpression en gaz neutre (argon ou azote), le résultat semble plus prometteur, la surpression est maintenue plusieurs jours, voire plusieurs semaines comme le montre la figure 15. Néanmoins, un balayage continu en gaz est préférable afin de ne pas favoriser une contamination liée aux composants de la boîte de transfert (support en PTFE par exemple). Mais, cette solution nécessite la présence d'une réserve de gaz qu'il faut réguler de manière optimale afin de ne pas consommer trop de gaz (en général, assez pur). Pour cela, l'utilisation d'un débitmètre massique est envisagée afin d'obtenir un renouvellement du volume de gaz dans la boîte de transfert toutes les 20 min à 30 min.

#### 2.3.2.2. La boîte à gants : outils complémentaire au transfert de masse

Afin de réaliser au mieux le transfert de masse, il est indispensable que chaque dispositif de mesure (balance du watt, comparateur de masse et TDS) soit muni d'un dispositif permettant l'ouverture sous gaz neutre de la

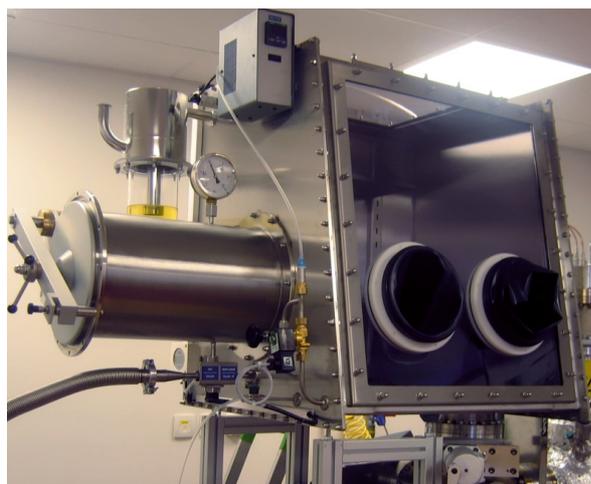


Fig. 16. – Photographie de la boîte à gants raccordée au dispositif TDS ; le sas de la boîte à gants est raccordé à une pompe primaire sèche.

boîte de transfert pour éviter la contamination de l'éta- lon de masse par l'air atmosphérique.

Pour le dispositif TDS, la solution choisie est une boîte à gants, présentée figure 16, qui s'adapte au sas d'introduction. Une telle boîte à gants a été conçue et réalisée sur mesure par la société Jacomex. Elle est composée :

- d'un sas de transfert pouvant être mis sous vide et équipé d'un manomètre, d'un plateau coulissant et de deux portes en aluminium relevables sur vérins ;
- d'un caisson en acier inoxydable avec une face avant transparente et une traversée dans le plancher pour l'adaptation sur le sas de la TDS ;
- d'une régulation en humidité et en pression dite « intelligente » permettant de couper le balayage en gaz en dessous d'un seuil prédéfini sur l'analyseur d'humidité (typiquement un taux relatif de  $30 \times 10^{-6}$ ) ;
- de deux passages pour une utilisation ultérieure ou pour un raccordement à une unité de purification.

Au cours de l'année 2010, les premières conservations de masse en Pt-10%Ir à moyen terme sous azote puis argon ont été réalisées à l'aide de la boîte de transfert décrite dans le paragraphe précédent. Les premières tendances confirment la bonne tenue des masses sous gaz neutre comparée à une conservation sous air, avec une préférence pour une conservation, à court terme, sous argon.

#### 2.3.2.3. Détermination des énergies de désorption

Outre l'aspect qualitatif de nos mesures par spectrométrie de masse [14], les années 2009 et 2010 ont vu la mise au point de protocoles de mesure permettant la détermination d'énergie d'activation de désorption d'une molécule désorbée par plusieurs méthodes [15]. Par ailleurs, un code de calcul sous Matlab® a été développé à cet effet.

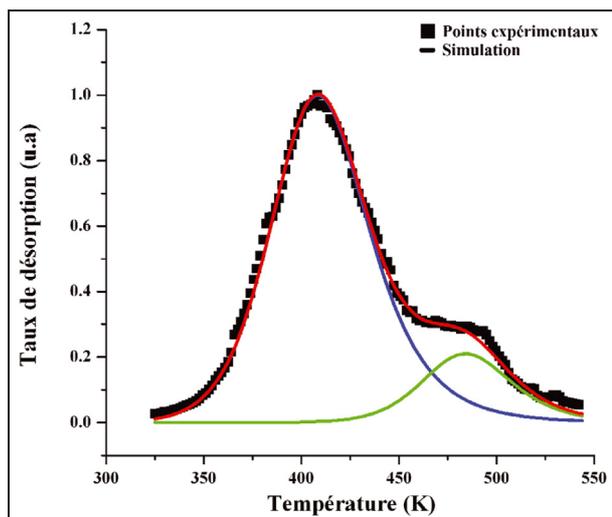


Fig. 17. – Exemple de simulation d'un pic de désorption d'éthanol sur un échantillon en platine iridié.

Des résultats ont été obtenus sur la platine iridiée en testant différents solvants de nettoyage (éther diéthylique, éthanol et propan-2-ol). Les résultats ont montré une bonne cohérence entre les méthodes utilisées. Un exemple de simulation pour la désorption de l'éthanol est présenté sur la figure 17.

Il faut remarquer que l'incertitude type relative associée à l'énergie d'activation de désorption est au minimum de 2 %. La principale contribution à cette incertitude est la mesure de la température de surface de l'échantillon qui est réalisée à partir d'un thermocouple en contact avec la surface supérieure de l'échantillon. Ce contact ne permet pas une bonne détermination de la température. Des investigations sont en cours pour diminuer l'incertitude à l'aide d'un pyromètre infrarouge (acquis et installé en 2010) en considérant uniquement les surfaces suffisamment émissives.

### 3. Conclusion

Les différents moyens de caractérisation de surface présentés dans cet article montrent le caractère complémentaire des dispositifs présents dans notre laboratoire. D'abord développés pour la métrologie des masses, les dispositifs ont été améliorés et se sont ouverts à de nouveaux domaines d'applications.

Le tableau 2 présente un rappel des principales possibilités du rugosimètre optique, du dispositif à effet mirage et de la spectrométrie de masse de thermodésorption.

En l'état actuel des développements et des résultats obtenus sur les différents dispositifs, de nombreuses perspectives d'études sont possibles. En voici quelques exemples non exhaustifs pour conclure cet article.

Dans le domaine de la nanocaractérisation de surface de nouveaux matériaux, l'état de surface à l'échelle nanométrique de composants nanostructurés est l'un des paramètres dont le contrôle, la maîtrise et l'évolution sus-

Tableau 2

Synthèse des principales possibilités des dispositifs de caractérisation physico-chimique de surface.

<b>Rugosimètre optique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– domaine de fréquences spatiales : <math>1,2 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-1}</math>–<math>1,9 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}</math></li> <li>– résolution verticale : 0,1 nm</li> <li>– surfaces polies planes et cylindriques</li> <li>– cartographie de diffusion lumineuse</li> <li>– densité spectrale de puissance :               <ul style="list-style-type: none"> <li>· hauteur quadratique moyenne</li> <li>· longueur de corrélation</li> </ul> </li> </ul>
<b>Effet mirage</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– adsorbabilité de la 1<sup>re</sup> couche de gaz condensables</li> <li>– isotherme d'adsorption               <ul style="list-style-type: none"> <li>· type d'adsorption</li> </ul> </li> <li>– matériaux non poreux</li> <li>– échantillons : 40 mm de diamètre.</li> </ul>
<b>Spectrométrie de masse de thermo-désorption</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– analyse qualitative de contamination de surface par spectrométrie de masse (1–128 u, résolution 0,02 u)</li> <li>– paramètres énergétiques dont l'énergie d'activation de désorption</li> <li>– échantillons inscriptibles dans une sphère de 60 mm de diamètre</li> <li>– traitement thermique sous vide poussée jusqu'à 1 200 °C</li> <li>– boîte à gants pour le transfert d'échantillons sous atmosphère neutre</li> </ul>

citent l'intérêt de chercheurs et d'industriels appartenant à des champs d'applications les plus diverses (tribologie, optique, industries automobile ou aéronautique, industrie des semi-conducteurs, métrologie...).

Dans le domaine de la métrologie, les pyromètres ont une incertitude impactée par l'effet taille de source engendré, entre autres, par la diffusion des miroirs utilisés. Il est donc nécessaire, tout d'abord, de connaître la part d'influence de la rugosité sur l'effet taille de source.

Enfin, dans l'aéronautique, la réalisation d'un fuselage en matériaux multifonctionnels permet un gain en masse tout en ayant différentes propriétés (résistance mécanique, conductivité électrique, adsorption limitée d'eau pour éviter le givre, rugosité par rapport à l'écoulement de l'air...).

### Références

- [1] GENEVÈS G. et al. « La balance du watt : vers une nouvelle définition de l'unité de masse ? », *Revue française de métrologie*, **1**, 9, 2007.
- [2] GENEVÈS G. et al. "The BNM Watt balance project", *Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on*, **54**, 2005, 850-853.
- [3] SILVESTRI Z. et al. "Volume magnetic susceptibility of gold-platinum alloys : possible materials to make mass standards for the watt balance experiment", *Metrologia*, **40**, 2003, 172-176.
- [4] ZERROUKI C., « La rugosité nanométrique des surfaces polies : étude expérimentale par diffusion de la lumière.

Application à l'étude des étalons de masse en alacrite XSH », Thèse de Doctorat du CNAM, 1998.

- [5] ZERROUKI C., MISEREY F. et PINOT P., "The nanometric roughness of mass standards and the effect of BIPM cleaning-washing techniques", *Metrologia*, **36**, 1999, 403-414.
- [6] SILVESTRI Z., « LabVIEW orchestre la mesure de diffusion de lumière pour déterminer la rugosité d'une surface à l'échelle nanométrique », NiDays 2009, Paris, Février 2009. (Disponible sur internet : <http://sine.ni.com/cs/app/doc/p/id/cs-11780>).
- [7] SILVESTRI Z., ZERROUKI C. et PINOT P., « Rugosité d'un étalon de masse : évaluation de l'incertitude par une méthode de Monte Carlo », *Congrès international de métrologie*, Paris, France, juin 2009. (Disponible sur CD Rom).
- [8] BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP et OIML, "Guide to the expression of uncertainty in measurement", 2<sup>e</sup> édition, 1995.
- [9] BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP et OIML, "Evaluation of measurement data – Supplement 1 to the Guide to the expression of uncertainty in measurement – Propagation of distribution using a Monte Carlo method", 1<sup>re</sup> édition, 2008.
- [10] TAILLADE F. et al. "The mirage effect to investigate the adsorption on the surface of mass standard", *Metrologia*, **38**, 2001, 107-114.
- [11] DU COLOMBIER D., HANNACHI R., PINOT P. et SILVESTRI Z., « Nouveau dispositif de mesure de l'adsorbabilité de gaz sur des matériaux utilisés en métrologie », *Congrès international de métrologie*, Paris, France, juin 2009. (Disponible sur CD Rom).
- [12] AMENOMIYA Y. et CVETANOVIC R., "Application of flash-desorption method to catalyst studies", *J. Phys. Chem.*, **67**, 1963, 144-147.
- [13] PINOT P., "Euromet Mass Project 734, Final report", LNE-INM/Cnam, 2008.
- [14] SILVESTRI Z. et PINOT P., "Thermal Desorption mass Spectrometry (TDS). Application on mass metrology", *Congrès international IMEKO*, Lisbonne, Portugal, septembre 2009.
- [15] TOMKOVA E., "TDS spectra analysis", *Surface Science*, **351**, 1996, 309-318.

---

Article reçu le 4 janvier 2010, version révisée reçue le 15 novembre 2010.