ORSAY

N° D'ORDRE :

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

PAR

Jérôme Villette

SUJET :

Etude expérimentale de l'interaction rasante d'atomes et d'ions sur des surfaces isolantes

Soutenue le 27 octobre 2000 devant la commision d'examen :

M Alain FUCHS	**Président**
M Helmut WINTER	**Rapporteur**
M Antoine SALIN	**Rapporteur**
M Henri DUBOST	
M Camille COHEN	
M Philippe RONCIN	**Directeur de thèse**

Etude expérimentale de l'interaction rasante d'atomes et d'ions sur des surfaces isolantes

par Jérôme Villette

13 novembre 2000

Remerciements

Je tiens à remercier Jean-Pierre Gauyacq et Dominique Billy, qui m'ont très chaleureusement accueilli au laboratoire lors d'un stage de licence et qui m'ont alors donné l'envie d'y revenir pour effectuer ce travail de thèse. Ils m'ont depuis régulièrement suivi et amicalement conseillé. Qu'ils reçoivent toute ma gratitude pour leur bienveillante attention.

Ce travail de thèse a été effectué sous la responsabilité de Philippe Roncin. Je tiens à lui exprimer, sur un plan personnel, mon indéfectible amitié et, sur un plan scientifique, toute mon admiration pour ses nombreuses compétences desquelles j'ai tiré de précieux enseignements. Sa perspicacité et son dynamisme ont été des atouts sans équivalents dans la direction du travail de recherche de l'équipe et dans la construction de cette thèse.

Je tiens également à témoigner toute mon amitié aux autres membres de l'équipe lons Multichargés Surfaces : Hocine Khemliche et Anouchah Momeni avec qui j'ai eu un grand plaisir à travailler. Je les remercie de leur soutient et de leur gentillesse quotidienne.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance à Andrei Borissov pour la constante disponibilité dont il a fait preuve à mon égard et pour la clarté des explications théoriques apportées lors de nos multiples interrogations.

Je remercie très chaleureusement Michel Barat, qui avec pédagogie et enthousiasme a su enrichir ma compréhension de la physique des collisions atomiques. Je le remercie également de la lecture attentive qu'il a faite de ce mémoire et des corrections qu'il y a apportées. Lors de nos régulières discussions, il a su me fournir avec la gentillesse et toute la compétence qui le caractérise de nombreux conseils dont j'ai tiré un bénéfice considérable.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance à M. Antoine Salin et M. Helmut Winter pour avoir accepté d'être rapporteurs scientifiques de cette thèse. Ce manuscrit a été grandement enrichi grâce à leurs suggestions. Je remercie l'ensemble des membres du jury de s'être intéressé à ce travail et de m'avoir fait l'honneur de participer au jury de ma thèse.

Je remercie mes camarades de l'atelier de mécanique et d'électronique pour leur bonne humeur et pour l'efficacité qu'ils mettent quotidiennement au service de la réussite des travaux expérimentaux.

Enfin, je voudrais remercier chaleureusement tous les membres du laboratoire, personnel administratif, techniciens, ingénieurs, enseignants, chercheurs et thésards pour leur sympathie et leur bonne humeur, qui font de ce laboratoire un endroit à part.

A mes parents

Table des matières

1 Introduction **4**

1.1 A propos de cette thèse 4

1.2 Organisation et thèmes 5

2 Interaction ion - surface : cadre général **7**

2.1 Considérations géométriques 7

2.2 Transfert de charge et excitation sur une surface 8

2.2.1 Modèle d'échange de charge 9

2.2.2 Echange de charge et excitation dans le cas des isolants 10

2.3 Réponse de la surface en présence d'une charge 12

2.3.1 Accélération d'un ion près d'une surface 12

2.3.2 Potentiel vu par un électron actif 13

2.3.3 Déplacement des niveaux d'énergie 14

2.3.4 Réponse d'un diélectrique 15

3 Dispositif expérimental **17**

3.1 Aspects géométriques communs aux expériences de diffusion 17

3.2 Ligne de faisceau pulsée 17

3.2.1 La source d'ions ECR 18

3.2.2 Extraction des ions et conduite du faisceau 20

3.2.3 Système de découpage rapide et chambre de neutralisation 20

3.2.4 Chambre UHV et systèmes de pompage 21

3.2.5 Porte échantillon et système de transfert 22

3.3 Dispositif de détection 22

3.3.1 Principe de fonctionnement des MCP 22

3.3.2 Détecteur 2π ("le compteur") 25

3.3.3 Détecteur sensible en position ("l'imageur") 25

3.3.4 Grandeurs mesurables 25

3.4 Electronique d'acquisition et traitements des données 26

3.4.1 Système d'acquisition 26

3.4.2 Logiciels d'analyse des données 27

3.5 Efficacités de détection : calibration 27

3.6 Cible : préparation et analyse 29

3.6.1 Préparation 29

3.6.2 Analyse rudimentaire 29

3.6.3 Difficultés expérimentales 30

4 Trajectoire d'un projectile atomique sur une surface **31**
4.1 Régimes de collision . . . 31
4.2 Profils de diffusion . . . 33
4.3 Potentiels répulsifs . . . 35
4.4 Simulation numérique et profil de diffusion . . . 36
4.4.1 Modélisation de l'agitation thermique . . . 36
4.4.2 Calcul des trajectoires . . . 37
4.4.3 Modélisation des profils de diffusion . . . 38

5 Diffusion élastique et perte d'énergie nucléaire **40**
5.1 Perte d'énergie par collisions binaires "proches" . . . 40
5.1.1 Evolution avec l'angle de diffusion : profils angulaires de perte d'énergie . . . 43
5.1.2 Dépendance avec l'angle d'incidence . . . 43
5.1.3 Modélisation . . . 44
5.1.4 Conclusion . . . 47
5.2 Interaction avec le champ coulombien . . . 47
5.2.1 Effet de la charge image sur la trajectoire : gain d'énergie "image" . . . 47
5.2.2 Excitation des phonons optiques . . . 51
5.2.3 Mesures de perte d'énergie par excitation des phonons optiques . . . 54
5.2.4 Phonons optiques et défauts topologiques . . . 56
5.2.5 Conclusion . . . 58
5.3 Effet ricochet . . . 58
5.3.1 Ricochets et canalisation sous la surface . . . 60
5.3.2 Observation des pertes d'énergies . . . 62
5.3.3 Distribution angulaire des pics de ricochet . . . 63
5.3.4 Influence de l'angle d'incidence et de l'énergie initiale. . . . 65
5.3.5 Calcul de la perte d'énergie sur une demi-trajectoire . . . 67
5.3.6 Modèles de piégeage et de libération . . . 68
5.3.7 Conclusion . . . 71

6 Processus d'échange de charge **74**
6.1 Capture résonnante par un ion positif . . . 74
6.1.1 Ions d'alcalins . . . 74
6.1.2 Ion C^+ . . . 77
6.1.3 Ions H^+, N^+, O^+ et Ar^+ . . . 78
6.1.4 Ion F^+ . . . 78
6.1.5 Ions de gaz rares légers He^+, Ne^+ . . . 79
6.2 Ionisation résonnante . . . 79
6.3 Formation des ions négatifs . . . 80
6.4 Destruction des ions négatifs . . . 85

7 Excitation et émission électronique **88**
7.1 Excitons de surface . . . 88
7.2 Emission électronique via l'ion négatif . . . 93
7.3 Peuplement des excitons . . . 95
7.4 Modèle dynamique : H^0, H^-, excitons et électrons secondaires . . . 96
7.5 Evolution avec l'énergie de collision . . . 98
7.6 Conclusion . . . 100

8 Emission cinétique "directe" 102
8.1 Description diabatique des collisions inélastiques . . . 103
8.2 Emission électronique induite par des projectiles de Ne^0 . . . 103
8.3 Emission électronique induite par des projectiles de Ne^+ . . . 107
8.4 Conclusion . . . 108

9 Neutralisation Auger 110
9.1 Résultats expérimentaux . . . 110
9.1.1 Fractions de charges . . . 110
9.1.2 Bilan énergétique . . . 113
9.2 Interprétation . . . 116
9.2.1 Modélisation de l'évolution angulaire des fractions de charge . . . 118
9.2.2 Modèle du trion . . . 118
9.3 Conclusion . . . 118

10 Conclusion 121

11 Annexes 124

Chapitre 1

Introduction

1.1 A propos de cette thèse

Les premières études sur l'interaction entre les ions et les surfaces sont nées de la nécessité de comprendre l'émission électronique aux collecteurs ioniques des spectromètres de masse. L'intérêt, toujours d'actualité, étant de maîtriser l'efficacité de détection d'un atome, d'un ion ou de molécules telles que des protéines pouvant atteindre des masses très élevées. Cet intérêt s'est généralisé pour couvrir des domaines aussi divers que l'étude des dégâts occasionnés par les radiations sur des tissus biologiques, l'analyse des traitements de surface par plasma, jusqu'aux réactions d'échange de charge ayant lieu à l'interface plasma/parois d'un réacteur de fusion. On peut aussi mentionner les applications analytiques liées à l'émission ionique secondaire et même à la désorption de macromolécules d'intérêt biologique induite par l'impact d'ions "lents" très lourds ou très chargés. Dans la plupart de ces expériences, la notion d'énergie déposée sur la cible est tout à fait centrale. Plus précisément, c'est souvent la densité d'énergie déposée en surface ou dans le volume qui définit le régime d'interaction.

Nous nous intéresserons ici à la limite des faibles dépôts d'énergie entre une fraction d'eV jusqu'à quelques eV par site cristallographique tout en restant dans un régime où l'énergie cinétique du projectile est susceptible d'induire des processus électroniques. Depuis plus de dix ans, le groupe du Pr H. Winter a montré que l'étude en géométrie rasante sur des surfaces bien préparées permet de satisfaire ces deux exigences. En outre, dans cette géométrie le projectile ne peut pas pénétrer dans le volume et l'interaction n'a lieu qu'avec la surface cible dont on peut ainsi sonder le comportement dynamique. L'originalité du travail présenté ici est double :

- D'une part nous avons surtout étudié les surfaces isolantes bien moins étudiées que les surfaces métalliques. En particulier, l'importance des excitations électroniques est très mal connue alors que le rôle de ces excitations localisées est souvent invoqué dans les processus de création de défauts pouvant conduire à divers réarrangements des atomes de surface.
- D'autre part nous avons développé la technique expérimentale en nous efforçant de recueillir *simultanément* le maximum d'informations sur la collision. Nous verrons que notre dispositif permet de détecter en coïncidence les électrons secondaires analysés en angle et en énergie et les particules diffusées analysées en charge en énergie et en angle de diffusion.

Nos premiers travaux ont porté sur l'étude de collisions d'ions multichargés O^{q+} $(2<q<7)$ sur une cible de fluorure de lithium dans le but d'analyser finement les processus de capture électronique multiple. Nous espérions que le choix de cette cible présentant un fort travail de sortie ralentirait un peu l'échange de charge et que la présence d'une large bande interdite supprimerait les excitations électroniques de la cible. Nous aurions ainsi pu "voir" les étapes successives de neutralisation. Au cours de ces études, il est apparu clairement que l'équilibre de charge était atteint très rapidement puisque l'essentiel des particules diffusées sont des atomes O^0 et des ions O^-. De plus, la perte d'énergie et l'émission électronique observées

pour des projectiles faiblement chargés sont déjà considérables, masquant les effets plus subtils dus à l'énergie potentielle des projectiles. La littérature sur ces sujets étant des plus restreintes, nous avons décidé d'analyser les processus élémentaires impliqués dans l'interaction d'un ions ou d'un atome avec un isolant. Dès lors nous avons eu la chance de participer à l'essor très rapide de cette "nouvelle" discipline. Chaque système étudié révélant de nouveaux aspects à la fois riches et surprenants. L'enthousiasme a été d'autant plus fort que les résultats n'ont pas tardé à être interprétés par des modèles à la fois simples et fondamentaux donnant le sentiment que ces travaux trouveront leur place dans les manuels. Il est intéressant de noter que d'une perspective centrée sur l'évolution de l'état de charge et de la relaxation du projectile où la cible n'était qu'un réservoir d'électrons, nous sommes passés à une vision beaucoup plus tournée vers la cible. Le caractère localisé de la densité électronique permet de comprendre l'interaction d'un ion ou d'un atome comme une succession de collisions "individuelles". L'originalité étant que les collisions décrites ici en termes quasi-moléculaires ont lieu dans l'environnement électrostatique du cristal. Finalement nous avons pu mettre en évidence différents types d'états excités de la surface montrant que la structure électronique des isolants est beaucoup plus riche que ne le laisse supposer un simple diagramme avec une bande de valence et une bande de conduction séparées par une bande interdite.

1.2 Organisation et thèmes

Au cours de cette thèse, j'ai eu l'occasion d'étudier de nombreux systèmes projectile - surface cible. Pour chacun de ces systèmes nous avons peu à peu identifié différents processus conduisant à la perte d'énergie, à la capture électronique et à l'émission d'électrons. Plutôt que de citer tous ces systèmes selon un ordre historique, j'ai choisi de structurer ce manuscrit en fonction des processus identifiés. Pour chaque processus, l'accent est mis sur un système particulièrement simple où la contribution du processus étudié est importante ou facilement distinguable. Dès lors, l'ordre choisi pour ces différents processus est dicté par une logique de construction puisque les différents chapitres doivent pouvoir s'appuyer sur les résultats acquis dans les chapitres précédents. Par exemple, les processus électroniques ne sont convenablement évalués que si on a pu soustraire les contributions élastiques qui seront donc décrites en priorité. Cette présentation a quelques limites dans la mesure ou beaucoup de processus sont couplés, nous verrons ainsi qu'il est difficile de séparer l'excitation sur un isolant de la formation d'un ion négatif elle-même impliquée dans l'émission électronique. L'autre défaut évident est qu'un même système collisionnel peut apparaître dans plusieurs chapitres donnant, à la lecture une impression (éventuellement frustrante) que les données présentées n'ont pas été entièrement décrites. La présence d'un index détaillé et de nombreux renvois aussi explicites que possible devraient atténuer ce sentiment. Bien entendu, l'ordre retenu pour cette présentation est assez éloigné de l'ordre historique d'étude. En conséquence, les modèles de simulation les plus récents décrits très tôt dans ce manuscrit ne sont pas forcément appliqués à la l'analyse de résultats apparaissant plus loin alors que vraisemblablement l'utilisation de ces modèles permettrait d'approfondir certains aspects!

Toujours par souci de simplicité seuls les résultats obtenus avec une cible de LiF seront présentés dans ce manuscrit. Cet isolant ionique présente la plus grande bande interdite et l'on s'attend avec ce type de cible à ce que les manifestations énergétiques des différents processus décrits ici soient les plus spectaculaires ou du moins les plus facilement visibles.

Après une brève partie introductive dans le chapitre 2, le chapitre 3 décrit le dispositif expérimental. Les premiers résultats apparaissent dans le chapitre 4 consacré aux problèmes fondamentaux de la diffusion sous incidence rasante d'un projectile atomique ou ionique sur une surface isolante. Nous aborderons ensuite les propriétés électroniques de la cible et en particulier les conséquences de la large bande interdite. Celle-ci permet, en limitant l'excitation électronique de la cible, de mettre en évidence les processus élastiques. Ces processus qui ne donnent pas lieu à des transitions électroniques feront l'objet du chapitre 5. Nous verrons au chapitre 6 que la structure électronique notamment manifestée par l'absence d'états vacants dans la bande interdite affecte profondément les processus d'échange de charge. Bien que l'extension de la

bande interdite jusqu'au niveau du vide suggère que l'excitation électronique soit fortement corrélée avec l'émission électronique, nous verrons au chapitre 7 un autre processus d'excitation électronique important : le peuplement des excitons de surface. Un modèle dynamique associant la formation des ions négatifs, le peuplement des excitons et l'émission électronique conclut ce chapitre. Le chapitre 8 décrit quelques résultats récents sur la simple et double ionisation de la quasi-molécule formée lors de la collision du projectile avec chacun des sites du réseau cristallin survolés. Le chapitre 9 porte sur la neutralisation Auger sur un isolant en insistant sur l'interaction entre les lacunes électroniques laissées sur la surface. Ce chapitre décrit également l'observation d'états excité de la cible formés d'un électron et de deux lacunes : le trion.

Sauf mentions explicites, les unités atomiques ($m_0 = 1$, $\hbar = 1, ...$ voir Annexe I) seront utilisées, mis à part pour l'expression des énergies qui trouve une acception en physique atomique plus complète exprimée en eV. Bien que, cette thèse soit issue d'un travail expérimental, la plupart des détails techniques ont été relégués en notes de pieds de pages de façon à fluidifier la lecture. Dans le même ordre d'idée, les calculs de temps de vol et d'incertitudes associées ont été déportés en annexe II. Les calculs d'efficacité de détection et la méthode utilisée pour la calibration du multidétecteur, bien que faisant apparaître des résultats originaux, ont été également portés en annexe III. Les références propres à la structure et à la définition des indices cristallographiques de la cible utilisée pourront être trouvées en annexe IV. Nous nous sommes efforcés de ne présenter ici qu'un ensemble cohérent de résultats raisonnablement bien compris. Ainsi, nos premiers travaux avec des ions multichargés sont simplement reportés, pour mémoire et sous forme de "tiré-à-part", en annexe V. L'autre travail relégué dans cette annexe concerne l'étude de la désorption de macro-molécules induite par des ions multichargés. Ici encore, ce choix est simplement dicté par un souci de cohérence et de simplicité dans la mesure où ces études soulèvent bien plus de questions, en grande partie étrangères aux propos de base de ce manuscrit, qu'elles n'apportent de réponses.

Chapitre 2

Interaction ion - surface : cadre général

2.1 Considérations géométriques

Un des aspects fondamentaux des collisions rasantes réside dans la grande différence qui existe entre les mouvements du projectile normal et parallèle à la surface. Ces deux quantités peuvent être considérées séparément. En effet, pour un angle d'incidence rasant θ_{inc} l'énergie parallèle $E_{//}$ est pratiquement identique à l'énergie totale du faisceau :

$$E_{//} = E_0 \cos^2(\theta_{inc}) \sim E_0 \tag{2.1}$$

tandis que l'énergie normale est beaucoup plus petite et varie très rapidement avec θ_{inc} :

$$E_{\perp} = E_0 \sin^2(\theta_{inc}) \sim E_0 \theta_{inc}^2 \tag{2.2}$$

On voit très clairement que changer l'angle d'incidence sur la cible nous offre la possibilité de régler facilement l'énergie d'interaction du projectile avec la surface.

Dans le régime de collision décrit dans ce mémoire les angles d'incidences impliqués sont typiquement θ_{inc} ~1 deg. et les énergies de collision E_0 ~1 keV. Pour ces conditions, l'énergie normale ne représente qu'une fraction de l'énergie totale du faisceau $E_{\perp}$, soit quelques eV. Le projectile ne peut alors pas vaincre le mur répulsif que constitue la surface et ainsi pénétrer dans le solide. Les projectiles voyagent alors relativement loin de la surface. Ils sont diffusés à des paramètres d'impact relativement grands et quasi identiques par un grand nombre d'atome.

Cette constatation nous amène à un aspect important des collisions rasantes. Un processus ayant une faible probabilité P de se réaliser pendant une collision unique verra sa probabilité augmenter considérablement grâce au grand nombre de partenaires rencontrés, favorisant ainsi son observation. A chaque collision, la probabilité pour que la transition n'ait pas lieu est $(1 - P)$. La probabilité totale de transition est alors donnée par :

$$P_{final} = P + (1-P)P + (1-P)^2P + ... + (1-P)^{N-1}P \tag{2.3}$$

que l'on peut également écrire

$$P_{final} = 1 - (1-P)^N \tag{2.4}$$

où N représente le nombre effectif de collision le long de la trajectoire. On peut facilement voir à l'aide de l'équation 2.3 que pour $P \ll 1$, $P_{final} = NP$. Selon la portée de l'interaction, ce nombre N peut facilement atteindre quelque dizaines de sites visités.

Bien qu'amplifiant l'observabilité d'un processus, la multiplicité des partenaires de la collision a longtemps été considérée comme un obstacle à l'étude des processus individuels. Pourtant, nous verrons que

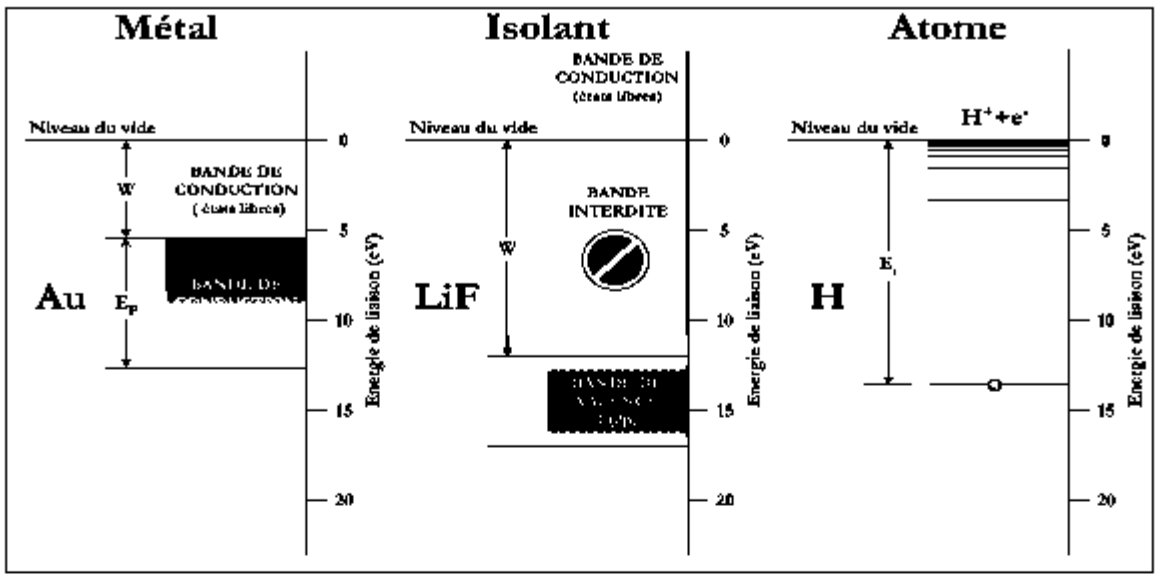

FIG. 2.1 – *Schéma des structures électroniques typiques d'un métal (Au), d'un isolant (LiF) et d'un ion/atome (H).*

les mesures de la perte d'énergie des projectiles en coïncidence avec un comptage précis des électrons émis durant l'interaction permet de distinguer, par exemple un processus de double ionisation de deux ionisations simples successives. Nous verrons aussi que ce type de coïncidence, permet de savoir si l'émission électronique lors de la collision H^0+ F^-(LiF), par exemple, se produit en une ou plusieurs étapes :

$$H^0 + F^- \Rightarrow H^0 + F^0 + e^-$$

ou

$$H^0 + F^- \Rightarrow H^- + F^0, H^- + F^- \Rightarrow H^0 + F^- + e^-$$

2.2 Transfert de charge et excitation sur une surface

Dans un solide, les niveaux énergétiques s'arrangent en bandes. Les propriétés électroniques des solides sont déterminées par la topologie des bandes et la répartition de celles-ci (Fig. 2.1). Les surfaces métalliques sont caractérisées par une large bande continue d'états permis qui s'étend jusqu'au niveau du vide appelé bande de conduction, cette bande n'est que partiellement remplie (occupée) par les électrons (le niveau de "remplissage" est le niveau de Fermi E_F). On définit le travail de sortie W (ou énergie d'extraction) comme étant l'énergie nécessaire pour amener un électron du haut de la bande occupée jusqu'au niveau du vide. Typiquement l'énergie d'extraction des métaux est de l'ordre de 5 eV. Pour un isolant ces deux bandes d'états libres et occupés sont séparées par une bande interdite, on les appelle alors respectivement la bande de valence et la bande de conduction. Pour un isolant ionique tel que LiF la bande interdite s'étend sur près de 14 eV et il faut fournir environ 12 eV pour amener un électron du haut de la bande de valence jusqu'au niveau du vide (W).

La section suivante introduit le formalisme communément utilisé pour décrire les processus électroniques menant à la neutralisation ou à l'ionisation d'un projectile en face d'une surface solide. Ce formalisme appelé le mécanisme d'*échange de charge* fait intervenir l'interaction des états discrets du projectile et les bandes d'états continues et parfois même les états de coeur du solide. Pour les métaux, ces différents mécanismes d'interactions sont relativement bien compris grâce à de nombreuses expériences menées sur quelques métaux de référence (Al(111), Ni(111)) [1][2][3][4][5]. Une description théorique considérant

la cible comme un simple réservoir d'électrons (gaz d'électrons délocalisés) en interaction avec des niveaux discrets du projectile produit déjà de bons résultats [6][7][8][9][10][11][12] à condition de soigner les potentiels et de tenir compte des effets cinématiques.

A des vitesses proches de l'unité atomique, des études récentes [13] ont montré que le "pouvoir d'arrêt" lors de collisions rasantes sur un isolant ne dépend que de la densité électronique moyenne de la couche de valence du projectile considéré. A ces vitesses, les mécanismes d'ionisation et d'excitation ne sont donc pas particulièrement sélectifs. En revanche à faible vitesse la question est plus délicate et l'on s'attend à des comportements plus ou moins subtils dépendant de la structure électronique des partenaires de la collision. Pour les isolants ioniques la localisation de la densité électronique sur les sites cristallins et la grande différence de structures électroniques, principalement liée à la présence de la bande interdite, affecte grandement les mécanismes de transfert de charge et d'excitation électronique. Leur description à l'aide des modèles existants (définis pour les surfaces métalliques) mènent à des situations paradoxales. Certains de ces résultats seront évoqués dans cette partie.

Enfin, si le projectile est chargé, une autre question fondamentale est liée à la réponse électrostatique de la surface à la perturbation introduite par la proximité de cette charge. La réponse du solide et l'influence de cette réponse sur la trajectoire et sur les niveaux électroniques du projectile sont discutées dans la deuxième partie de ce chapitre.

2.2.1 Modèle d'échange de charge

Pour les cibles métalliques (et dans une moindre mesure pour les semi-conducteurs) les principes fondamentaux de l'échange de charge sont pour la plupart des cas bien compris ou du moins décrit à un niveau qualitatif. Dès les années 50, Hagstrum publia une série d'article [14][15][16], dans laquelle il s'attacha à développer un modèle par étape de l'échange de charge décrivant l'interaction d'un ion avec une surface.

Dans la suite de cette section nous distinguerons deux mécanismes de transfert d'électrons entre le projectile (ion, atome) et la cible solide. Les transitions à "un électron" mettent en jeu le transfert d'un électron entre la cible et le projectile, entre niveaux électroniques énergétiquement proches (transition résonnante). Le deuxième type de mécanisme (transitions Auger), résulte de l'interaction de deux électrons lors de laquelle un électron est transféré dans un état de plus basse énergie pendant qu'un second électron emporte l'excès d'énergie.

Les processus dominants pour les systèmes considérés dans cette thèse sont illustrés dans les diagrammes d'énergie électronique de la figure 2.2, il est possible de distinguer : la *neutralisation résonante* (NR), l'*ionisation résonante* (IR), la *neutralisation quasi résonante* (NQR), et la *neutralisation Auger* (NA).

Transitions impliquant un électron unique :

NR Dans le cas où un électron de la bande de conduction du solide est transféré vers un état libre du projectile d'énergie proche, nous parlerons de neutralisation résonante.

IR Dans le processus inverse, l'ionisation résonante, un électron du projectile est transféré vers un état libre de la cible. Le niveau vide du solide impliqué se trouve évidement au-dessus du niveau de Fermi. Nous verrons par la suite que ce processus est interdit dans une interaction avec un isolant tel que LiF.

NQR La neutralisation quasi résonante implique un transfert d'un électron entre niveaux initialement non résonnants, mais qui par différents mécanismes (promotion, charge image, ...) sont amenés en confluence. Cette neutralisation implique une collision proche. Le défaut d'énergie de la réaction est prélevé sur l'énergie cinétique du projectile.

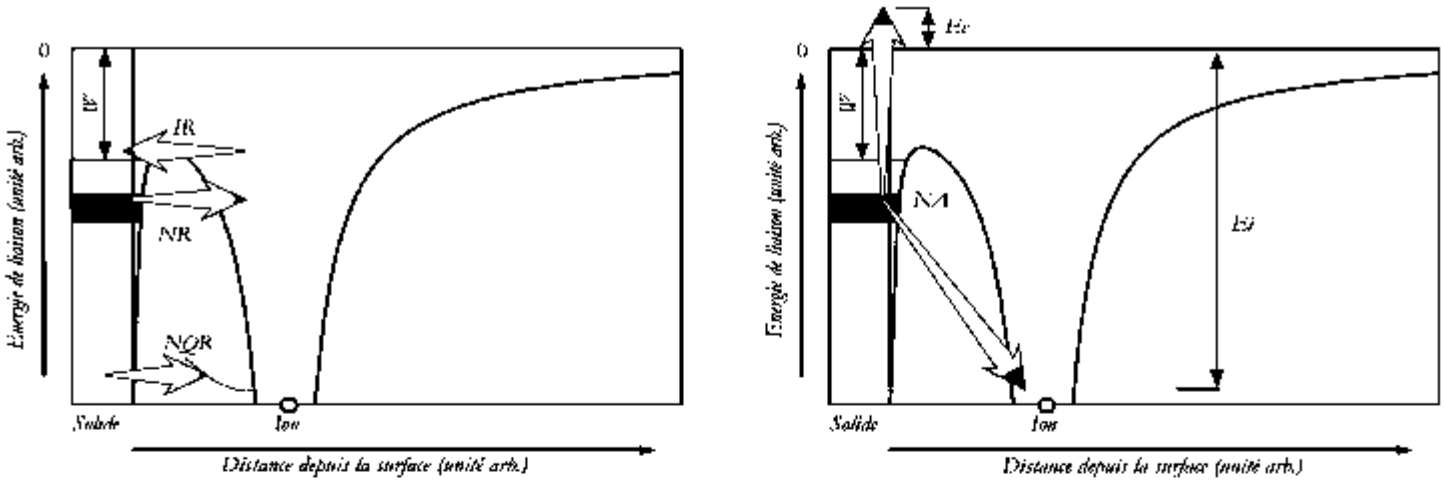

FIG. 2.2 – *Diagrammes illustrant les mécanismes de base de l'échange de charge impliqués dans la neutralisation et l'ionisation d'un ion en face d'une surface. A gauche se trouve les transitions résonantes et à droite la neutralisation Auger.*

Transition impliquant deux électrons :

NA La neutralisation Auger implique deux électrons de la bande occupée de la cible. Un électron est transféré vers un état libre du projectile d'énergie plus basse ce qui permet à un second d'être promu vers un niveau excité. Eventuellement, si l'énergie gagnée est suffisante, atteignant le niveau du vide, cet électron peut être éjecté de la surface. L'énergie cinétique maximum emportée par l'électron E_c ainsi émis se trouve simplement par la relation suivante :

$$E_c = E_i - 2W \tag{2.5}$$

où E_i représente l'énergie d'ionisation de l'atome neutre formé. On voit d'après la relation 2.5 que la distribution d'énergie des électrons émis reflète la distribution d'états de surface du solide (SDOS Surface Density Of State).

Si l'efficacité d'un processus ne dépend que du recouvrement des fonctions d'ondes, alors la probabilité de l'effectuer dépendra exponentiellement de la distance séparant les partenaires de la collision :

$$\Gamma_n(R) \simeq \Gamma_n(0)e^{-R/R_0} \tag{2.6}$$

où R_0 représente la longueur de déclin du couplage. En effet, Ce comportement exponentiellement décroissant avec la distance internucléaire R des partenaires de la collision provient du recouvrement des deux fonctions d'ondes électroniques, elles mêmes asymptotiquement bien décrites avec une décroissance exponentielle. La neutralisation (NA ou NR) sera en conséquence maximale lorsque la distance projectile/surface sera minimale.

Il existe d'autres types de transition électronique : la *désexcitation Auger*, l'*autoionisation* , excitation collective des électrons de la cible [17], transfert radiatif... Mais, pour les expériences décrites ici, ces mécanismes sont marginaux. Nous avons choisi de ne pas les détailler.

2.2.2 Echange de charge et excitation dans le cas des isolants

Pour les collisions sur un métal, la plupart des propriétés sont bien comprises par un modèle de type jellium où les ions ne jouent aucun rôle et où seules la valeur du travail de sortie W ($W \simeq 5$ eV pour l'or) et la densité d'états électroniques à cet endroit ont de l'importance. Puisque le travail de sortie sur un isolant est bien plus élevé (13 eV sur LiF), on peut penser que cette valeur devrait influencer la probabilité

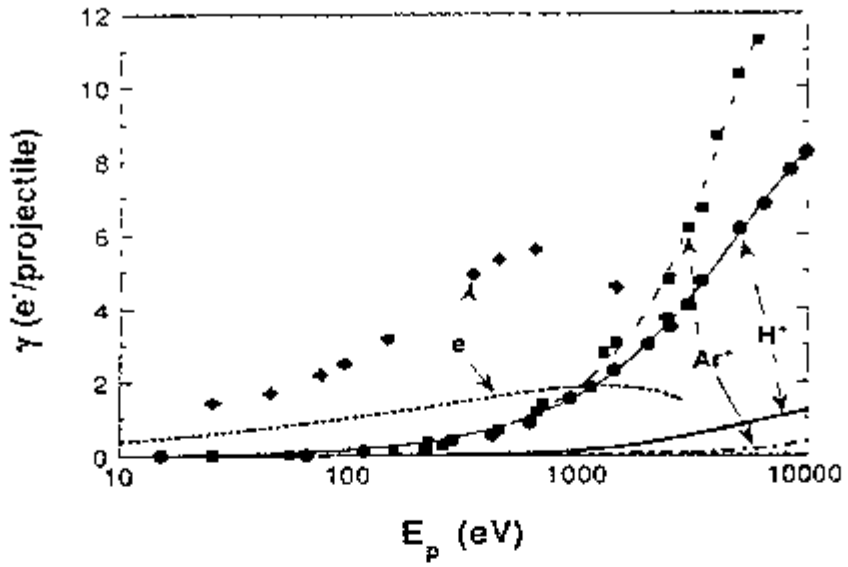

FIG. 2.3 – *Rendement électronique γ en fonction de l'énergie de collision pour des faisceau d'électrons, de H^+ et de Ar^+sur des cibles d'or (courbes) et de fluorure de lithium (points expérimentaux reliés).*

de formation d'un ion négatif (attachement d'un électron sur le projectile neutre). Ce n'est généralement pas le cas et l'on peut observer une fraction d'ions négatifs dix fois plus forte sur un isolant que sur un métal (60% de O^- sur LiF contre 5% sur Au, voir Sec. 6.3). Si le blocage du détachement résonnant[1] peut expliquer la forte probabilité de survie de l'ion, il n'explique pas comment cette ion peut être formé si efficacement. Nous verrons au chapitre 6 que la nature ionique de la cible, permet de comprendre comment ces forts taux de formation d'ion négatif peuvent être obtenus [18][19][20].

Si les mécanismes d'émission sont identiques, la difficulté d'extraction d'un électron de la bande de valence conduit à prévoir un rendement électronique bien moindre dans le cas d'une collision avec un isolant que dans une collision avec un métal. Des expériences menées par Vana *et al* [21] sur le rendement électronique de LiF bombardé par des ions H^+ et Ar^+ dans une gamme d'énergie normale de 10 eV à 10 keV ont pourtant montré (Fig. 2.3) que celui-ci est bien plus élevé que dans le cas d'expériences similaires utilisant des cibles d'or[2].

La même situation paradoxale apparaît dans les problèmes d'échange d'énergie avec la surface. Pour un métal, il suffit de fournir relativement peu d'énergie pour exciter un électron de la bande de conduction au-dessus du niveau de Fermi (Fig. 2.1). Sur ce principe, la perte d'énergie d'une particule incidente provient principalement d'une succession de petits transferts d'excitation aux électrons du solide sous la forme de création de paire électron-trou [22]. A partir de ces considérations, le pouvoir d'arrêt de la surface $-dE/dx$, qui se manifeste dans la perte d'énergie subie par l'ion projectile, dépend linéairement de la vitesse de la collision. A l'opposé, la présence d'une large bande interdite dans les isolants ioniques ne permet plus ces mécanismes de pertes d'énergie. En conséquence, seuls seront autorisés les transferts d'énergie permettant à un électron de la bande de valence de franchir directement la bande interdite. Les premières expériences cherchant à observer un seuil énergétique en dessous duquel le transfert d'énergie serait bloqué ont conclu par la négative [23]. En fait, le seuil a bien été mis en évidence par Auth *et al* [24] en étudiant les collisions *rasantes* avec une cible de LiF, mais à des vitesses notablement plus basses que prévues.

Puisque la bande interdite sur LiF s'étend au-delà du niveau du vide, on peut s'attendre à ce que la perte d'énergie du projectile soit intimement liée à l'émission électronique. Pourtant, nous verrons aux chapitres 7 que l'émission électronique n'est pas la principale source de perte d'énergie sur LiF. Contrairement à

[1]Equivalent à l'ionisation resonnante pour un atome, voir plus haut.

[2]D'ailleurs de nombreux détecteurs ont une surface isolante comme multiplicateur d'électrons.

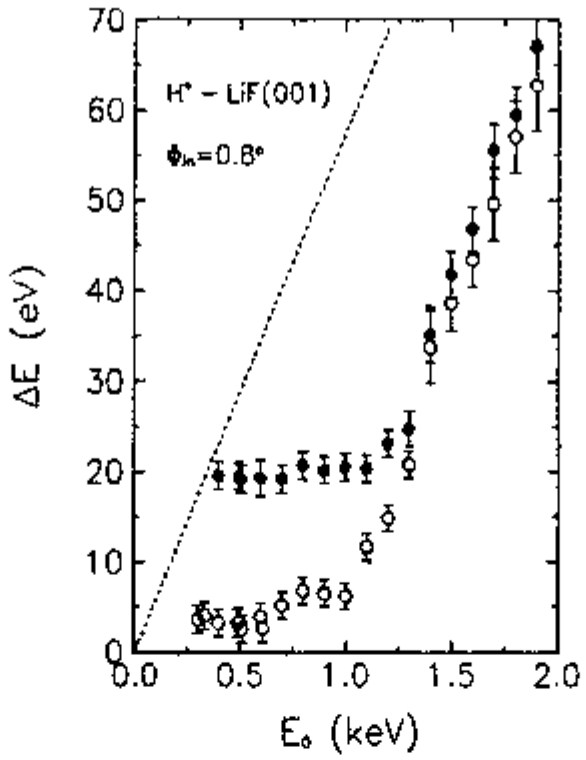

FIG. 2.4 – *Evolution de la perte d'énergie, des H^+ (disques) et H^0 (cercles) diffusés en fonction de l'énergie du projectile. Le faisceau incident est un faisceau de H^+ sous 0,8 deg. d'incidence sur une cible de LiF(100). La ligne en traits pointillées représente une dépendance linéaire de la perte d'énergie avec l'énergie du projectile (d'après Auth et al [24]).*

l'idée assez répandue que la présence de nombreux défauts explique ces comportements surprenants, nous verrons que ces observations ne remettent pas en cause l'absence d'états libres dans la bande interdite.

2.3 Réponse de la surface en présence d'une charge

La surface conductrice d'un métal constitue un milieu en équilibre électrostatique. Quand un ion est introduit au voisinage de cette surface, le champ électrique crée par sa charge induit une réorganisation des électrons de la surface qui tend à écranter la charge perturbatrice. Dans une limite où l'ion voyage lentement devant la surface ($v_{ion} \ll 1$ u.a.), la réponse de la surface est très bien décrite par un potentiel image classique. Dans ce formalisme, tout se passe comme si l'ion de charge $+q$ situé à une distance Z interagissait avec une charge fictive $-q$ placée à une distance $-Z$ dans le conducteur (Fig. 2.5)[3]. Un électron du projectile subit lui aussi l'effet de cette image mais également l'effet de sa propre image.

2.3.1 Accélération d'un ion près d'une surface

L'effet le plus évident de l'interaction de la charge avec son image réside dans l'accélération de l'ion par la force image F_{im} vers la surface, donnée par la formule :

$$F_{im} = +\frac{q^2}{4Z^2} \tag{2.7}$$

[3]Pour un métal, le plan image n'est en fait pas équivalent au plan défini par les atomes de la surface. La distance du plan image par rapport à la dernière couche atomique de la surface peut valoir de l'ordre de 3 à 4 u.a. sur des métaux [25]. En revanche, pour un isolant, ces deux plans sont pratiquement confondus.

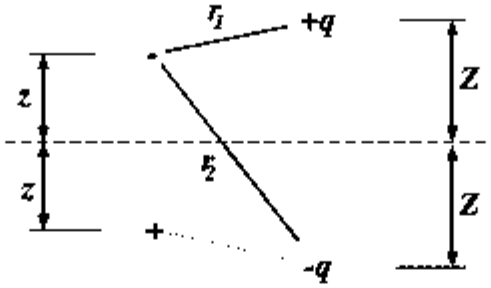

FIG. 2.5 – *Définition des longueurs utilisées dans le calcul du potentiel image classique.*

Le potentiel attractif V_{im} dans lequel l'ion est plongé est donc donné par :

$$V_{im} = -\frac{q^2}{4Z} \tag{2.8}$$

La force image est active jusqu'à la neutralisation du projectile, cette force à pour effet d'augmenter l'angle d'incidence sur la surface. La relation suivante est vérifiée

$$E_0 \sin^2(\theta_{surf}) = E_0 \sin^2(\theta_{inc}) + E_{im} \tag{2.9}$$

où E_0 est l'énergie du projectile, θ_{inc} l'angle d'incidence macroscopique (l'angle de référence du laboratoire) et θ_{surf} l'angle d'incidence effectif sur la surface après l'accélération par la charge image.

Dans des collisions rasantes, les projectiles sont réfléchis par les premières couches atomiques de la surface, les projectiles peuvent ressortir dans un autre état de charge et parfois être neutralisés. La force image va agir alors jusqu'à la neutralisation du projectile. En estimant une distance de neutralisation effective Z_0 (Sec. 4.4), le gain d'énergie cinétique correspondant aussi appelé gain image E_{im} est donné par :

$$E_{im} = \int_{z_0}^{\infty} \frac{q^2}{4Z^2} = -\frac{q^2}{4Z_0} \tag{2.10}$$

Réciproquement, les distributions angulaires des différents projectiles diffusés reflètent l'accélération par la charge image et donc permettent en principe de remonter à la dynamique de neutralisation et en particulier à la distance où ce processus a eu lieu.

2.3.2 Potentiel vu par un électron actif

Hors du métal, un électron qui se trouve à une distance r_1 du coeur ionique du projectile et à proximité de la surface (Fig. 2.5) est plongé dans un potentiel crée par l'ion, l'image de l'ion ainsi que sa propre image. Le potentiel électronique total V_e se calcule alors très simplement avec les distances définies dans la figure 2.5 :

$$V_e(Z) = -\frac{q}{r_1} + \frac{q}{r_2} - \frac{1}{4z} \tag{2.11}$$

où r_1 défini la distance électron-ion, r_2 la distance électron-ion image et z représente la distance entre l'électron et le plan image. Pour un électron se déplaçant sur la ligne joignant l'ion à son image dans le solide, le potentiel peut être facilement calculé car $r_1 = Z - z$ et $r_2 = Z + z$. Le résultat d'un tel calcul est schématisé dans la figure 2.6 pour un ion se trouvant à une distance variable de la surface.

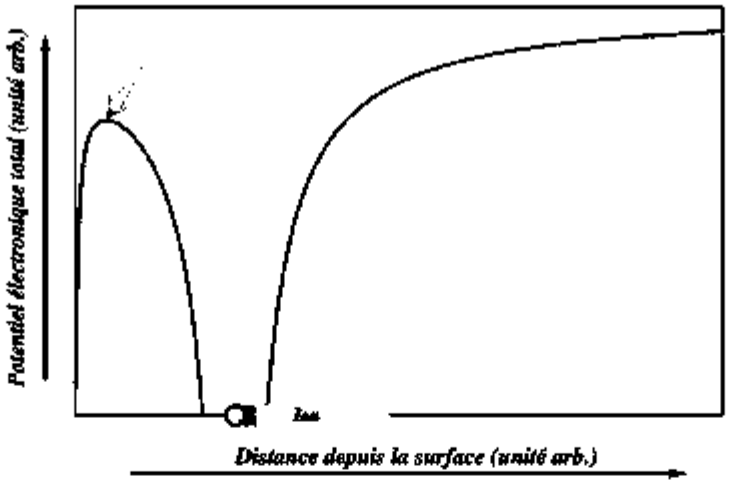

FIG. 2.6 – *Schéma représentant l'évolution du potentiel ressenti pour différentes distances ion-surface par un électron voyageant entre l'ion et son image, on remarque un abaissement de la barrière de potentiel entre les états du solide et les niveaux atomiques du projectile (non représentés) à mesure que l'ion s'approche de la surface (modèle de barrière).*

Classiquement quand les partenaires de la collision s'approchent, la barrière de potentiel s'abaisse, la probabilité qu'un électron puisse alors passer d'un partenaire à l'autre augmente. Dès que cette barrière atteint le niveau d'occupation des électrons dans le métal (niveau de Fermi), des électrons sont transférés de manière classique entre le solide et l'ion. Malgré sa simplicité, ce modèle compte de nombreux succès notamment dans la description du transfert mono électronique impliqué dans la formation d'atomes creux (transfert d'électrons dans des états de Rydberg) lors de l'interaction d'ions multichargés avec des métaux [26]. En considérant la même géométrie d'interaction que précédemment, la hauteur de la barrière de potentiel est définie par $V \simeq \sqrt{2q}/Z$. On peut ainsi définir une distance de capture Z_c d'un électron de la bande de conduction du métal, $Z_c \simeq \sqrt{2q}/W$.

2.3.3 Déplacement des niveaux d'énergie

L'interaction coulombienne avec la surface cible induit une modification de l'énergie de liaison des électrons. Un électron du métal qui est capturé par un ion incident ne ressent pas uniquement le champ coulombien de l'ion (premier terme de l'équation 2.11) mais aussi la perturbation ΔW due aux champs de la charge image de l'ion et de sa propre charge image (respectivement deuxième et troisième terme de l'équation 2.11). Dans le cas où la distance ion-surface est grande devant le rayon moyen de l'orbitale dans laquelle l'électron sera capturé (c'est à dire $Z \gg r_1$) et dans l'hypothèse où $r_1 \to 0$ le déplacement image peut se calculer :

$$\Delta W \approx \frac{2q-1}{4Z} \tag{2.12}$$

On peut remarquer que les niveaux d'un atome neutre ou d'un ion positif ($q \geq 1$) sont déplacés d'une quantité positive ($E^* = E + (2q-1)/4Z$) provoquant une réduction de l'énergie de liaison de l'ion (Fig. 2.7). Tandis que le niveau d'un ion négatif ($q = 0$) est stabilisé à l'approche d'une surface métallique. Les déplacements de niveaux par rapport aux niveaux de l'atome non perturbés jouent un rôle fondamental dans la description des phénomènes d'excitation et de transfert électronique (Sec. 2.2).

$\varepsilon(0)$	$\varepsilon(\infty)$
9.00	1.93

TAB. 2.1 – *Limite statique $\varepsilon(0)$ et limite optique $\varepsilon(\infty)$[27] de la constante diélectrique pour un cristal de LiF à T~290°C*

2.3.4 Réponse d'un diélectrique

L'ensemble des équations précédentes concerne un ion se déplaçant à une vitesse inférieure à la vitesse de Bohr devant une surface parfaitement conductrice. Formellement, un projectile se déplaçant à une vitesse $\vec{v}$ devant la surface où $\overrightarrow{k_{//}}$ représente la composante parallèle à la surface du moment, génère une fréquence d'excitation donnée par $\omega = \overrightarrow{k_{//}}.\vec{v}$. Une des différences majeures entre un métal et un isolant réside dans le comportement de la réponse de la surface impliquant la constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$. Pour un métal la réponse due aux déplacements des électrons est très efficace. Pour un isolant ionique la réponse est plus lente car elle est due à la polarisation des ions de surface et à leurs déplacements relatifs (réponse électronique et une réponse ionique). Ceci implique que dans la limite d'une perturbation lente ($\omega \to 0$)[4], pour un métal la constante diélectrique tende vers l'infini $\varepsilon(0) \to \infty$ tandis que pour un isolant la valeur $\varepsilon(0)$ est finie. Une bonne approximation du potentiel ressenti par une charge ponctuelle lentement déplacée devant un isolant est donnée par l'équation 2.13 :

$$V_{im} = \frac{1-\varepsilon(0)}{1+\varepsilon(0)} \frac{q^2}{4Z} \tag{2.13}$$

Dans cette limite, on peut voir que la valeur du potentiel n'est réduite que de 20% par rapport à la valeur du potentiel correspondant sur un métal. En revanche, dans le cas d'une perturbation infiniment rapide (limite dite optique), la fonction de réponse diélectrique de LiF $\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}$ diffère nettement de celle d'un métal. Le potentiel image sur un isolant ne représente plus alors que le tiers du potentiel ressenti sur un métal. Entre la limite statique et la limite optique, la constante diélectrique varie beaucoup et il sera parfois nécessaire d'utiliser une fonction diélectrique dépendant de la fréquence d'excitation pour décrire de façon satisfaisante le potentiel image. Nous verrons dans le chapitre 5.2 la définition d'un tel potentiel image dynamique.

Cette fonction diélectrique affecte également le déplacement des niveaux électroniques (Fig. 2.7).

[4]La limite statique correspond à de grandes distances ion-surface ou au déplacement infiniment lent de l'ion en face de la surface.

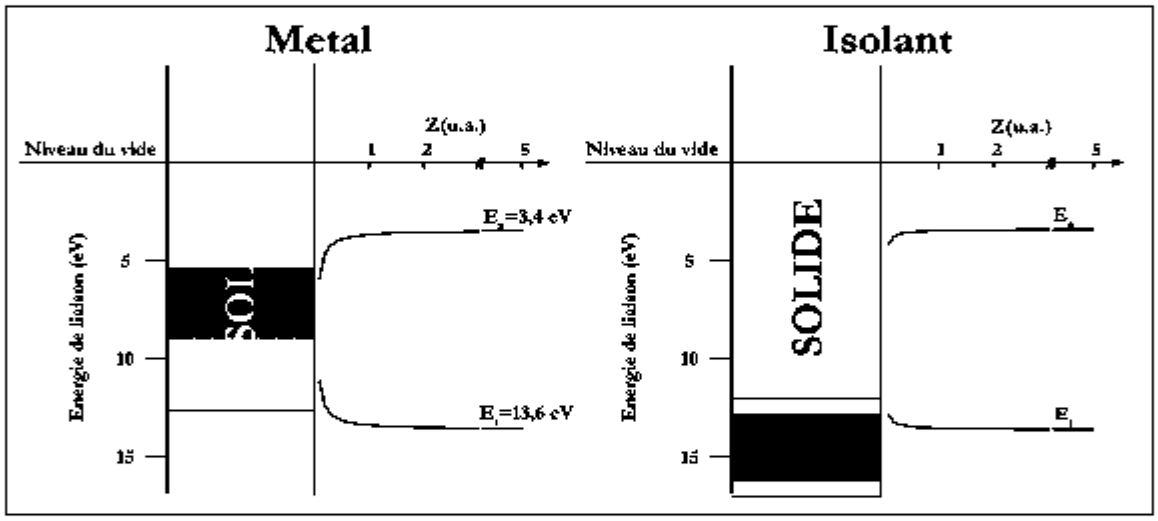

FIG. 2.7 – *Représentation du déplacement du niveau d'affinité électronique d'un ion négatif (Fluor E_a= -3,4 eV) et du niveau d'ionisation d'un atome neutre (Hydrogène E_i= -13,6 eV) à l'approche de surface métallique et isolante (ϵ=1,93).*

Chapitre 3

Dispositif expérimental

L'étude expérimentale des interactions ion-surface a donné lieu au développement de dispositifs spécifiques capables d'analyser les projectiles réfléchis et les diverses particules émises lors de l'interaction avec la surface. L'aspect commun aux expériences développées au LCAM ou dans les groupes de H. Winter (Berlin) et de F. Aumayr (Vienne) réside dans la mesure de la perte d'énergie du projectile et de son état de charge après la collision. L'originalité de notre dispositif expérimental se situe à deux niveaux :

(i) L'imagerie à deux dimensions des projectiles diffusés permet l'étude des corrélations angulaires et temporelles entre ces projectiles et les électrons émis lors de l'interaction[1].

(ii) L'autre spécificité de notre dispositif réside dans l'utilisation d'un détecteur hémisphérique, permettant une collecte maximale des électrons émis dans les 2π stéradians au-dessus de la surface de l'échantillon, l'efficacité de collection de ce dispositif est détaillée dans l'annexe III.

Ce chapitre est organisé en quatre sections décrivant successivement, la géométrie de l'interaction, la ligne de faisceau, les détecteurs et enfin l'électronique d'acquisition et la partie logiciel concernant le dépouillement des données.

3.1 Aspects géométriques communs aux expériences de diffusion

La figure 3.1 représente un schéma typique de la géométrie de collision de projectiles atomiques avec une surface cible [3][4]. Les angles polaires sont définis par rapport au plan de la surface (également appelé plan équatorial, voir Sec. 3.3). Les plans d'incidence et de diffusion contiennent la perpendiculaire à la surface (axe normal) et respectivement la trajectoire incidente et diffusée du projectile. L'angle formé entre le plan d'incidence et une direction cristallographique principale de la surface définit l'angle azimutal d'incidence ϕ_{inc}. La direction azimutale d'incidence sera généralement référée par rapport à son alignement sur un axe cristallographique de la surface (<100>, <210>, ... etc voir Annexe IV). L'angle formé par le plan d'incidence et le plan de diffusion est appelé l'angle azimutal de diffusion que l'on note ϕ_{diff}.

3.2 Ligne de faisceau pulsée

La plupart des expériences décrites dans ce mémoire ont été réalisées au LCAM entre Septembre 1997 et Avril 2000 avec le dispositif dont la figure 3.2 présente une vue schématique. Brièvement, ce dispositif se compose d'une source d'ions, et d'une ligne de faisceau constituée de différents éléments permettant l'extraction, la sélection, le guidage et la mise en forme d'un faisceau d'ion. Les différentes parties de cette section décrivent le fonctionnement de la source d'ions ainsi que les fonctions principales des divers

[1] Ces techniques de multi coïncidence prennent racine dans un savoir-faire développé au sein de l'équipe "ions multichargés" notamment pour les besoins de l'étude des captures multiples d'électrons dans des collisions ions multichargés/cibles gazeuses.

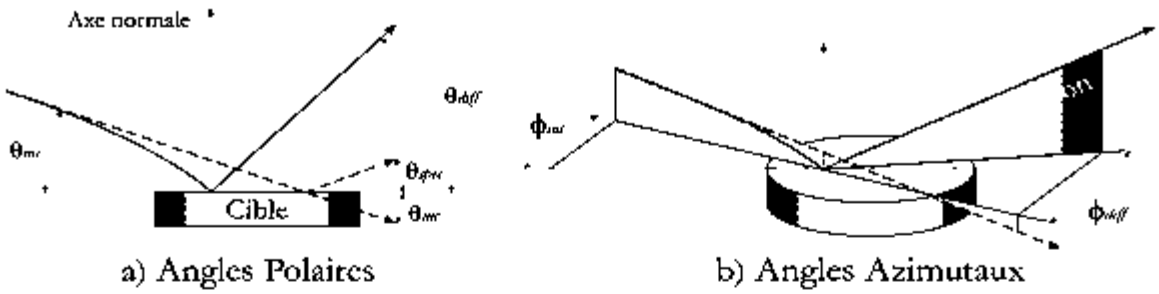

FIG. 3.1 – *Représentation schématique des trajectoires des projectiles et définition des angles caractéristiques de ces trajectoires.*
a) Définition des angles polaires : θ_{inc} représente l'angle d'incidence à l'infini, on l'appelle aussi angle macroscopique par opposition à l'angle microscopique qui défini l'angle réel d'incidence sur la surface, celui-ci peut être différent du fait de l'attraction par la charge image (trajectoire courbe sur la figure) pour les projectiles chargés (Sec. 2.3), θ_{diff} représente l'angle de diffusion à l'infini, la zone grisée illustre l'élargissement angulaire du faisceau diffusé induit par l'interaction avec la surface, θ_{spec} représente l'angle de réflexion spéculaire $\theta_{spec} = \theta_{inc}$.
b) Définition des angles azimutaux : ϕ_{inc} représente l'angle formé par le plan contenant la trajectoire incidente et la normale à la surface (plan d'incidence) avec un plan contenant un axe cristallographique principale de la surface (Annexe IV) et la normale à la surface. ϕ_{diff} caractérise l'angle formé par le plan d'incidence avec le plan contenant la trajectoire diffusée et la normale à la surface (plan de diffusion).

éléments électrostatiques et mécaniques qui composent la ligne. De plus amples informations pourront être trouvées dans la thèse de J.P. Atanas [28].

Il faut souligner que l'ensemble de la ligne est piloté via une interface ergonomique développée en C^{++} sous Windows$^{(tm)}$ par différentes cartes enfichables et autres périphériques au standard PC[2]. Cette interface utilisateur propose à travers différentes fenêtres et menus contextuels, une gestion graphique du pilotage de la ligne. Rapidement, cela signifie que l'ensemble des dispositifs mécaniques mobiles de mise en forme et de diagnostique est actionné par l'intermédiaire de moteurs pas à pas, le retour d'information étant assuré par différents capteurs de position et autres oscilloscopes numériques. Les valeurs des tensions appliquées sur la source, sur les lentilles électrostatiques et sur les déviateurs sont également contrôlées informatiquement. Les avantages offerts par cette gestion sont nombreux, on peut notamment citer la sauvegarde des différents paramètres électrostatiques optimaux pour la production d'un type de faisceau.

3.2.1 La source d'ions ECR

En 1996, Le LCAM s'est doté d'une source d'ions ECR (Electron Cyclotron Resonance) de Pantechnik[3]. Cette source est depuis en opération dans l'équipe "Ions Multichargés". Cette source de type Nanogan, un modèle très compact qui dérive du modèle Minimafios développé par Geller et Jacquot [29][30], utilise un champ hyperfréquence (HF) de 10 GHz pour chauffer les électrons qui ionisent par collisions successives les atomes d'un gaz présent dans la source. Les ions formés sont confinés par la configuration magnétique créée par des aimants permanents et peuvent subir plusieurs impacts. Le principe de fonctionnement utilise la résonance entre la fréquence de rotation des électrons dans cette induction et le champ HF sur la surface

[2]Une carte PCL 727 pilote à travers 12 sorties analogiques l'ensemble des tensions de déviateurs et contrôle à travers 16 entrées-sorties numériques les moteurs pas à pas par l'intermédiaire de relais. Une carte convertisseur analogique DAS8_12 contrôle la position des différents éléments mobiles de la ligne. Une carte jumelle DAS08_16 détermine la valeur du champ magnétique. Un bloc périphérique LeCroy 1451 VSIyN piloté par le port série du PC permet de fixer les configurations de polarisation source et lentilles.

[3]Pantechnik, rue Alfred Kastler, 14000 Caen

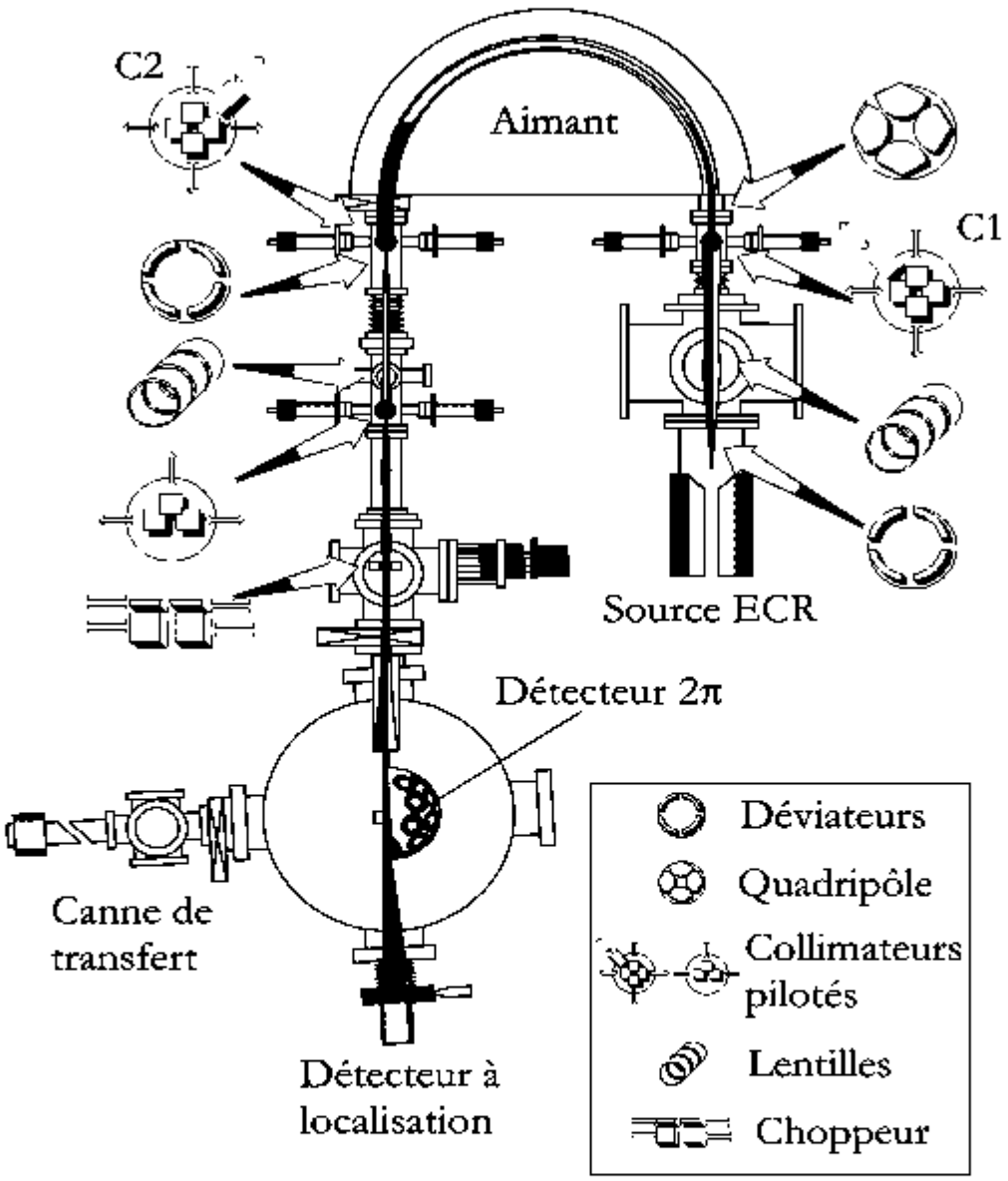

FIG. 3.2 – *La ligne de faisceau, comprend différents éléments permettant la production, la mise en forme, l'analyse et la conduite d'un faisceau d'ions jusqu'à l'enceinte où aura lieu la collision. On aperçoit sur ce schéma l'emplacement de la source d'ions ECR, des différents jeux de lentilles électrostatiques, des collimateurs actionnés par des moteurs pas à pas (symbolisés par des carrés noirs), de certains déviateurs et du dispositif de découpage du faisceau disposé avant l'entrée de l'enceinte de collision. Les modifications récentes (juillet 2000) dues à l'ajout d'une enceinte de préparation (au niveau de la canne de transfert) n'ont pas été reportées.*

de résonance où la relation suivante est vérifiée :

$$\omega_{HF} = \frac{eB}{m} \tag{3.1}$$

Récemment l'émetteur solide d'une puissance de 4 W, initialement fourni avec la source, a été remplacé par un générateur HF[4] et un amplificateur radiofréquence[5]. En ce qui concerne les expériences dont ce mémoire fait l'objet, seuls des ions simplement chargés ont été utilisés comme projectiles. Une puissance de 1 à 6 W est utilisée pour produire ce type d'ions. Les travaux avec des ions multichargés sont cités dans l'annexe V. L'état final d'ionisation d'un ion donné est fixé par le temps de résidence dans le plasma. Pour augmenter cette durée de confinement on introduit un gaz support plus léger dans le but de refroidir, par collision, les ions que l'on cherche à créer. Plusieurs paramètres peuvent être ajustés pour optimiser la production d'un ion donné : la puissance HF, la pression de gaz support, la pression du gaz cible, la tension d'extraction,... La source ECR produit typiquement quelques μA de proton. Tandis que pour l'oxygène un état d'ionisation $7\cdot$ a été atteint avec des intensités de l'ordre du nA en sortie de source.

3.2.2 Extraction des ions et conduite du faisceau

L'extraction et la focalisation en sortie de source (c'est à dire sur la première partie de la figure 3.2) sont assurées par une optique électrostatique composée d'un jeu d'électrodes concentriques portées à des potentiels différents. Après avoir été une première fois collimaté, le faisceau d'ions est analysé en masse m, en charge q et en énergie. Cette analyse est réalisée par un électroaimant à 180^0 permettant de sélectionner les ions suivant le rapport de leur masse sur leur charge (m/q). La trajectoire des ions est courbée sous l'effet du champ magnétique B. Par définition le rayon de courbure R de la trajectoire suivie est :

$$R = \frac{constante \times \sqrt{\frac{mV}{q}}}{B} \tag{3.2}$$

où V représente la tension d'accélération jusqu'à l'aimant. La constante dépend du système d'unités choisi. La source est portée au potentiel positif V_{ECR} (500V$\leq V_{ECR}\leq$10kV). Dans l'hypothèse où le reste de la ligne est à la masse, cette tension fixe l'énergie finale de l'ion $E = qV_{ECR}$ (eV).

Le plasma ayant un déficit en électron, il définit un potentiel supplémentaire inhomogène. Une distribution des tensions d'extractions est alors introduite ce qui entraîne une largeur dans l'énergie des ions extraits. L'équation 3.2 montre qu'une distribution d'énergie du faisceau primaire induit une distribution des rayons de courbure des ions. De plus, des ions très différents mais dont le rapport (m/q) est proche auront des trajectoires proches. Afin d'optimiser le pouvoir de résolution en masse, charge et énergie, de l'aimant, deux blocs de collimation (C1 et C2) sont placés en entrée et en sortie de l'électroaimant sur les plans focaux limitant ainsi mécaniquement la divergence des trajectoires sélectionnées. Derrière chaque bloc de collimation se trouve une cage de Faraday rétractable et motorisée permettant un diagnostique rapide de l'intensité du faisceau.

Après sélection, le faisceau est conduit dans une section droite jusqu'à l'enceinte expérimentale par d'autres jeux de lentilles et de déviateurs, cette deuxième section droite est destinée à produire un faisceau peu divergent et suffisamment collimaté pour permettre un découpage temporel rapide du faisceau, indispensable aux mesures de temps de vol.

3.2.3 Système de découpage rapide et chambre de neutralisation

Avant d'entrer dans l'enceinte, le faisceau passe au travers d'un pulseur. Celui-ci, dont l'étude et la mise en place ont fait l'objet de mon stage de DEA a pour fonction de donner la structure temporelle

[4] 8683D Signal Generator 2,3 - 13 GHz Hewlett Packard
[5] 39,4 dB CPI Varian 8 - 12,4 GHz (40Watts)

au faisceau. Le principe revient à balayer rapidement un faisceau convenablement collimaté (de faible extension latérale et peu divergent) devant un petit orifice. Le temps de passage devant cet orifice définit la résolution temporelle du paquet d'ions.

Mécaniquement le pulseur se compose d'une fente d'entrée qui sélectionne la dimension du faisceau et de deux plaques parallèles que l'on peut amener avec grande précision[6] aussi proche que l'on veut et entre lesquelles passe le faisceau. En appliquant un potentiel alternatif rectangulaire sur ces plaques, le faisceau est rapidement balayé devant le diaphragme d'injection d'une centaine de microns placé en bout de ligne. Le résultat immédiat est une découpe en paquets temporels du faisceau d'ions d'autant plus étroit que le champ appliqué est fort. On comprend dès lors l'intérêt d'avoir motorisé le déplacement des plaques car en réduisant au maximum l'espacement de ces plaques on peut créer un fort champ avec de très faibles tensions (typiquement inférieures à 10 V) en s'affranchissant des problèmes de parasite liés à la commutation rapide de plus hautes tensions[7]. La résolution temporelle obtenue par ce système est excellente, et l'on obtient régulièrement une largeur de faisceau inférieure à ΔT=1 ns pour des faisceaux de H^+ de 1keV et de l'ordre de ΔT ~3-4 ns pour des faisceaux de Ne^+ de 3keV (Annexe II).

La notion de paquet d'ions est trompeuse puisque typiquement les fréquences de pulsation utilisées sont de l'ordre de 10 MHz et le temps de passage devant l'orifice de l'ordre de la nanoseconde. Aussi la probabilité d'avoir deux ions dans une même fenêtre temporelle est très faible pour les faisceaux de quelques centaines de coups.

Le faisceau étant pulsé, il passe par une chambre dans laquelle on peut introduire un gaz "échangeur" d'électrons. Les collisions avec ce gaz auront pour effet de neutraliser partiellement le faisceau[8]. Le reste du faisceau non neutralisé est alors simplement défléchi. La neutralisation avec le gaz cible induit une divergence angulaire qui peut introduire une largeur supplémentaire sur la résolution en énergie du faisceau pulsé de particules neutres.

3.2.4 Chambre UHV et systèmes de pompage

Un des paramètres cruciaux lors d'expériences sur des surfaces à l'échelle atomique concerne la pureté chimique de ces surfaces. Cette condition, extrêmement sensible à la pression de gaz résiduel, nécessite de travailler dans des conditions d'ultra vide (UHV Ultra High Vacuum ~ 10^{-10} mb). Un calcul simple permet de se convaincre qu'à une pression de l'ordre de 10^{-6} mb et à température ambiante, le flux de particules incidentes du gaz résiduel représente 10^{15} particules.cm^{-2}.s^{-1}, ainsi une surface dont la concentration superficielle représente 10^{15} atomes par cm^2, se trouve recouverte en quelques secondes [31]. La nécessité de maintenir la cible propre pendant toute la durée de l'expérience (typiquement de quelques heures à une journée) nous a imposé l'établissement de plusieurs étages de pompage sur l'ensemble de la ligne[9]. Ce pompage différentiel depuis la source d'ions (10^{-6} mb) jusqu'à l'enceinte de collision ($< 10^{-10}$ mb) permet de maintenir l'échantillon propre, c'est à dire au dessous d'un niveau de contamination acceptable pendant la durée typique des mesures. La pureté chimique de la surface est d'autant plus facile à obtenir que la surface principalement utilisée pour les travaux exposés dans ce mémoire, une surface mono cristalline de LiF (100), est connue pour sa faible réactivité.

[6] Précision obtenue grâce au contrôle par moteurs pas à pas permettant un déplacement par pas de 20 μm.

[7] Le bruit créé par un dipôle oscillant augmente comme le carré de la tension.

[8] Le gaz échangeur est choisi en fonction de la facilité avec laquelle la neutralisation résonnante pourra s'effectuer avec le projectile ionique.

[9] Le premier bloc (première section droite et aimant) est pompé par une pompe à diffusion Alcatel de 400l/s (10^{-7} mb). La pression dans la source d'ions est contrôlée par une pompe turbo moléculaire Leybold assurant une pression de 10^{-6} mb en fonctionnement. Le deuxième bloc (deuxième section droite jusqu'au chopper) est pompé par une pompe turbo moléculaire Alcatel de 60l/s assurant un vide de 10^{-7} mb, le pompage du bloc comprenant le pulseur et la chambre de neutralisation (10^{-8} mb) est assuré par une pompe turbo moléculaire "Turbovac 151" de Leybold de 150l/s , enfin l'enceinte de collision est principalement vidée par une pompe turbo moléculaire Leybold d'un débit de 1000l/s. Le pompage de l'enceinte est complété par un sublimateur de titane, qui permet d'améliorer la qualité du vide en piégeant les espèces réactives.

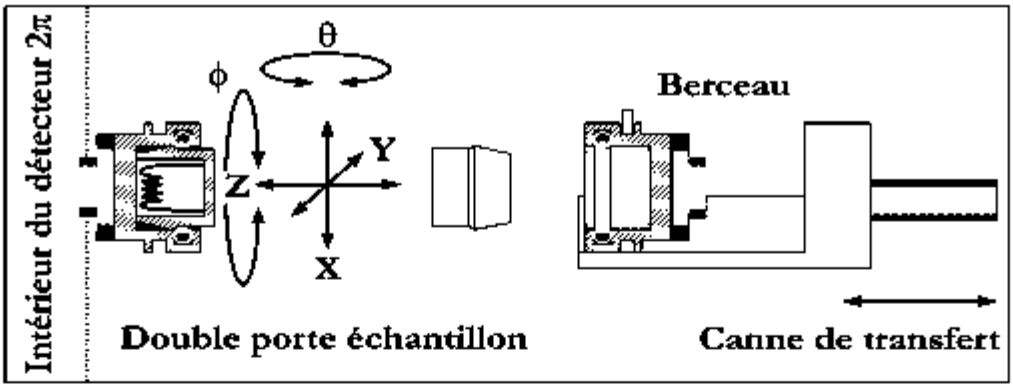

FIG. 3.3 – *Porte échantillon et système de transfert.*

3.2.5 Porte échantillon et système de transfert

L'échantillon est placé dans l'enceinte à l'aide d'un manipulateur à trois degrés de liberté (X, Y, Z). Ce manipulateur est prolongé d'un dispositif porte échantillon (Fig. 3.3). Ce système de support se compose de deux doigts disposés en opposition l'un de l'autre (à l'image d'un T retourné) et sur lesquels peuvent être fixées les cibles. Les doigts peuvent être animés de d'une rotation coaxiale fixant l'azimutal sur la cible ϕ et d'une rotation d'ensemble permettant de fixer l'angle d'incidence polaire θ. Chaque doigt est composé d'un creuset en céramique contenant un filament de chauffage en tungstène dont la température est contrôlée par un thermocouple[10].

La mise en place des échantillons sur le manipulateur situé dans l'enceinte se fait par l'intermédiaire d'une chambre à vide annexe, destinée à l'introduction de l'échantillon. Cette chambre, pompée par une petite pompe turbo moléculaire[11], est isolée de l'enceinte de collision par une vanne tiroir. Elle contient un carrousel pouvant porter jusqu'à six échantillons. Une canne de transfert peut alors grâce à un berceau contenant une fourche prendre une cible sur ce carrousel pour aller le placer sur le manipulateur (Fig. 3.3). L'intérêt du dispositif réside dans la possibilité de remplacer une cible sur le manipulateur sans avoir à "casser" le vide.

3.3 Dispositif de détection

Le faisceau d'ions après avoir subi ces différentes phases de sélections et de collimation est pulsé (et éventuellement neutralisé) avant d'être introduit dans l'enceinte de collision. Les projectiles entrent alors en collision sous incidence rasante avec une cible placée sur le manipulateur porte échantillon. Les différentes particules créées lors de cette interaction ainsi que les projectiles diffusés sont recueillis par un dispositif de détection très complet disposé dans l'enceinte expérimentale (Fig. 3.5). Ce dispositif comprend un détecteur à localisation destiné à recevoir les particules incidentes et diffusés et un détecteur hémisphérique dont le rôle est de collecter les particules secondaires émises. Ces deux dispositifs sont composés d'un grand nombre d'unités de détection à base de galettes de microcanaux (MCP Micro Channel Plate).

3.3.1 Principe de fonctionnement des MCP

Les galettes de microcanaux sont constituées de millions de fins capillaires long d'environ 1 mm et d'un diamètre de 5 à 40 μm. Ces microtubes sont collés ensemble afin de former une galette circulaire d'un diamètre généralement compris entre 30 et 50 mm. Le principe de fonctionnement individuel de

[10] Type C tungstène rhénium couvrant la gamme de travail 30^0C - 2000^0C

[11] Pompe turbo moléculaire Leybold de 60l/s.

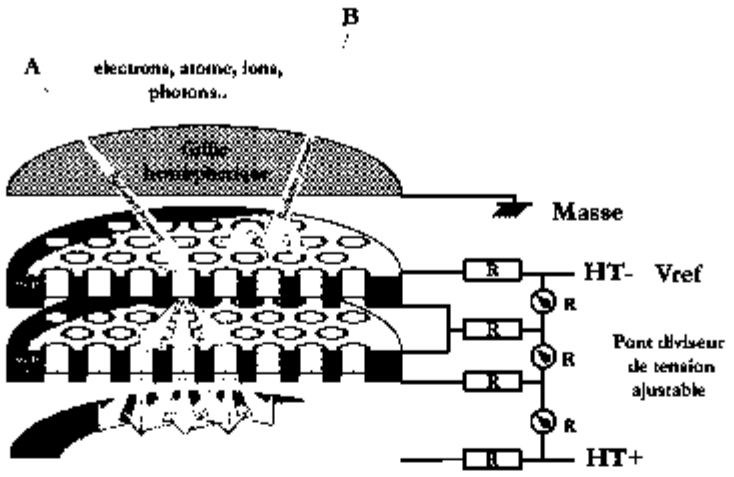

FIG. 3.4 – *Schéma de fonctionnement d'un détecteur à base de galettes de microcanaux. La polarisation des détecteurs est assurée par des ponts diviseurs situés à l'extérieur de l'enceinte.*

chacun de ces canaux est très proche de celui des photomultiplicateurs, leurs faces internes sont couvertes d'un matériau qui émet de nombreux électrons lorsqu'il est touché par un rayonnement suffisamment énergétique. Une différence de potentiel est appliquée aux bords de la galette ; la face du dessus joue le rôle de la *cathode*, la face du dessous, porté à un potentiel positif de l'ordre de 1000V par rapport à la cathode, en est l'*anode*. Les électrons sont ainsi accélérés vers l'anode positivement chargée. Durant leur voyage, ils viennent à leur tour heurter les bords du capillaire et émettent alors d'autres électrons secondaires. Le résultat de cette cascade est une douche d'électrons qui sort de la galette. Le gain d'un tel amplificateur d'électrons peut atteindre dans les meilleurs conditions 10^4. Pour augmenter le gain, deux galettes sont placées l'une sur l'autre (dans une configuration dite en chevron). Dans cette configuration, la douche d'électrons qui sort de la première galette vient nourrir la seconde (Fig. 3.4), le gain cumulé est alors de 10^6-10^7. En sortie de la deuxième galette, la douche d'électrons tombe sur une simple plaque métallique : le *collecteur* de charge. La charge totale collectée sur cette plaque[12] est alors suffisante pour produire des impulsions de 5 à 10 mV pendant 1 nanoseconde lorsque celle-ci est drainée à travers un câble de 50 Ohms. Cette impulsion une fois amplifiée entre dans un discriminateur qui produit le signal de détection de la particule si l'impulsion associée dépasse un certain seuil. Cet assemblage de base est utilisé en grand nombre dans un dispositif original : *le détecteur* 2π.

Un simple diviseur de tension placé en dehors de l'enceinte expérimentale permet de régler pour chaque détecteur, et de façon indépendante, la tension appliquée sur chacune des faces des galettes ainsi que la tension de polarisation du détecteur. Avant chaque expérience, les diviseurs de tension sont ajustés de façon à produire une distribution d'amplitude de charge aussi étroite que possible.

L'efficacité de détection est évidemment un des paramètres fondamentaux de performance des MCP. La radiation incidente qui frappe soit l'entrée de la première galette dans un canal (radiation A sur la figure 3.4), soit la surface inter-canal (radiation B sur la figure 3.4) déclenche l'émission d'électrons secondaires. Dans le premier cas une avalanche se produit dans le canal ce qui conduit à la détection de la radiation, dans le deuxième cas la collision sur la zone inter-canal ne déclenche pas l'avalanche. Cette surface inter-canal constitue donc une "zone avengle". Ainsi l'efficacité de détection d'une galette est généralement limitée par le rapport de la surface des orifices des canaux à la surface totale de la galette (OAR Open Area Ratio). Cette efficacité géométrique est limité entre 60% et 70% pour des raisons d'intégrité mécanique.

Cependant il a été démontré que l'application d'un champ électrique perpendiculairement à la surface

[12]La collection de la charge peut se faire de manière différente offrant une possibilité d'imagerie à deux dimensions comme nous le verrons pour le deuxième dispositif de détection qui complète le multi-détecteur : *le détecteur sensible en position* (PSD = Position Sensitive Detector)

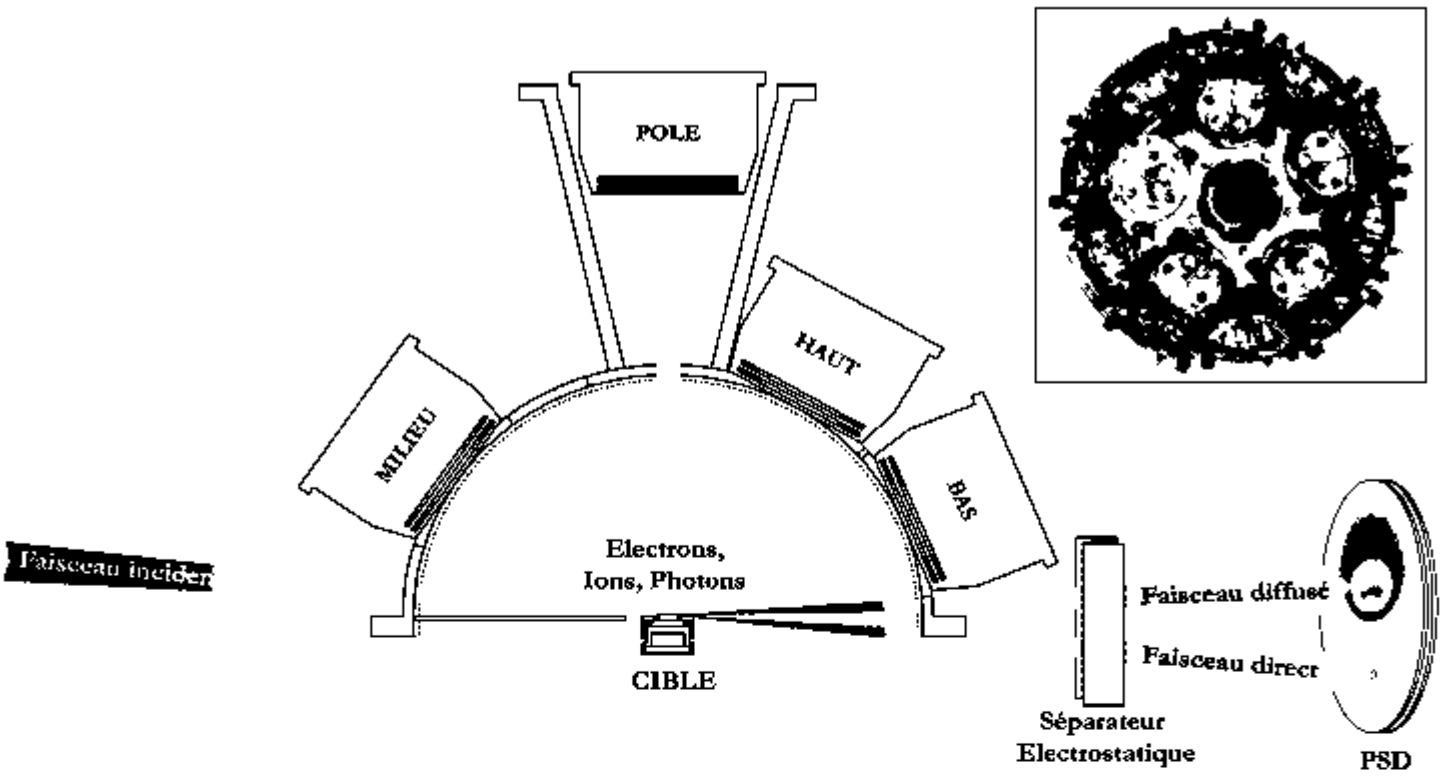

FIG. 3.5 – *Schéma de l'appareil de détection. Les ions frappent la surface sous incidence rasante (Faisceau incident pulsé) et sont diffusés (Faisceau diffusé) sur le PSD, une partie de ceux ci n'interagissent pas avec la cible (Faisceau direct) mais viennent également heurter le PSD. Les particules secondaires sont reçues sur les 16 éléments du détecteur 2π. En encart : photographie du dessus du détecteur 2π montrant la répartition azimutale des détecteurs. Sur cette photographie, l'emplacement du détecteur polaire est laissé vacant.*

d'entrée de la première galette augmente sensiblement l'efficacité de détection. Ce champ de rétention a pour effet de "récupérer" certains des électrons secondaires qui auraient été émis depuis la zone aveugle vers un endroit d'où ils pourront initier une avalanche (un canal adjacent). Dans ces conditions de nombreux auteurs [32][33][34][35] ont montré que l'efficacité des galettes pouvait atteindre 87%[13]. A cause de ce champ de rétention, les électrons peuvent revenir à une distance significative du point d'impact initial, aussi l'augmentation de l'efficacité de détection se fait au détriment de la résolution spatiale sur le point d'impact de la particule. Pour cette raison, cette technique n'est appliquée qu'aux détecteurs pour lesquels on ne cherche pas à exploiter la résolution spatiale.

Les galettes de microcanaux, présentent de bonnes efficacités de détection aux particules chargées telles les électrons et les ions si celles-ci sont convenablement accélérées avant l'impact sur la première galette[14]. Les tensions typiques de polarisation de la face d'entrée des galettes des détecteurs d'électrons, sont de l'ordre de 500V, ce qui assure non seulement une efficacité de détection indépendante de l'énergie initiale des électrons mais aussi une efficacité optimale puisqu'il à été montré que celle-ci est maximale autour de 200-500eV [36][37]. Mais les galettes peuvent être sensibles à d'autres formes de radiations. En fait, elles peuvent détecter tout projectile pouvant éjecter un électron du matériau composant la galette, telles que les particules fortement ionisantes que sont les particules α (Annexe III), où même des photons pourvu que leur énergie soit supérieure à une dizaine d'eV (ultraviolet, rayon X doux..).

[13] voir 100% dans le cas d'ions multichargés.

[14] Changer la polarité des détecteurs offre la possibilité de détecter des électrons ou des ions. Comme nous le verrons par la suite, les détecteurs ont été polarisés de façon à détecter les électrons pour toutes les expériences décrites dans ce mémoire.

3.3.2 Détecteur 2π ("le compteur")

Le détecteur 2π se compose de 16 détecteurs "simples", disposés sur un hémisphère entourant l'échantillon. Quinze de ces détecteurs sont placés à 60 mm de l'échantillon suivant trois rangées de 5 détecteurs chacune (notées BAS, MILIEU et HAUT sur la figure 3.5). Un détecteur additionnel (POLE sur la figure 3.5) se trouve au sommet de l'hémisphère, à une distance de 105mm. Ce dernier pourra être retiré dans le futur, dans le cas d'une injection du faisceau en incidence normale. La couverture globale du multi-détecteur permet une collecte maximale des particules émises dans les 2π stéradians, situés au-dessus de la surface échantillon. L'efficacité angulaire de ce dispositif est plus amplement détaillée dans l'annexe III. Une grille hémisphérique mise à la masse et placée devant l'ensemble des détecteurs permet de définir une région libre de champ électrique. De cette façon, les électrons émis lors de l'impact d'un ion sur la surface peuvent voler librement vers les détecteurs où ils seront finalement post-accélérés avant de frapper la première galette. Les impulsions correspondant à la détection des électrons sont alors digitalisées par un TDC (Time to Digital Converter) où elles seront enregistrées simultanément et indépendamment (Sec. 3.4).

3.3.3 Détecteur sensible en position ("l'imageur")

Le LCAM en général et plus particulièrement le groupe des ions multichargés possède une longue tradition en matière de conception et d'utilisation de détecteur sensible en position. Fort de cette expérience, notre dispositif intègre un détecteur permettant la localisation du point d'impact d'une particule diffusée. Cette possibilité d'imagerie à deux dimensions est offerte par une technique de division de charge. Pour cela le collecteur de charges est recouvert d'une surface résistive de forme rectangulaire[15]. Le nuage électronique en provenance de la sortie de la deuxième galette reçu sur cette anode résistive migre vers les bords. La position d'impact du projectile sur le détecteur est obtenue en utilisant les fractions de charge collectées aux quatre coins de cette anode. Si q_1, q_2, q_3 et q_4 représentent les charges collectées aux coins de l'anode dans le sens trigonométrique (Fig. 3.6), alors une des coordonnées est donnée par le rapport $(q_2 + q_3) / (q_1 + q_2 + q_3 + q_4)$ et l'autre par $(q_1 + q_2) / (q_1 + q_2 + q_3 + q_4)$. La résolution du point d'impact permet d'obtenir le profil de diffusion des particules diffusées[16].

On peut voir sur la figure 3.5 que le faisceau diffusé (le faisceau direct également) passe entre deux plaques sur lesquelles on peut appliquer une tension. Le champ perpendiculaire ainsi créé permet de séparer les différents états de charge compris dans le faisceau diffusé. Il est alors possible d'obtenir des images des profils de diffusion angulaire des ions en fonction de l'angle polaire de diffusion. L'angle de diffusion azimutale étant alors perdu au profit de la séparation en charge.

3.3.4 Grandeurs mesurables

On voit aussi sur la figure 3.5 que l'arrangement géométrique du système permet qu'une partie du faisceau direct vienne heurter le détecteur sensible en position. Pour ce faire, on avance la cible lentement dans le faisceau en ne l'interceptant que partiellement avec le bord de l'échantillon. Deux avantages peuvent être tirés de cette géométrie de collision [3][4]. Tout d'abord en laissant passer une partie du faisceau incident on obtient directement une mesure de l'angle de diffusion par comparaison des positions d'impact du faisceau direct et du faisceau diffusé sur le PSD. De plus, comme la distance pour atteindre le PSD est équivalente pour les deux faisceaux, la différence du temps de vol entre une particule du faisceau direct et une particule du faisceau diffusé permet de déduire simplement la perte d'énergie du projectile diffusé après l'interaction avec la surface[17].

[15] Quantar Technology

[16] Résolution type d'environ 0.1 mm.

[17] La référence temporelle commune est fixée par le pulseur rapide.

Si le séparateur électrostatique (Fig. 3.5) n'est pas engagé, on peut déterminer les angles de diffusion θ_{diff} et ϕ_{diff} du projectile réfléchi. En revanche s'il est engagé et polarisé, les particules neutres ne sont pas déviées alors que les particules chargées le sont en fonction de leur état de charge. Pour pouvoir discerner facilement plusieurs états de charge, une fente du 1mm d'ouverture est placée devant ce déflecteur. On obtient alors sur le détecteur sensible en position autant d'images de cette fente que d'états de charge contenus dans le faisceau diffusé. En restreignant l'analyse à des zones du PSD contenant chacune de ces images, on se donne la possibilité d'identifier aisément l'état de charge dans les données expérimentales.

La collecte des électrons émis dans le demi-espace situé au-dessus de la surface de l'échantillon est réalisée par le détecteur 2π. Avec ce détecteur, il est ainsi possible d'obtenir la distribution angulaire grossière de l'émission électronique, de mesurer le nombre d'électrons et d'en déterminer l'énergie par une méthode de temps de vol.

3.4 Electronique d'acquisition et traitements des données

3.4.1 Système d'acquisition

Le rôle de l'électronique est d'acquérir, en conservant toutes les corrélations, les différents temps d'arrivée des nombreuses particules émises lors d'un évènement (Fig. 3.6). Un évènement est défini par la collision du projectile avec la surface suivi de la détection de n impact(s) sur le détecteur 2π. Un évènement est validé par la détection du projectile diffusé. Pour le détecteur 2π, les impulsions de sortie des 16 détecteurs d'électrons sont envoyées en parallèle dans les 16 voies d'une carte contenant 16 amplificateurs et discriminateurs rapides à seuil[18]. Dans notre dispositif, afin d'optimiser l'efficacité de détection des particules, ce seuil a été fixé relativement bas ($\leq$3mV). L'inconvénient qui en résulte est lié aux déclenchements accidentels induisant un bruit sur chaque détecteur. Ce bruit varie de quelques coups à une cinquantaine de coups par seconde, ce qui reste toutefois acceptable dans des expériences de multicoïncidences. Les temps d'arrivée associés aux seize unités du détecteur 2π sont ensuite envoyés simultanément sur 16 voies d'un convertisseur temps-numérique multi-voies/ multi-stop (TDC)[19] et vers un compteur[20] qui fournit le taux de comptage "hard" (le taux de comptage "soft" étant donné par les coups reçus et traités par le TDC).

Pour le détecteur à localisation (PSD), le signal d'arrivée de la particule diffusée n'est pas pris sur le collecteur puisque sa surface résistive sert à déterminer de la position d'impact. Cette "prise de temps" est obtenue à partir du signal de drain prélevé sur la sortie découplée de la deuxième galette et acheminé jusqu'à un discriminateur à fraction constante DGM0[21]. Le temps d'arrivée de la particule est enregistré sur une des voies du TDC. Ce signal déclenche aussi le début d'intégration par un convertisseur numérique[22] (ouverture de portes d'intégration de 200ns) des charges provenant des quatre coins de l'anode résistive .

Le TDC opère en mode "common-stop" c'est à dire que les coups sur chaque voie sont enregistrés en continu, le stop commun à ces voies est fixé par le temps d'arrivée convenablement retardé de la particule diffusée (20 μs). C'est donc l'arrivée d'un ion diffusé sur le détecteur sensible en position qui fournit provisoirement le signal de référence temporelle nécessaire à l'enregistrement d'un événement[23].

L'acquisition de ces données est réalisée par deux ordinateurs connectés par une liaison Ethernet dédiée. La gestion de l'acquisition, le pré-traitement, la visualisation et le stockage des données sur bandes DAT (Digital Audio Tape) sont assurés par une station de travail UNIX. La prise en charge des différents

[18] DS16 IPNO Institut de Physique Nucléaire d'Orsay IN2P3, Orsay Cedex F 91405

[19] Le TDC3377 LeCroy 32 voies a une résolution de 0.5 ns, il permet de traiter 16 coups par voie pendant 32 ms.

[20] CAEN V560E

[21] DGM0 IPNO Institut de Physique Nucléaire d'Orsay IN2P3, Orsay Cedex F 91405

[22] QDC 7176 PHILLIPS (QDC =Q to Digital Converter)

[23] Le signal des impulsions du pulseur est lui aussi enregistré par le TDC et c'est finalement par rapport à ce signal que seront recalés tous les temps d'arrivée des particules.

convertisseurs (TDC, QDC, et Compteur) est gérée par une unité VME[24] dont le rôle est de préparer les paquets de données qui seront ensuite envoyés à la station.

3.4.2 Logiciels d'analyse des données

Il existe deux types de logiciel d'analyse :

(i) L'un sommaire, tourne en ligne sur la station hôte et se contente de générer certains histogrammes de base nécessaires au contrôle. Ce logiciel fait partie de l'ensemble du système d'acquisition OASIS[25]. Cette suite de logiciels gère la communication entre les ordinateurs, la visualisation et la sauvegarde des données brutes.

(ii) L'autre développé par nos soins, permet une analyse détaillée des données. S'inspirant de la présentation du logiciel OASIS, nous avons développé en C^{++} notre propre logiciel de traitement fonctionnant sur compatible PC tournant sous Windows$^{(tm)}$. Ce logiciel est maintenant très abouti et permet à partir des fichiers de données brutes transférés sur disque dur ou sur disque compact de "rejouer" à volonté l'expérience. On peut également imposer pour la relecture des évènements de nouvelles contraintes à travers la modification de nombreux paramètres d'analyse. La fonction la plus importante du programme est celle associée au filtrage des données et à la création des histogrammes et autres spectres à deux dimensions permettant une visualisation et une analyse immédiate des corrélations existant entre plusieurs grandeurs.

Les paramètres physiques essentiels sur lesquels on souhaite sélectionner et visualiser les données sont principalement associés à la perte d'énergie, l'angle de diffusion, et l'état de charge des particules diffusées ainsi qu'au nombre d'électrons secondaires détectés et à leur énergie moyenne. Les conditions sur ces paramètres peuvent être imposées individuellement ou en corrélation à travers des filtres utilisateurs, chaque filtre permet de répondre au travers du remplissage de différents histogrammes à des questions diverses telles :

Quelle est l'énergie et la répartition spatiale des électrons émis lors de l'interaction d'une particule simplement chargée avec la surface ? Quelles corrélations existe t'il entre l'angle de diffusion polaire et le nombre moyen d'électrons émis ? Quelle est l'énergie perdue par la particule ? Existe t'il une variation de l'énergie moyenne des électrons en fonction de la perte d'énergie de l'ion ?... Les possibilités de corrélation sont pratiquement infinies, la seule limite réside dans la représentativité de l'ensemble statistique d'évènements, celui-ci diminuant à chaque nouvelle contrainte imposée.

3.5 Efficacités de détection : calibration

Nous avons vu dans la section 3.3 qu'afin de collecter un maximum de particules secondaires (typiquement des électrons) le détecteur 2π dispose d'un grand nombre d'unités de détection. Ces détecteurs permettent en principe d'obtenir la distribution angulaire grossière des particules secondaires émises, sous réserve de posséder une certaine homogénéité dans l'efficacité de détection de l'ensemble des détecteurs. En effet, la pratique montre que l'efficacité des galettes est sensible à plusieurs paramètres, tension de polarisation, champs de rétention, etc.. Une calibration de l'efficacité de détection pour l'ensemble des détecteurs s'avère nécessaire pour déterminer quantitativement le nombre et la distribution angulaire des particules secondaires émises lors d'expériences utilisant ce multidétecteur. Dans ce but, nous avons développé une procédure originale de calibration *in situ*, qui utilise la bouffée d'électrons générée par la traversée d'une feuille de Mylar aluminisé par une particule α de 5.4 MeV [38]. Cette calibration est décrite en détail dans l'annexe III, aussi seule une description rapide en est donnée ici.

[24] Carte contrôleur MVME167 équipée d'un processeur 68040.

[25] OASIS Open Acquisition Software, développé par l'IPN Orsay et le laboratoire Saturne au CEA de Saclay

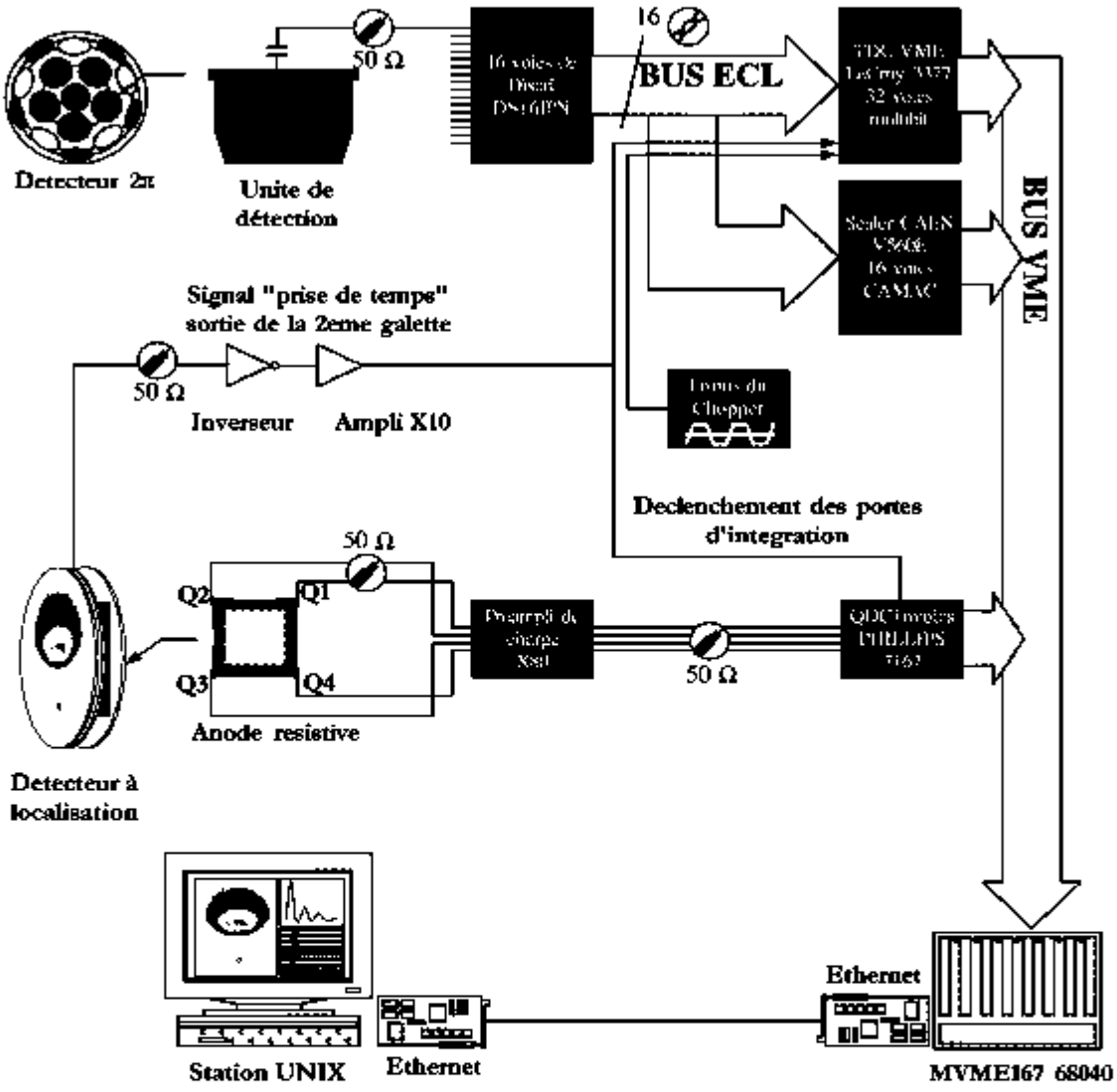

FIG. 3.6 *Electronique d'acquisition : pour le détecteur à localisation (PSD), le temps d'arrivée de la particule diffusée est déterminé à partir du signal de drain de sortie de la deuxième galette. La position d'impact est obtenue par une technique de division de charge utilisant les charges présentes aux quatre coins d'une anode résistive. Les charges sont intégrées pendant la durée d'ouverture d'une porte par un convertisseur numérique de charge (QDC). Le temps d'arrivée de la particule est enregistré sur une des voies du TDC, ce signal déclenche aussi le début d'intégration (ouverture de la porte) des quatre charges. Les signaux des 16 unités du détecteur 2π sont envoyés sur 16 voies du TDC et vers un compteur (Scaler). Le TDC enregistre en continu les coups sur chaque voie, le stop commun à ces voies est fixé par le signal d'arrivée retardé de la particule diffusée. Une unité VME prend en charge les différents convertisseurs et envoie les données à la station hôte qui assure l'acquisition et la visualisation des données brutes.*

Durant la calibration, l'échantillon est remplacé par une source radioactive d'américium 241. Cette source est couverte par une fine feuille de Mylar aluminisé. La configuration géométrique en puits cylindrique (Fig. 11.3 de l'annexe III) impose que la plupart des particules α émises soient absorbées par les murs du cylindre, seule la fraction de ce flux qui est émise colinéairement à l'axe du cylindre peut venir frapper le feuille de Mylar. Cette interaction ayant lieu de façon normale, la distribution angulaire des particules secondaires générées doit révéler une symétrie de révolution autour de cet axe.

De façon classique, les temps de vol des électrons jusqu'aux différents détecteurs sont enregistrés simultanément. La comparaison de ces spectres permet de déterminer l'efficacité relative de chaque détecteur. Ainsi, en exploitant la symétrie spécifique du processus d'émission, nous pouvons déterminer l'efficacité relative des trois rangées de détecteurs. La vérification de l'uniformité de détection intra-rangée, nous à permis d'effectuer la calibration relative des trois rangées de détecteurs. Cette procédure simple dont les résultats sont très reproductibles, peut être réitérer aussi souvent que voulu lorsqu'un changement majeur intervient dans le dispositif de détection, un changement de discriminateur, un étuvage...

3.6 Cible : préparation et analyse

Pour les expériences décrites dans ce mémoire, la cible utilisée est un monocristal de fluorure de lithium LiF[26] d'indices (100). Il est admis, que la plupart des surfaces à faibles indices de Miller sont formées de terrasses de haute densité atomique séparées par des marches de hauteur monoatomique. Cet arrangement marches-terrasses est habituellement ordonné et est extrêmement stable thermiquement jusqu'à des températures élevées.

3.6.1 Préparation

Avant chaque mesure la cible est préparée dans l'enceinte UHV par des cycles de bombardement ionique et de recuit. Un canon à ions[27] permet de décaper la surface de l'échantillon. On utilise un faisceau d'argon de 5keV d'une intensité d'environ 1μA, sous une incidence de l'ordre de 5 degrés, pendant une trentaine de minute[28]. L'argon est utilisé car il est peu réactif et étant relativement lourd il décape mécaniquement la surface. Pour améliorer la planéité, l'autre technique consiste à chauffer très fortement l'échantillon. Sous l'effet de la chaleur les atomes de surface gagnant en mobilité se réarrangent dans une configuration plus stable, qui sera ensuite figée par le refroidissement. Pour les cycles de recuit, la cible est chauffée à 600 degrés.

3.6.2 Analyse rudimentaire

Nous utilisons une méthode simple pour estimer la qualité de l'état de surface. Cette méthode consiste à analyser les profils de diffusion des ions. Avant le décapage, le profil de diffusion est très diffus et présente une queue étendue aux grands angles de diffusion. Cette contribution provient de collisions binaires avec les impuretés de surface. Ces collisions étant plus violentes, elles conduisent à des diffusions plus importantes. Ainsi, la réflectivité de la surface (que l'on définit comme le rapport des intensités avant et après introduction de l'échantillon dans le faisceau) peut être considérée comme un indice de la propreté de la surface. Toutefois, aux angles de diffusion très rasants la réflectivité contient aussi une information sur la qualité topographique de la surface (liée à la présence de marches, aux dimensions et à leur ordonnancement). A une cible mal préparée est généralement associée un mauvais coefficient de réflectivité. Cependant, même

[26] Korth Kristalle GMBH
[27] Vacuum Generator VG Ex 05
[28] L'azimut de la cible peut être régulièrement changé.

pour une cible très propre, on constate la chute du coefficient de réflexion à mesure que l'angle d'incidence sur la surface décroît[29].

3.6.3 Difficultés expérimentales

La difficulté expérimentale liée à l'utilisation de cibles isolantes, réside dans la charge électrique progressivement accumulée sur la surface de la cible lors du bombardement ionique. L'effet combiné de la neutralisation du projectile initialement chargé positivement et d'une éventuelle émission électronique, crée localement une charge de surface positive que ne peut que difficilement s'évacuer sur un isolant. L'effet immédiat se traduit par la répulsion du faisceau par la cible de même polarité, cette déflexion est alors immédiatement visible sur la position du faisceau direct. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour s'affranchir de cet effet de charge, elles consistent à :

(i) projeter sur la surface, grâce à un faisceau, des porteurs de charge appropriés (électrons dans notre cas).

(ii) préparer la surface cible par déposition en couche mince (du nm au μm) du matériau isolant sur un substrat métallique afin d'en réduire la résistance électrique.

(iii) chauffer la cible jusqu'à ce que celle-ci devienne un bon conducteur ionique. La conductibilité est alors assurée par la propagation des lacunes électroniques portés par les paires F_2^- dans notre cas.

Nous utilisons la troisième méthode. La cible est placée sur un doigt chauffant (Sec. 3.2.5), et sa température est maintenue supérieure à 250 degrés. Pour cette température et dans nos conditions d'intensité de faisceau ($\sim$1000 cps/s soit $\sim 10^{-15}$ A), la conductibilité ionique est alors suffisante car nous n'observons pas de déflexion du faisceau chargé.

[29] Pour des angles très rasants, l'extension de la tâche projetée ($\propto \phi / \sin(\theta)$ où ϕ représente le diamètre de l'orifice d'injection) devient plus grande que la dimension de la cible et une partie du faisceau est perdue contre un bord de la cible.

Chapitre 4

Trajectoire d'un projectile atomique sur une surface

La géométrie de collision sous incidence rasante est très sélective vis à vis des processus de surface. Si la surface est suffisamment plane, les projectiles n'ont aucune chance de pénétrer dans le solide. Dans le cas contraire, l'angle de diffusion et la perte d'énergie seront profondément modifiés de sorte que ces évènements, s'ils sont détectés, pourront être aisément rejetés. Cette technique largement développée, par exemple, dans le groupe de H. Winter à Berlin est surtout utilisée pour contrôler la distance minimale d'approche du projectile. La plupart du temps, seule l'information associée au maximum du pic de diffusion est analysée. L'utilisation d'un détecteur sensible en position pour recueillir le faisceau diffusé nous permet d'enregistrer tous les paramètres tels que la perte d'énergie ou l'émission électronique secondaire en fonction des angles de diffusion du projectile. Pour tirer partie de cette information supplémentaire, il est nécessaire de bien comprendre le processus de diffusion des ions et des atomes sur la surface. C'est l'objet de ce chapitre au cours duquel nous allons étudier les paramètres physiques qui gouvernent le processus de diffusion : les potentiels binaires s'exerçant entre les atomes de la cible et le projectile, l'orientation cristallographique de la cible, les défauts topographiques de la surface et le mouvement thermique des atomes de la cible. Le très bon accord entre ces mesures et les simulations nous permet d'envisager avec confiance la modélisation de processus plus complexes.

4.1 Régimes de collision

Pour les énergies de faisceau considérées ici, le mouvement du projectile est bien décrit par la mécanique classique avec la notion très intuitive de trajectoire. La trajectoire suivie par le projectile résulte directement de potentiels répulsifs s'exerçant entre l'atome projectile et la surface cible. Pour une cible isolante la densité électronique est très localisée sur les atomes, le potentiel atome-surface est alors correctement décrit par une somme sur tous les potentiels binaires entre le projectile et chaque atomes de la surface.

Commençons par quelques généralités. Pour visualiser ce potentiel, on définit à chaque énergie initiale du projectile, une surface équipotentielle, qui correspond à l'ensemble des distances minimales d'approche du projectile sur la surface (pour une énergie perpendiculaire $E_\perp$ donnée, le point de rebroussement de la trajectoire se situe sur l'équipotentielle de même énergie). La figure 4.1 présente une coupe suivant un plan normal à la surface de ces surfaces sous forme de courbes d'équipotentiels calculées avec un potentiel binaire de type ZBL[1] pour l'interaction Néon/LiF(100). L'augmentation de la rugosité du potentiel accessible en fonction de l'énergie du projectile est nette, cette augmentation se poursuit jusqu'à ce que la surface d'équipotentiel disparaisse pour laisser place à des sphères d'équipotentiels centrées sur les coeurs atomiques de la surface.

[1] Ziegler, Biersack et Littmark (ZBL)[41], la nature de ce potentiel sera détaillée plus loin.

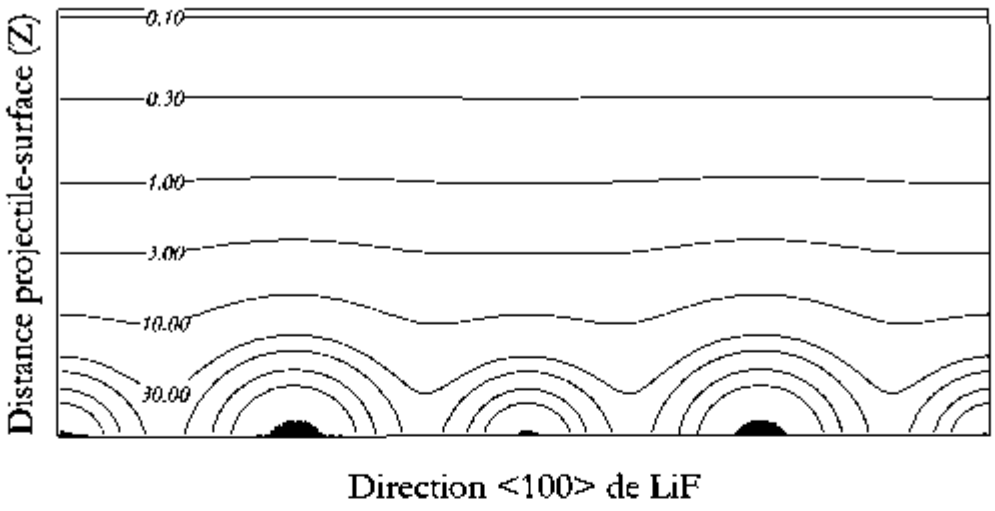

FIG. 4.1 – *Equipotentiels calculées avec un potentiel ZBL pour la diffusion du projectile Ne sur une surface de LiF(100) dans la direction <100>. Les équipotentielles sont définies en eV. La séparation entre deux ions de la surface (Li^+-F^-) vaut 3,8 u.a.. La même échelle de représentation est utilisée pour définir la distance projectile surface.*

En se limitant à une analyse polaire des profils de diffusion, on peut distinguer trois régimes de collision qui dépendent de l'énergie incidente normale du projectile ($E_\perp = E_0 \sin^2(\theta_{inc})$) :

(i) Pour une énergie initiale du projectile très faible ($E_\perp \ll 1$ eV), les projectiles sondent un potentiel moyen peu structuré, car en voyageant loin de la surface ils n'en ressentent que faiblement la rugosité atomique. Ainsi, si la distance du projectile avec la cible reste grande devant la dimension d'une maille, le potentiel résultant converge vers un potentiel plan indépendant de la structure (et de l'orientation) cristallographique de la cible. Avec un potentiel plan, la symétrie avant-arrière par rapport au rebond sur la surface conduit à une réflexion spéculaire c'est à dire que l'angle d'incidence est égal à l'angle de diffusion ($\theta_{diff} = \theta_{inc}$). Les projectiles sont alors diffusés en suivant une trajectoire "idéale" déterminée de manière univoque. Dans ces conditions, l'interaction avec la surface n'induit pas d'élargissement angulaire du faisceau : le profil des particules diffusées devrait être limité par la résolution expérimentale.

(ii) Pour des énergies plus élevées (1 eV $< E_\perp <$ 10 eV), le potentiel de diffusion présente une corrugation évidente et les projectiles peuvent être diffusés suivant des angles très différents de l'angle d'incidence. On obtiendra un profil de diffusion toujours centré sur l'angle de réflexion spéculaire dont la largeur $\Delta\theta_{diff}$ dépendra de la rugosité du potentiel.

(iii) Pour des énergies normales très élevées ($E_\perp >$ 10 eV), la déplétion de potentiel entre les atomes de surface permet aux projectiles de pénétrer sous la surface. Dans la plupart des cas ceux-ci sont perdus (implantés) sauf dans le cas très spécifique de la *canalisation sous la surface* qui ne sera pas évoqué ici faute de temps.

Le premier régime est en fait une vue théorique qui permet de simplifier à l'extrême le potentiel de diffusion en considérant une topographie plane de la surface. On peut utiliser cette simplification si on ne s'intéresse pas aux détails de la trajectoire mais que l'on souhaite connaître approximativement et simplement l'ordre de grandeur des distances minimales d'approche. Ce potentiel effectif est calculé comme une moyenne de toutes les contributions des atomes de la surface dont les positions sont définies par le réseau cristallin. Ce potentiel est dit *planaire* car il ne dépend plus des différentes distances interatomiques R mais uniquement de la distance à la surface Z, il est donc également indépendant de la structure cristallographique de la surface. La symétrie cylindrique du problème sur un cristal de LiF permet par une intégration sur les atomes

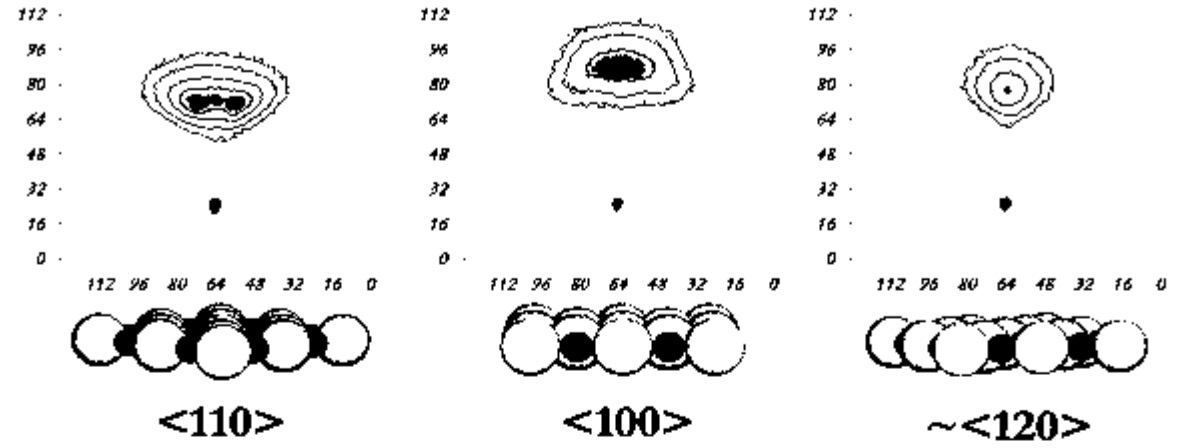

FIG. 4.2 – *Profils de diffusion bruts obtenus sur le détecteur à localisation en fonction de l'orientation azimutale de la cible. Les orientations cristallographiques (structure du premier plan atomique) apparentes des atomes de la cible sont également représentées en dessous des profils de diffusion correspondants. Les grosses sphères symbolisent les atomes de fluor, tandis que les plus petites représentent les atomes de lithium. La petite tache dans chaque image de diffusion est associée au faisceau direct.*
Lorsque la direction d'incidence s'aligne sur un axe cristallographique principale <110> ou <100>, le profil de diffusion adopte une structure composée de plusieurs lobes répondant à l'alignement apparent des atomes de la surface. Pour une direction "aléatoire" <120> le profil de diffusion ne présente pas de structures azimutales.

de la surface[2], d'effectuer le passage d'un potentiel radial à un potentiel planaire. Cette simplification très utile pour obtenir une évaluation analytique des propriétés de la trajectoire moyenne est incompatible avec toute rugosité.

En pratique, les profils de diffusions observés montrent clairement que les distances minimales d'approches ne sont pas négligeables devant la dimension de la maille du réseau.

4.2 Profils de diffusion

La figure 4.2 montre qu'en pratique le profil de diffusion est très sensible à l'orientation cristallographique indiquant clairement que la gamme de distances internucléaires sondées par le projectile s'étend au-dessous de la maille élémentaire. En tournant la cible autour de l'axe normal à la surface (variation azimutale), on voit que la dépendance en φ_{inc} du profil de diffusion reflète directement la forme de la surface accessible et permet une identification aisée de la direction cristallographique (Annexe IV). En particulier, lorsque celle-ci présente une symétrie gauche-droite, le profil de diffusion est symétrique par rapport au plan $\varphi_{diff} = 0$.

Pour une trajectoire suivant une direction à faible indice de Miller (axes cristallographiques principaux <110> et <100>), l'ion perçoit la surface comme un champ creusé de sillons dans lesquels il peut être canalisé. On observe alors un profil caractéristique comprenant plusieurs lobes. On explique cette structure azimutale du profil de diffusion par de simples considérations géométriques. Les réflexions des ions sur les bords des sillons induisent les lobes latéraux, tandis que les réflexions aux creux des sillons ou sur le haut des atomes constituant les bordures de ces sillons induisent une diffusion centrale.

En revanche, dès que la direction ne coïncide plus avec un axe principal du cristal (par exemple $\varphi_{inc} \simeq$<100>$-22{,}5$ deg.), les collisions ont lieu aléatoirement de part et d'autre du plan de la trajectoire. Pour

[2]Les détails du calcul pourront être trouvés dans l'annexe IV.

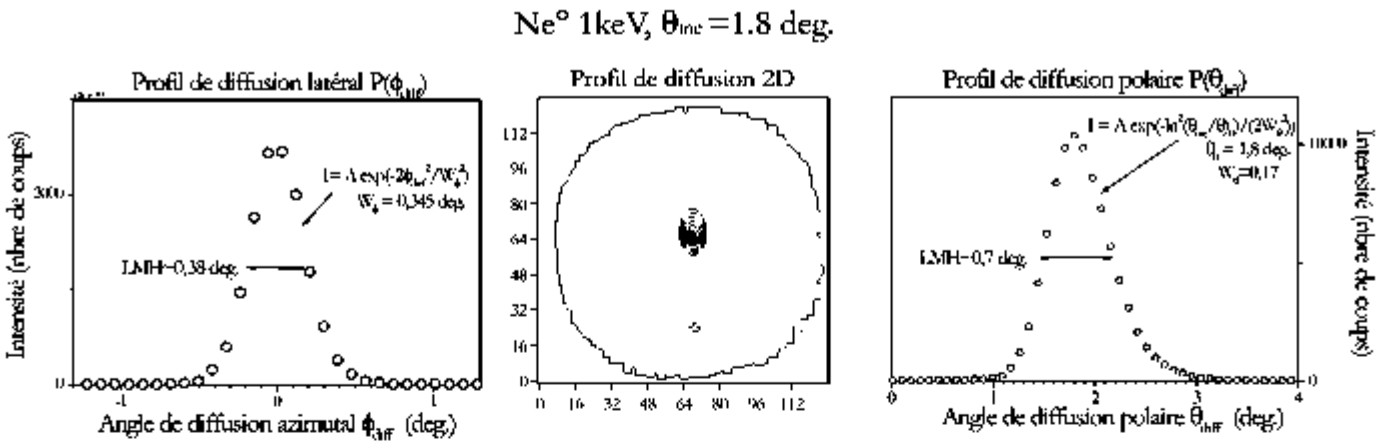

FIG. 4.3 – *Profils de diffusion bruts obtenus sur le détecteur à localisation pour une direction azimutale aléatoire. Les projections azimutales $P(\phi)$ et polaire $P(\theta)$ sont également représentées montrant la symétrie gauche-droite de ce type de profil et la queue de distribution aux plus grands angles. (LMH – Largeur à Mi Hauteur)*

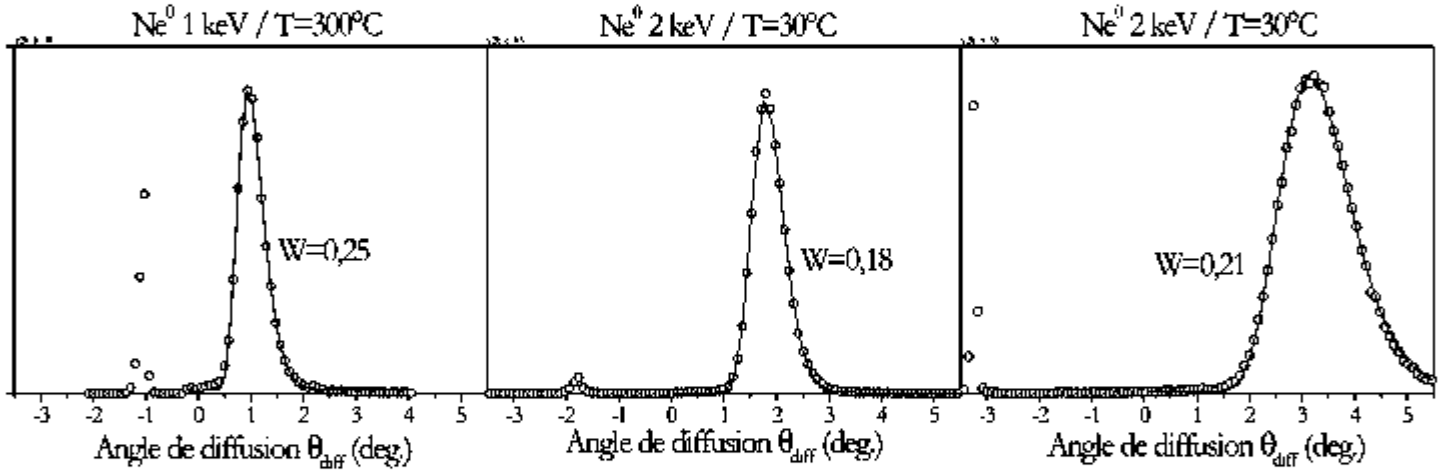

FIG. 4.4 – *Quelles que soient les conditions de collision, le profil de diffusion polaire est correctement représenté par une distribution de type Log_normale.*

ces conditions, la figure 4.3 montre que le profil azimutal en φ_{diff} est bien représenté par une distribution Gaussienne. Cette orientation correspond au cas général d'une direction cristallographique "aléatoire"[3].

Dans le plan $\varphi_{diff} - 0$, le profil de diffusion polaire présente une largeur plus importante, il est centré autour de la direction spéculaire mais avec une nette extension vers les grands angles de diffusion θ_{diff}. La distribution polaire $P(\theta_{diff})$ est très bien représentée par une distribution de type Log_normale[4] dont l'origine est *située dans le plan de la cible* (Fig. 4.4). Plusieurs effets peuvent contribuer à la largeur observée de $P(\theta_{diff})$. La présence de marches ou de défauts de surface, ou plus simplement le mouvement thermique des atomes de la cible. L'asymétrie du profil de diffusion polaire est généralement attribuée à la présence de défauts sur la surface [39], les collisions avec ces défauts, plus violentes, augmentent sensiblement l'angle de diffusion ce qui induit une partie "sur-spéculaire" (queue de distribution) plus importante.

Sans préparation particulière, les profils de diffusion mesurés expérimentalement sont souvent très larges montrant clairement l'influence de l'état de surface. En décapant la cible sous incidence rasante, le profil

[3]La plupart des expériences décrites dans ce manuscrit sont enregistrées le long de ces directions "aléatoires".

[4]$P(\theta_{diff}) = Ae^{-\left(\frac{\ln^2(\theta_{diff}/\theta_{spec})}{2W^2}\right)}$ où W représente la largeur de cette distribution.

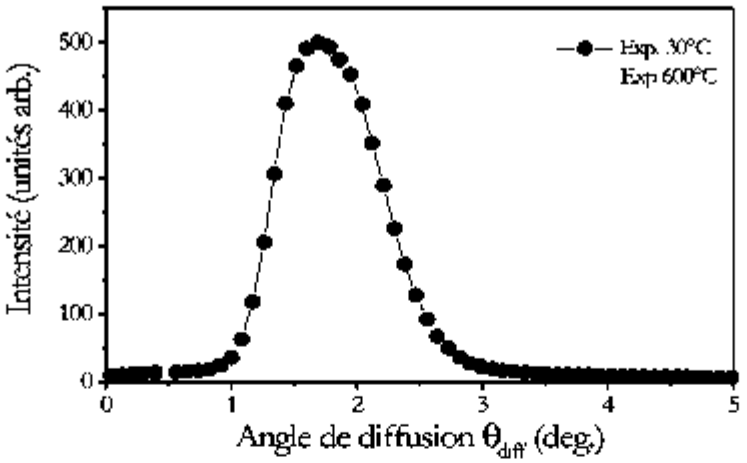

FIG. 4.5 – *Profil de diffusion polaire mesuré pour un faisceau de Ne^0 de 2keV à un incidence de 1,8 degrés sur une cible à température ambiante (disques noirs) et à 600 degrés (cercles).*

converge rapidement vers une forme représentée précédemment dans la figure 4.3. Il est alors impossible de diminuer la largeur par des cycles supplémentaires de nettoyage de la surface (section 3.6). Il semble donc que cette largeur résiduelle ne soit pas due principalement à des défauts. On confirme cette hypothèse en modifiant la température de la cible. La figure 4.5 présente deux profils issus de la diffusion d'un faisceau de Ne^0 de 2 keV sur une surface de LiF pour deux températures différentes. Ces deux profils de diffusion sont centrés sur la valeur de l'angle spéculaire. La largeur des deux profils, fortement influencée par la température de la cible, nous indique clairement une contribution importante du mouvement thermique des atomes.

Contrairement à l'angle de diffusion moyen qui se situe toujours autour de l'angle spéculaire, les simulations montrent que la largeur et la forme du profil de diffusion sont particulièrement sensibles à la nature du potentiel de surface utilisé. Pour un projectile neutre tel qu'un atome de néon, la trajectoire est gouvernée par des potentiels d'interaction essentiellement répulsifs.

4.3 Potentiels répulsifs

L'interaction des charges nucléaires centrées sur le projectile et sur un atome de la surface correspond à une force répulsive qui est fonction de la distance internucléaire R. Cette répulsion interatomique est souvent modélisée par un potentiel coulombien créé par les noyaux progressivement écranté par le nuage électronique :

$$V(R) = \frac{Z_a Z_b}{R} f(R) \tag{4.1}$$

Dans cette définition, Z_a et Z_b sont les charges nucléaires des atomes et $f(R)$ modélise l'effet d'écran des nuages électroniques. Cette fonction "d'écrantage" dépend d'un paramètre réduit $\frac{R}{a_e}$, où a_e est une distance d'écrantage reflétant la dimension de la distribution de charge. De nombreuses définitions de cette constante universelle d'écrantage ont été données, elles font toutes intervenir les charges nucléaires des partenaires de collisions [40].

A très courtes distances interatomiques (forte énergie d'interaction), l'interaction est gouvernée par la répulsion des coeurs nucléaires, les potentiels interatomiques sont alors convenablement décrit par des

Couple	a	b
Ne/F^-	2553.3681	-1.814137
Ne/Li^+	1223.46125	-2.19005

TAB. 4.1 – *Paramètres utilisés dans le calcul du potentiel HF pour le système Ne/LiF. Le potentiel d'interaction entre les deux partenaires Ne et X (Li^+ ou F^-) est défini par $V(R)_{Ne-X} = ae^{-bR}$. Ces paramètres sont donnés en unités atomiques.*

potentiels du type de l'équation 4.1. Un potentiel universel répulsif particulièrement simple à mettre en oeuvre développé par Ziegler, Biersack et Littmark (ZBL)[41] est très souvent utilisé. Il provient d'un ajustement empirique sur de nombreuses paires atomiques. Ce potentiel, initialement développé pour modéliser la pénétration d'un projectile dans un solide, et utilisé par exemple dans le code de calcul TRIM[5], est parfois employé pour une analyse qualitative de la diffusion. Il est lui aussi composé d'un potentiel coulombien que l'on multiplie par une fonction $f(R)$ de la forme :

$$f(R) = \sum_{i=1}^{4} a_i e^{-b_i \frac{R}{a_e}} \tag{4.2}$$

où a_i et b_i sont des paramètres universels fixés. Cependant, à plus grande distance (c'est à dire à plus basse énergie de collision), la principale contribution à la répulsion provient du recouvrement des orbitales externes des partenaires de collision (principe d'exclusion de Pauli entre les électrons des ces orbitales), les potentiels de type coulombien écranté donnent alors des résultats peu satisfaisant comme nous le verrons par la suite.

Faute d'avoir trouvé un potentiel simple adéquat, A.G. Borisov nous a calculé un potentiel *ab initio*. Ces calculs ont été menés en utilisant des combinaisons linéaires d'orbitales Gaussiennes Hartree-Fock (HF) en prenant soins de placer l'atome cible dans son environnement cristallin modélisé par ses plus proches voisins et par le potentiel électrostatique de Madelung (Annexe IV). Ces potentiels binaires sont ensuite modélisés comme une fonction exponentielle (Tab. 4.1).

4.4 Simulation numérique et profil de diffusion

L'utilisation d'un potentiel planaire facilite grandement le calcul de trajectoire car ce potentiel ne dépend que de la distance projectile-surface $V_{tot}(Z)$, mais le domaine de validité de cette approche est limité aux interactions très rasantes avec des surfaces "gelées" suivant une direction cristallographique "aléatoire".

4.4.1 Modélisation de l'agitation thermique

En effet dans le cas ou les atomes de la surface sont agités par des mouvements thermiques, ils ne sont plus équivalents et leur position n'est plus fixée de façon univoque par leur position d'équilibre dans le réseau cristallin. Aussi pour simuler le comportement de la largeur des profils de diffusion polaire il est impératif de prendre en compte l'agitation thermique des atomes de la cible. Le déplacement thermique des atomes de la cible dans une direction i ($i = x$, y ou z) par rapport à leur position d'équilibre dans une maille statique peut être estimé au premier ordre par la distribution de densité de probabilité d'un oscillateur harmonique. Cette distribution est une Gaussienne de la forme :

[5] http ://www.research.ibm.com/ionbeams

ω (meV)	T_D (K)	$\sqrt{\langle u_z^2 \rangle}$(u.a.)
38	441	0,2
62	1078	0,2

TAB. 4.2 – *Valeur des températures de Debye $T_D = \frac{3}{2}\hbar\omega$ et de l'amplitude de vibration à 300 K pour les ions F^- et Li^+ provenant de données optiques sur LiF [44].*

$$P(i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle u_i^2 \rangle}} exp\left(-\frac{i^2}{2\langle u_i^2 \rangle}\right) \tag{4.3}$$

Où $\langle u_i^2 \rangle$ représente le déplacement quadratique moyen. Ce déplacement vibrationnel moyen dans la direction i est déterminé en fonction de la température de Debye T_D (Tab. 4.2) associée à la direction i, de la température absolue du cristal T par l'approximation à haute température ($T > T_D$) [42][43] :

$$\left\langle u_i^2 \right\rangle = \frac{3\hbar^2 T}{m_c k_B T_D^2} \tag{4.4}$$

où k_B représente la constante de Boltzmann et m_c la masse de l'atome cible. Le déplacement quadratique moyen des atomes qui vibrent comme des oscillateurs harmoniques est linéairement proportionnel à la température. Pour un ion F^- et à une température de 600 degrés, l'amplitude de déplacement est de l'ordre de 25 % du rayon ionique. Cette formule ne fait pas intervenir de corrélation dans le déplacement des atomes de la cible aussi l'influence des vibrations thermiques peut être surestimée. Pour la simulation et compte tenu de la très grande différence de vitesse entre le projectile et le mouvement de vibration des atomes de surface[6], on peut distribuer aléatoirement les atomes autour de leur position d'équilibre respective et figer cette configuration pendant le passage de l'ion.

4.4.2 Calcul des trajectoires

Le domaine de validité du potentiel plan étant très restreint, le potentiel projectile-surface est généralement modélisé par la somme des potentiels d'interaction avec les n atomes de surface contribuant à la diffusion $V_{tot}(R) = \sum_{i=1}^{i=n} V(R_i)$. Bien évidement, le temps de calcul est directement proportionnel au nombre d'atomes pris en compte, et il est parfois nécessaire de considérer un grand nombre d'atomes pour obtenir une image représentative du potentiel ressenti par le projectile. Heureusement, les forces d'interaction entre la particule et les atomes de surface dérivent principalement d'un potentiel dont la portée est relativement courte[7]. Ainsi lorsque le projectile se trouve à proximité de la surface, seules les contributions significatives c'est à dire les interactions avec les atomes proches sont prisent en compte. A chaque pas de calcul, on réactualise la liste des atomes qui se trouveront pendant le pas du calcul à une distance moyenne inférieure à une distance de coupure. Au-delà de cette distance (~20 u.a.) la contribution devient négligeable. La structure cristalline de la cible facilite grandement l'élaboration de cette liste.

Si l'on note $\vec{r}$, $\vec{v}$ et $\vec{a}$ respectivement la position, la vitesse et l'accélération du projectile, le mouvement du projectile est déterminé en intégrant les équations de Newton :

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v}, \quad \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{a} = \frac{\vec{F}}{m_p} \tag{4.5}$$

[6]Un atome de Néon de 1keV parcours la distance d'une maille cristalline en $\simeq 4\ 10^{-15}$s, le temps de vibration $\hbar\omega = 38$meV soit $\simeq 1\ 10^{-13}$s.

[7]L'intensité de ces potentiels chute exponentiellement (Tab. 4.1).

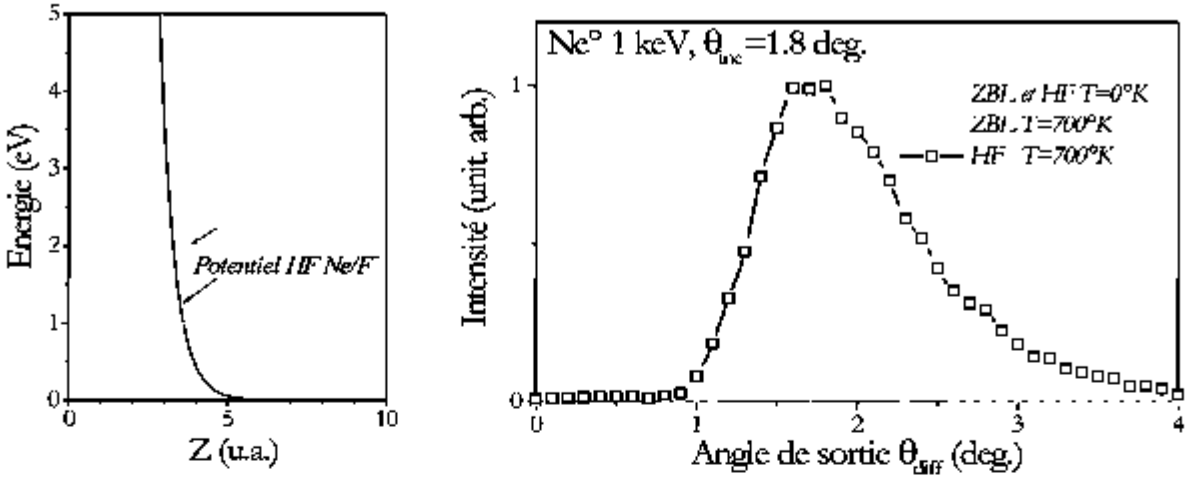

FIG. 4.6 – *A droite, simulation des profils de diffusion polaire pour un faisceau de Ne^0 à 1,8 degrés d'incidence sur une cible de LiF. La largeur des profils dépend de la température. Les profils de diffusion sont mieux reproduit en utilisant un potentiel de type Hartree Fock qu'un simple ZBL. A gauche, ces potentiels sont représentés en fonction de la distance internucléaire pour le couple Ne-F^-.*

où m_p est la masse du projectile qui subit une force $\vec{F}$ qui dérive du potentiel projectile-surface décrit plus haut $\vec{F} = -\nabla V_{tot}$. Les positions et vitesses du projectile sont calculées en utilisant un algorithme d'intégration numérique de type Runge-Kutta.

4.4.3 Modélisation des profils de diffusion

La figure 4.6 présente le résultat de telles simulations en utilisant plusieurs types de potentiels et pour deux températures distinctes. Quels que soient le potentiel utilisé et la température de la cible, le maximum des profils de diffusion est toujours obtenu pour l'angle de diffusion spéculaire. En revanche les largeurs associé sont très différentes. Pour une surface "gelée" le profil de diffusion se réduit à une simple fonction delta à l'angle spéculaire. Toutefois, la largeur augmente de façon spectaculaire lorsque l'on introduit l'agitation thermique des atomes de la cible. On notera que la simulation utilisant un potentiel de type Ziegler-Biersack-Littmark et celui issu de calcul Hartree Fock, ne donnent pas du tout le même résultat pour une température identique. On peut expliquer cette différence par le pouvoir répulsif de chacun de ces deux potentiels pour des énergies normales très faibles. Il est notoirement connu qu'un potentiel ZBL est trop répulsif à faible énergie d'interaction ($E_\perp$<50 eV) [45][46]. En augmentant artificiellement la distance d'approche minimale du projectile, la rugosité apparente de la surface se trouve diminuée, les collisions individuelles avec les atomes de la surface s'effectuent alors avec des paramètres d'impacts plus élevés avec pour conséquence une déviation induite moins importante.

La figure 4.7 présente deux profils correspondant à la diffusion d'un faisceau de Ne^0 sur une surface de LiF à deux températures distinctes. Ces deux profils de diffusion sont centrés sur la valeur de l'angle spéculaire. La largeur des deux profils, fortement influencé par la température de la cible, nous offre l'occasion de comparer les profils mesurés à notre simulation numérique. L'augmentation de l'amplitude de vibration des atomes de la cible avec la température, en changeant *localement* l'environnement perçu par le projectile induit une distribution des angles de diffusion et donc un élargissement du profil de diffusion. Ces arguments sont confirmés par une simulation numérique classique dont les résultats sont également présentés dans la figure 4.7.

On voit que cette modélisation simple présente des résultats satisfaisants, confirmant le rôle primordial

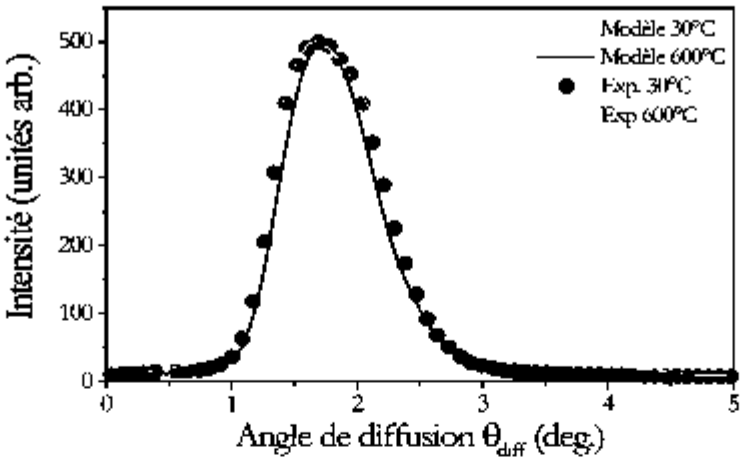

FIG. 4.7 – *Profil de diffusion polaire mesuré pour un faisceau de Ne^0 à 1,8 degrés d'incidence sur une cible à température ambiante (disques noirs) et à 600 degrés (cercles). Les courbes représentent les résultats de la simulation.*

joué par l'agitation thermique sur la largeur du profil angulaire de diffusion. Les autres contributions, défauts, marches ... semblent ainsi reléguées à un rôle secondaire. Une étude plus détaillée sera consacrée à ces défauts topologiques au chapitre suivant.

En conclusion de ce chapitre, nous avons vu que la forme du profil de diffusion est bien représentée par une distribution Log_normale dont la largeur est particulièrement sensible à la température de la cible. La modélisation du profil est très sensible à la forme du potentiel répulsif utilisé. Le bon accord obtenu nous permet d'envisager avec optimisme l'interprétation des dépendances angulaire en termes de trajectoires.

Chapitre 5

Diffusion élastique et perte d'énergie nucléaire

Les mécanismes responsables de la dissipation d'énergie dans une collision rasante sont conceptuellement scindés en deux catégories. Selon qu'ils mettent en mouvement les électrons des partenaires de la collision ou les partenaires eux-mêmes, on les qualifiera respectivement de perte d'énergie électronique et de perte d'énergie nucléaire. Lorsque la diffusion s'effectue sans changement d'état électronique c'est à dire sans émission électronique ni même excitation électronique des partenaires de la collision (atome projectile et atomes cibles), on dit que la collision à lieu de façon élastique. La diffusion procède alors de façon complètement adiabatique pour les électrons des partenaires de la collision. A chaque instant ces derniers s'adaptent à la perturbation créee par le projectile de sorte que lorsque ce dernier s'est éloigné, ils retrouvent leur état quantique d'origine.

Si l'impulsion transférée aux atomes de la cible est importante, la perte d'énergie nucléaire est, en outre, responsable des mécanismes de pulvérisation superficielle d'atome mis à profit lors du décapage de la cible. Elle est aussi à l'origine de nombreuses techniques d'analyse et de diagnostic de surface fondées sur l'étude des ions rétrodiffusés ou des atomes de la surface pulvérisés. En revanche, on sait très peu de chose sur cette perte d'énergie lorsque l'angle d'incidence est très rasant et que l'impulsion transférée est très faible.

Nous avons étudié deux mécanismes de perte d'énergie nucléaire. Le premier, très général est intiment lié au processus de diffusion tandis que le second est plus spécifiquement lié aux interactions d'ions avec un isolant ionique.

5.1 Perte d'énergie par collisions binaires "proches"

Par analogie avec les collisions en phase gazeuse, on peut supposer que la perte d'énergie nucléaire provient de simples collisions binaires au cours desquelles le projectile et les atomes de la surface cible interagissent par le biais d'un potentiel radial répulsif $V(R)$. Pour une géométrie de collision rasante, le projectile ayant peu d'énergie normale voyage relativement loin de la surface, la diffusion du projectile procède alors par collisions douces à très grand paramètre d'impact avec les atomes de la surface. Nous allons voir que, de manière inattendue, la dépendance angulaire observée varie en θ^3 et est bien reproduite en supposant une succession de collisions élémentaires sur chaque atome rencontré de la surface cible (Fig. 5.1).

La perte d'énergie nucléaire est due à un transfert de moment Δp durant la collision entre le projectile et le noyau cible. Ce transfert de moment, dont l'expression exacte est donnée par l'intégrale de la force subie lors de l'interaction[1], induit une déflexion du projectile mais aussi une mise en mouvement des atomes de la cible. La perte d'énergie associée souvent appelée "perte d'énergie nucléaire" dépend donc du nombre d'atomes mis en mouvement et de leur énergie.

[1]Cette force dérivant des potentiels répulsifs exposés dans la section 4.3 pourrait être effectivement calculée.

FIG. 5.1 – *Dans une géométrie de collision rasante, la perte d'énergie élastique est particulièrement faible. L'énergie normale faible du projectile conduit toujours à des trajectoires relativement éloignées de la surface. Le paramètre d'impact reste donc très grand tout au long de la trajectoire. De plus, le transfert d'impulsion étant réparti sur de nombreux atomes de la cible, la perte d'énergie totale associée à la déflexion est très faible.*

En phase gazeuse, la perte d'énergie lors d'une collision binaire donnant lieu à une petite déviation θ du projectile est donnée par l'expression classique suivante[2] :

$$\Delta E_{gaz} = \frac{m_p}{m_c} E_0 \, \theta^2 \tag{5.1}$$

où m_p est la masse du projectile, m_c la masse d'un atome de la surface cible et E_0 l'énergie du projectile. La diffusion sur une surface est généralement mieux représentée par une somme de petites déflexions élémentaires ($\theta = \sum_i^N \Delta\theta_i$) sur chaque atome rencontré de la surface cible. De cette manière, en supposant que le transfert de moment soit reparti équitablement sur les N sites visités du cristal, on obtient une perte d'énergie N fois plus faible [47] :

$$\Delta E = E_0 \frac{m_p}{m_c} \frac{\theta^2}{N} = \frac{\Delta E_{gaz}}{N} \tag{5.2}$$

Plus la diffusion sera distribuée sur un grand nombre de site, et plus la perte d'énergie totale sera petite. Ainsi, pour des collisions rasantes, la contribution au pouvoir d'arrêt de l'interaction binaire des atomes de la surface est souvent considérée marginale par rapport à d'autres contributions de type électronique[3]. En pratique, on se rend compte que la valeur précise de la perte d'énergie nucléaire n'a jamais été mesurée pour une telle géométrie, celle-ci étant masquée par les contributions électroniques plus importantes.

Pour mettre en évidence les faibles pertes d'énergie liées à la diffusion élastique, les contributions d'ordre électronique doivent être maintenues à un niveau très bas. On souhaite également, dans un premier temps, éliminer les contributions électrostatiques éventuelles en se concentrant sur des projectiles neutres. En utilisant comme projectiles des atomes de néon avec de faibles énergies de collision nous nous affranchissons de la plupart de ces contributions. Le potentiel d'ionisation très élevé de Ne^0, l'important travail d'extraction d'un électron de la bande de valence et la présence de la large bande interdite de LiF limitent fortement l'ionisation, l'émission électronique et les excitations électroniques aux faibles énergies de collisions adoptées pour ces expériences ($\sim$keV)[4]. De plus, la masse raisonnablement élevée du néon accentue la perte d'énergie par collision binaire.

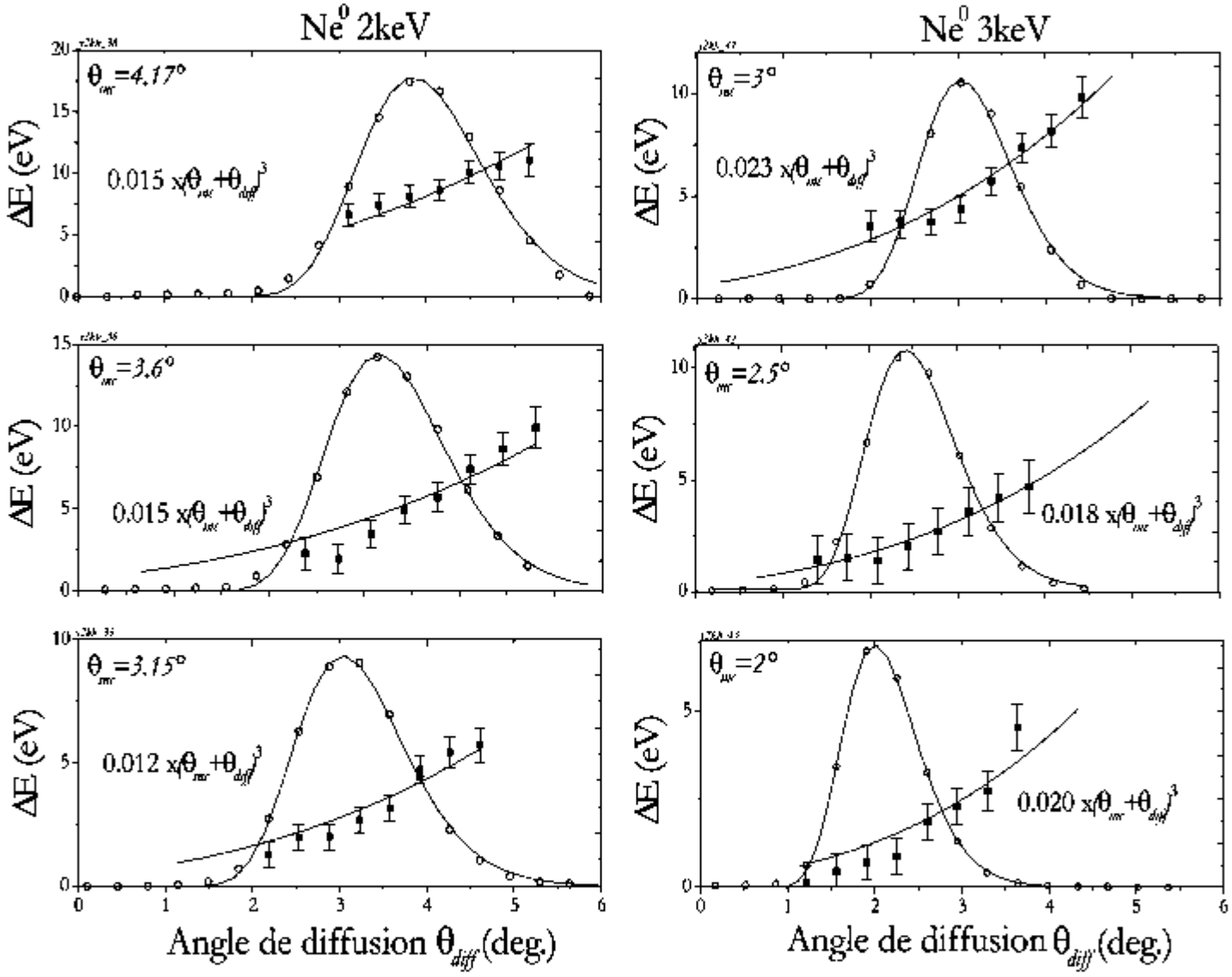

FIG. 5.2 – *Comportement angulaire de la perte d'énergie élastique subie par un faisceau de 2 et 3 keV de Ne^0 pour différents angles d'incidence (disques). Les profils d'intensités sont également représentés (cercles) et ajustés par des courbes analytique en Log_normale.*

5.1.1 Evolution avec l'angle de diffusion : profils angulaires de perte d'énergie

Le faisceau de neutres pulsés est obtenu par échange de charge résonnant ($Ne^+ + Ne^0 \rightarrow Ne^0 + Ne^+$) dans la chambre de neutralisation (Sec. 3.2). Ces collisions introduisent un élargissement du faisceaux devant le diaphragme d'injection et la résolution énergétique s'en trouve diminuée. Plus gênant, les deux pulses deviennent légèrement asymétriques[5] et la référence absolue donnée par le faisceau direct n'est plus aussi précise. La figure 5.2 représente l'évolution de la perte d'énergie d'atomes Ne^0 diffusés mesurée pour des énergies de collisions de 2 et 3 keV et pour différents angles d'incidence θ_{inc}. Cette figure montre que pour tous ces spectres, la perte d'énergie du projectile augmente très rapidement avec l'angle de diffusion θ_{diff}. Un ajustement polynomial requiert au minimum des termes d'ordre trois. La symétrie par renversement temporel implique que les angles d'incidence θ_{inc} et de diffusion θ_{diff} jouent un rôle équivalent. Les ajustements représentés sur la figure 5.2 correspondent à une dépendance avec le cube de l'angle total de diffusion $(\theta_{diff}+\theta_{inc})$: $\Delta E = \alpha(\theta_{diff}+\theta_{inc})^3$ où, au premier ordre, le coefficient α ne dépend que de l'énergie de collision. Ce formalisme suggère une interprétation en terme de diffusion "spéculaire" sur une surface *localement* inclinée par les déplacements thermiques. A ce jour, un ajustement de qualité comparable peut être obtenu avec une formulation de type $\Delta E = \beta(\theta^3_{diff} + \theta^3_{inc})$ faisant apparaître, au contraire deux demi-trajectoires "indépendantes".

On voit sur ces figures qu'il est délicat d'associer à un angle d'incidence θ_{inc} une valeur précise de la perte d'énergie puisque celle ci varie rapidement en fonction de l'angle de diffusion. Doit-on considérer la valeur moyenne intégrée sur tout le profil ou doit on considérer la valeur à l'angle spéculaire $\theta_{diff}=\theta_{inc}$ c'est à dire au maximum du profil de diffusion ?. Nous adopterons cependant cette dernière définition, en accord avec la convention généralement suivie par H. Winter. Notons qu'aux grands angles d'incidence ou de diffusion, comme nous le verrons au chapitre 8, les contributions inélastiques ne sont pas tout à fait négligeables. Cependant, grâce à notre technique de coïncidence, les spectres représentés ici correspondent aux atomes diffusés qui ne sont pas associés à l'émission d'électrons.

5.1.2 Dépendance avec l'angle d'incidence

La figure 5.3 présente la perte d'énergie autour de l'angle spéculaire d'un faisceau de Ne^0 en fonction de l'angle d'incidence pour deux énergies de projectile (2 et 3 keV). Tout comme la dépendance interne reportée ci-dessus, la dépendance avec l'angle d'incidence suit aussi un comportement en θ^3_{inc}[6] comme le confirment les courbes ajustées en trait fin (0,13 θ^3_{inc} et 0,18 θ^3_{inc} à 2keV et 3 keV respectivement). On peut remarquer que ces facteurs de pondération sont, là encore, dans le rapport des énergies de collision ($\frac{0.18}{0.13} \simeq \frac{3}{2}$, Eq. 5.2). Au premier ordre, ces facteurs sont cohérents avec ceux de la section précédente, en ce sens que la relation suivante est vérifiée pour $\theta_{inc} = \theta_{diff}$:

$$\alpha(\theta_{inc} + \theta_{diff})^3 \simeq 8\alpha\theta^3_{inc} \quad \text{ou encore} \quad \beta(\theta^3_{inc} + \theta^3_{diff}) \simeq 2\beta\theta^3_{inc}$$

Ainsi, en combinant le comportement microscopique et macroscopique on aboutit à la formule très synthétique $\Delta E_{elastique} = \alpha(\theta_{inc}-\theta_{diff})^3$ ou $\Delta E_{elastique} = \beta(\theta^3_{diff} + \theta^3_{inc})$ avec α ou β qui ne dépendent que de l'énergie de collision. Ce comportement a priori étonnant suggère que le nombre N de sites actifs (Eq. 5.2) doit varier en $1/\theta$.

---

[2] Valable aux petits angles $\sin(\theta) \simeq \theta$.

[3] Ces pertes d'énergie seront étudiées dans les chapitres suivants

[4] Nous verrons dans le chapitre consacré à l'émission cinétique le domaine de validité de ces affirmations.

[5] Un pulse est créé par un balayage haut→bas, le second est créé lors de la remonté bas→haut. Les trajets électrostatiques ne sont plus équivalents pour les deux pulses.

[6] Certains résultats expérimentaux obtenus par H. Winter *et al* et encore non publiés présentent le même comportement, sans que les auteurs ne décrivent explicitement ces résultats par une courbe en θ^3_{inc}.

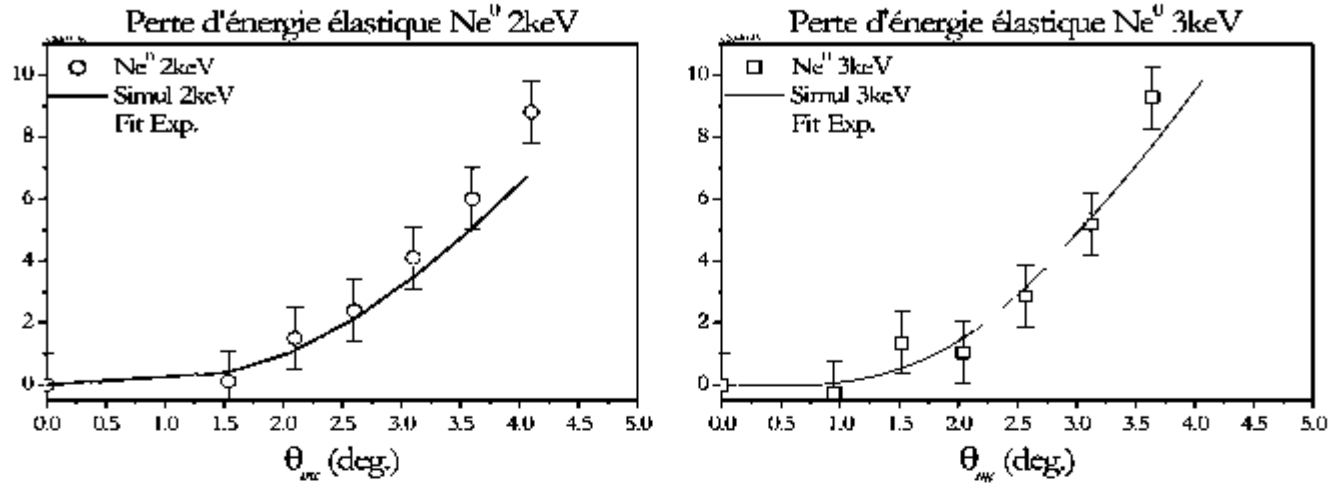

FIG. 5.3 – *Perte d'énergie élastique (spéculaire) subie par un faisceau de Ne^0 pour deux énergies (2keV et 3keV) en fonction de l'angle d'incidence.*

5.1.3 Modélisation

Dans les calculs de trajectoire nous pouvons simplement inclure une évaluation de la perte d'énergie de manière à décrire la perte d'énergie moyenne subie par le projectile durant la collision. Dans un premier temps, on vérifie avec un potentiel plan l'évolution avec l'angle d'incidence θ_{inc} du nombre de sites diffuseurs. La figure 5.4 représente la distribution du carré des déflexions élémentaires $\Delta\theta_i^2$ le long de la trajectoire du projectile. Les distributions obtenues pour différents angles θ_{inc} montrent que les déflexions élémentaires de la trajectoire ne sont pas uniformément réparties. Ces distributions sont bien représentées par des gaussiennes. Les largeurs de ces distributions peuvent être directement reliées au nombre N de site moyen visité par l'ion. Ces largeurs varient au premier ordre en $1/\theta_{inc}$. L'intégrale de ces distributions correspond à la quantité totale d'énergie échangée, celle-ci évolue effectivement en θ_{inc}^3.

Pour être plus quantitatif et pour faire apparaître les corrélations avec la géométrie de diffusion, nous avons modifié le programme de simulation développé au chapitre 4 avec le potentiel total obtenu par sommation sur les atomes déplacés thermiquement.

Une première modification de ce programme a consisté à calculer "exactement" les interactions avec chacun des atomes le long de la trajectoire mais sans garder trace de l'interaction subie en retour par ces atomes de la cible. La difficulté consistait à identifier quels étaient les atomes du réseau responsables des déviations "locales" du projectile de manière à leur attribuer l'impulsion de recul associée à la déflection du projectile. Cela revient à supposer qu'en général, à un endroit donné de la trajectoire, un seul atome de la cible contribue à la diffusion. Cette approximation n'est valable que pour des distances projectile-surface inférieures ou de l'ordre de la maille cristallographique. Pour faciliter l'identification des atomes diffuseurs, le calcul est fait le long de la direction <210> qui se comporte expérimentalement comme une direction "aléatoire" mais qui conserve une ordre simple. Les mailles cristallographiques successives sont découpées arbitrairement en 4 secteurs pour lesquels l'atome de fluor le plus proche est considéré responsable de la diffusion. En effet, les potentiels calculés par A.G. Borisov sont d'une portée très courte. De plus, ils démontrent également que les ions Li^+ ne jouent pas un rôle prépondérant. La simulation reproduit bien l'évolution avec le cube de l'angle de diffusion ainsi que la valeur absolue de la perte d'énergie à 30% près.

L'assignation exclusive de la déflexion locale à un seul atome de fluor est manifestement un peu excessive, c'est pourquoi nous avons dans un deuxième temps enrichi le programme de simulation par un calcul et une mémorisation de l'impulsion transférée aux ions de la cible. A chaque pas de calcul, la quantité

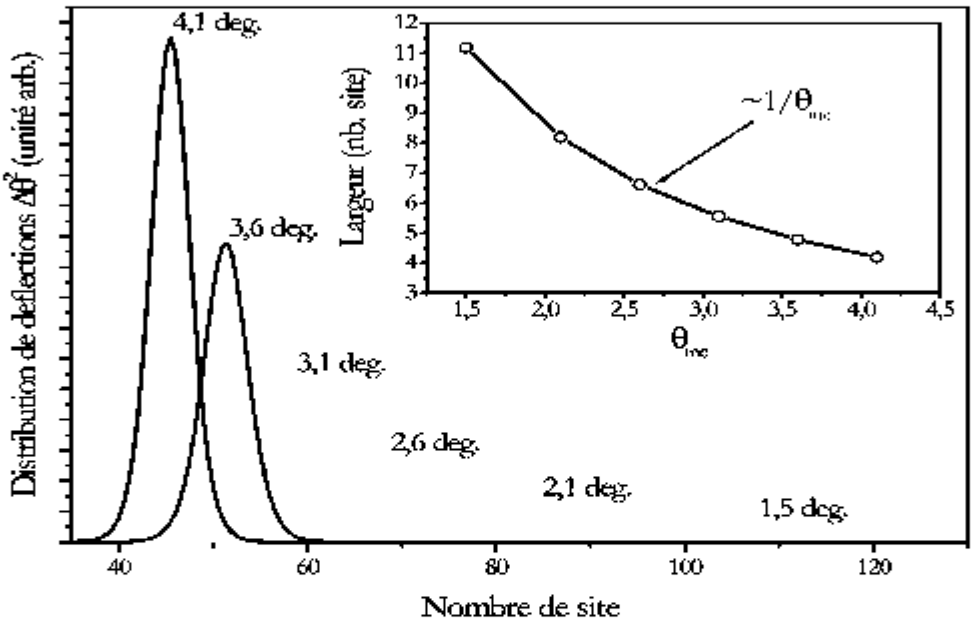

FIG. 5.4 – *Distribution des carrés des déflexions élémentaires calculées avec le modèle. On constate que ces distributions sont correctement représentées par des gaussiennes dont la largeur augmente lorsque l'angle diminue (le décalage de ces courbes en abscisse n'a pas de signification particulière, les calculs partant d'une même origine, il résulte juste du décalage du point d'impact sur la surface introduit par la variation de l'angle d'incidence dans la simulation). En encart, nous avons représenté la largeur de ces distributions en nombre de site, cette largeur peut être assimilée au nombre de sites qui participent activement au transfert d'énergie nucléaire.*

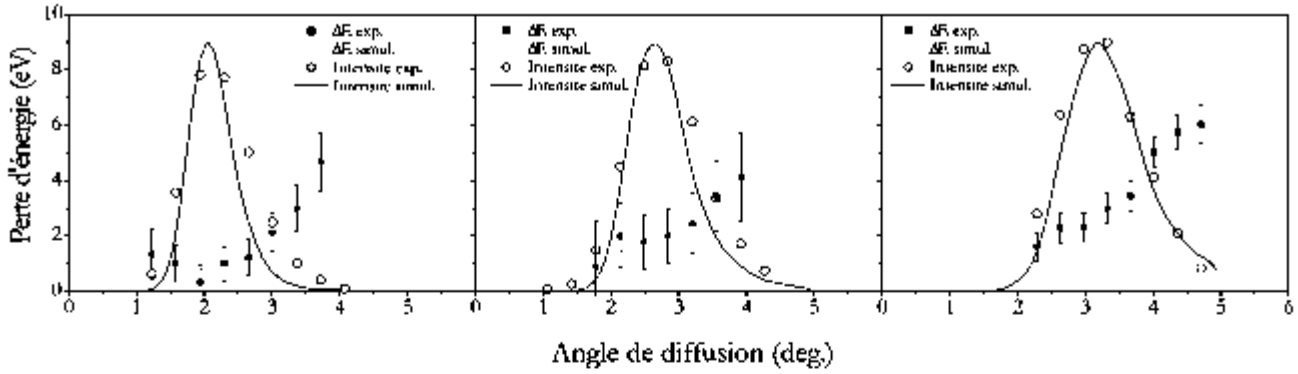

FIG. 5.5 – *Comparaison des résultats de la simulation et de l'expérience pour un faisceau incident de 2keV.*

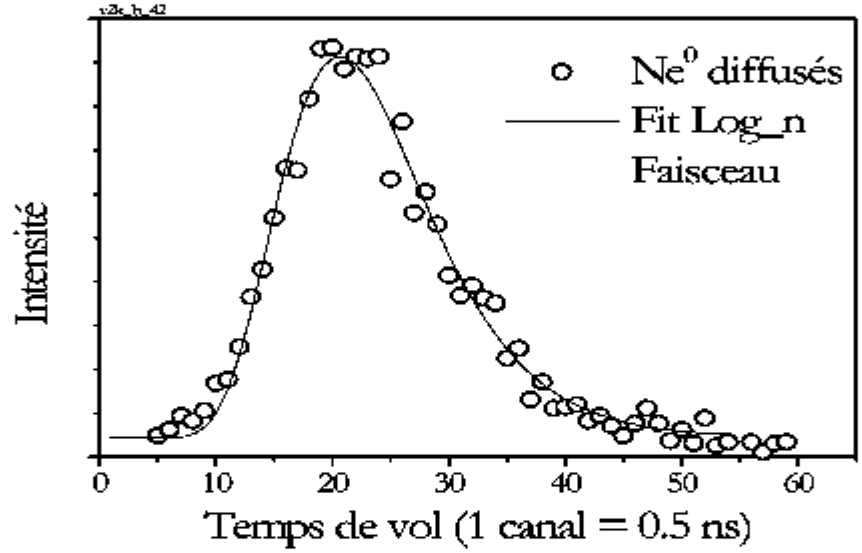

FIG. 5.6 – *Spectre de temps de vol (profil de perte d'énergie) des atomes de Ne^0 diffusés spéculairement après collision à une incidence de 2.5 degrés et une énergie de 3 keV.*

de mouvement transférée (grandeur vectorielle) est calculée pour chacun des atomes de la cible[7], en fin d'interaction la somme de ces impulsions élevées au carré nous donne l'énergie totale de recul des ions cibles. Qualitativement, cette méthode donne sensiblement les mêmes comportements angulaires de la perte d'énergie que l'approche précédente qui consistait à évaluer la déflection et à lui attribué un unique centre diffuseur. Cependant, cette méthode présente des résultats quantitativement plus satisfaisant (Fig. 5.5). Elle à également l'avantage de nous permettre de nous rendre compte de l'importance relative de la contribution non négligeable des ions Li^+ à la diffusion. Au niveau de la perte d'énergie, celle-ci peut aller jusqu'à 20 % pour des angles d'incidence forts ($\geq$4 deg.).

On peut également souligné que quelle que soit, la méthode de simulation utilisée, le profil de perte d'énergie est bien représenté, de nouveau, par une distribution Log_normale. Cet aspect est confirmé par l'expérience aux grands angles de diffusion où la largeur du profil de perte d'énergie est plus grande que celle du faisceau incident (Fig. 5.6).

[7] Chacun des atomes se situant à une distance de l'ordre d'une maille.

5.1.4 Conclusion

En supprimant totalement les autres causes de perte d'énergie, nous avons pu mettre clairement en évidence un processus relativement faible de perte d'énergie élastique. En effet, en incidence rasante, la perte d'énergie accumulée sur toute une trajectoire ne représente en général que quelques eV tandis que l'excitation d'un seul électron conduit à une perte d'énergie d'un dizaine d'eV. L'accord qualitatif et quantitatif entre les résultats de la simulation et les mesures, est liée à la qualité des potentiels utilisés. Pour autant, le comportement observé est sans doute général.

Nous avons pu montrer que les angles d'entrée et de sortie jouent bien un rôle symétrique. Enfin, la perte d'énergie ne présente pas une dépendance en θ^2 comme l'expression de la perte d'énergie binaire sur chacun des sites pouvait le laisser entrevoir mais en θ^3 à cause des propriétés des trajectoires rasantes :

$$\Delta E_{elastique} \propto \frac{m_p}{m_c} E_0(\theta_{inc} + \theta_{diff})^3 \quad \text{ou} \quad \Delta E_{elastique} \propto \frac{m_p}{m_c} E_0(\theta_{inc}^3 + \theta_{diff}^3)$$

où m_c est la masse du principal atome ou ion diffuseur, dans notre cas le fluor. La modélisation plus complète des données devrait permettre de conclure quant à la forme cubique la plus appropriée.

5.2 Interaction avec le champ coulombien

Si le projectile est chargé, la surface réagit au champ créé par la présence de l'ion. Pour un isolant ionique cette réponse de la surface prend la forme de déplacements microscopiques des ions de la surface (par rapport à leurs positions d'équilibre) et de polarisation de leurs cortèges électroniques dans le but d'écranter la charge perturbatrice. Les masses très différentes des ions et des électrons, conduisent à des déplacements des ions bien plus lents que ceux des électrons de sorte que la valeur de la "charge image" créée sur la surface dépend du temps d'interaction. On dit que la réponse diélectrique $\epsilon(\omega)$ dépend de la fréquence d'excitation ω. Nous avons déjà évoqué les conséquences de cette réponse diélectrique dans le cas de surface métallique, les manifestations sur un isolant sont sensiblement identiques, par exemple en induisant une accélération du projectile vers la surface. En revanche, contrairement au cas d'un métal pour lequel la mise en mouvement des électrons de la bande de valence conduit à une perte d'énergie du projectile, la présence de la bande interdite dans un isolant rend impossible une telle excitation.

Une question se pose alors : la mise en mouvement des ions par l'interaction avec le champ coulombien créé par le projectile ne peut elle pas induire une perte d'énergie ?

5.2.1 Effet de la charge image sur la trajectoire : gain d'énergie "image"

Commençons par une simple modélisation du comportement attendu des trajectoires pour différents états de charge du projectile. La figure 5.7 présente deux trajectoires simulées à l'aide du modèle plan détaillé précédemment (section 4.4). L'attraction par la charge image a été introduite sous la forme d'une force en $1/4Z^2$ (Z représente la distance projectile-surface, Sec. 2.3) pondérée par une fonction d'écrantage dans la limite statique $\varepsilon(0)$ (Sec. 2.3.4). Les trajectoires sont très différentes pour les deux types de projectile. Un projectile chargé est accéléré par la charge image et s'approche en conséquence plus près de la surface qu'un projectile neutre, on voit sur cette figure que la distance minimale d'approche (on parle aussi de point tournant ou d'apex de la trajectoire) du neutre se situe vers 5 u.a. tandis que celui de l'ion est plus proche de la surface, voisin de 3 u.a. La charge image freinant l'ion en phase de sortie autant qu'elle l'a accéléré en phase d'entrée[8] les angles de diffusion asymptotiques sont identiques pour les deux projectiles. Pour atteindre la même distance minimale d'approche, il faut envoyer les projectiles neutres à un angle d'incidence plus élevé que l'ion c'est pourquoi on dit parfois que l'angle d'incidence "effectif" d'un ion sur la surface est bien plus grand pour un projectile chargé que pour le neutre. La grandeur la plus

[8] $\theta_{inc} = \theta_{spec} = \theta_{diff}$

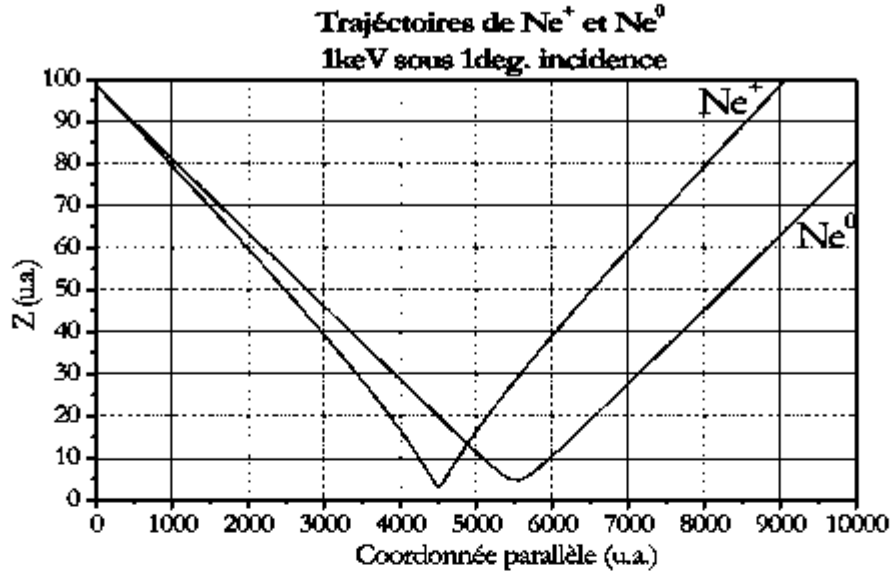

FIG. 5.7 – *Trajectoires calculées d'un ion Ne^+ et d'un atome Ne^0 de 1keV sur une surface de LiF sous incidence rasante (θ_{inc}=1 deg.). La charge image modifie profondément la trajectoire suivie par un ion.*

significative est la valeur du potentiel attractif au point de rebroussement. En effet, la distance minimale d'approche Z_0 est donnée par $V_{rep}(Z_0) + V_{im}(Z_0) + E_\perp = 0$. Tout se passe comme si l'ion avait gagné une énergie normale $E_{im} = V_{im}(Z_0)$.

L'accélération de l'ion vers la surface est causée par la réponse diélectrique de la surface et cesse donc si une neutralisation du projectile se produit. Puisque l'atome ne sera pas freiné en voie de sortie, il aura au final une énergie perpendiculaire augmentée du gain d'énergie image. L'angle de sortie moyen θ_{diff} est alors donné par $E_0 sin^2(\theta_{diff}) = E_0 sin^2(\theta_{inc}) + E_{im}$. L'angle de diffusion des neutres correspond alors à l'angle d'incidence "effectif' des ions.

La figure 5.8 présente les profils angulaires typiques obtenus par diffusion sur une surface de LiF d'un faisceau de Ne^+. Une faible fraction du faisceau se neutralise donnant l'occasion de quantifier l'effet de la charge image. Le profil angulaire du Ne^+ est relativement large (1,9±0,1 deg.) et centré sur l'angle spéculaire ($\theta^+_{diff} - \theta_{inc}$=1,2 deg.). Le profil du projectile neutralisé est plus fin (1,8±0,1 deg.). Comme nous l'avons dit précédemment, il conserve l'énergie qu'il a gagnée en phase d'entrée et est alors diffusé à plus grand angle (θ^0_{diff}=2,2 deg.).

On peut associer une énergie perpendiculaire $E_\perp$ pour chaque angle d'interaction θ ($E_\perp = sin^2(\theta)$). La méthode pour déterminer le gain image E_{im} réside simplement dans la comparaison des angles de diffusion associés aux différents états de charge. On obtient alors aisément le gain d'énergie apporté par l'attraction de la charge image $E_{im} = E_0[sin^2(\theta^0_{diff}) - sin^2(\theta^+_{diff})]$. Expérimentalement pour déterminer ces angles, on note θ^{tot}_{diff} l'angle total entre le faisceau direct et le maximum du profil de diffusion de Ne^+, alors θ^+_{diff} nous est simplement donné par $\theta^+_{diff} - \theta^{tot}_{diff} - \theta_{inc} - \theta^{tot}_{diff}/2$. Le centre défini par $\theta^{tot}_{diff}/2$ correspond au plan de référence (plan de la surface). θ^0_{diff} est également évalué à partir de cette référence. Pour le système présenté dans la figure 5.8 le gain image vaut E_{im}=1,0±0,3 eV. Concernant la différence de largeur des profils de diffusion, l'élargissement du profil de Ne^+ peut se comprendre comme une autre conséquence de l'effet de la charge image qui non seulement décale le profil vers les petits angles par rapport au profil du Ne^0 mais distribue également les angles de sortie et étire ainsi la distribution angulaire. La figure 5.9 montre qu'en corrigeant les effets de la charge image sur les profils de diffusion des espèces chargées (Ne^+), ceux ci se superposent alors parfaitement au profil des neutres.

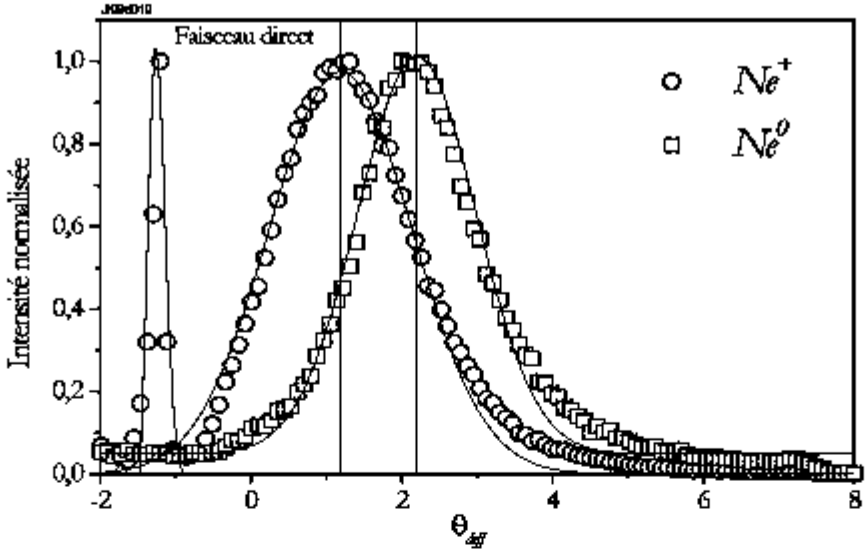

FIG. 5.8 – *Distributions angulaires normalisées de l'intensité des différentes particules diffusées lors de l'interaction d'un faisceau de Ne^+ de 1keV sous une incidence de 1,2 deg. avec une surface de LiF. Le faisceau direct est représenté pour servir de référence angulaire.*

On définie θ' tel que $E_0 sin^2(\theta') + \Delta E_{im} = E_0 sin^2(\theta)$, cette opération replie les profils des Ne^+ autour du plan de référence ($\theta_{diff}-0$).

La figure 5.10 présente la variation du gain image apparent à mesure que l'angle d'incidence augmente. On peut interpréter cette observation en terme de distance de capture. A mesure que l'angle d'incidence augmente, la distance d'approche de la surface diminue. Dans le cas ou la neutralisation est faible, celle-ci aura en moyenne lieu à l'apex de la trajectoire, c'est à dire d'après la simulation de la figure 5.7 vers 3 u.a. En considérant la limite statique ou optique, l'équation 2.13 conduit à une estimation du gain d'énergie image de 1,8 et 0,7 eV respectivement.

Lorsque l'ion est loin de la surface, le champ électrique varie lentement et la polarisation ionique peut jouer un rôle tandis que près de la surface, seule la polarisation électronique est importante. La constante diélectrique variant beaucoup entre la limite statique et la limite optique, et il est préférable d'utiliser une fonction diélectrique qui dépend explicitement de la fréquence d'excitation (et donc de la distance et de la vitesse du projectile près de la surface). Ceci est possible si on développe le champs électrique en onde plane et que l'on utilise le formalisme de la réponse diélectrique dépendant de la fréquence. Le potentiel image dynamique le long de la normale à la surface induit par une particule se déplaçant à la vitesse $\overrightarrow{v_{//}}$ ($\overrightarrow{v} = (\overrightarrow{v_{//}}, v_z)$, $\overrightarrow{v_{//}} \gg v_z$) parallèlement à cette surface à une altitude Z est alors calculé en utilisant l'expression standard donnée par Garcia de Abajo et Echenique [48] :

$$V_{im}(Z) = \frac{2q^2}{\pi v_{//}} \int_0^\infty d\omega Re\left(\frac{1-\varepsilon(\omega)}{1+\varepsilon(\omega)}\right) K_0(\frac{2Z\omega}{v_{//}}) \tag{5.3}$$

où K_0 représente la fonction de Bessel du premier ordre. Formellement, un projectile se déplaçant à une vitesse $\overrightarrow{v_{//}}$ devant la surface avec $\overrightarrow{k_{//}}$ représentant la composante parallèle à la surface du moment, génère une fréquence d'excitation donnée par $\omega = \overrightarrow{k_{//}}.\overrightarrow{v_{//}}$. La valeur de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ décrivant simplement l'excitation de la cible peut être déduite de données optiques [44]. Le potentiel image dynamique obtenu pour différentes énergies de projectile est représenté sur la figure 5.11. Dans le cas où l'on traite la fonction diélectrique comme une constante indépendante de la fréquence $\varepsilon(\omega) = \varepsilon$, l'équation 5.3 peut

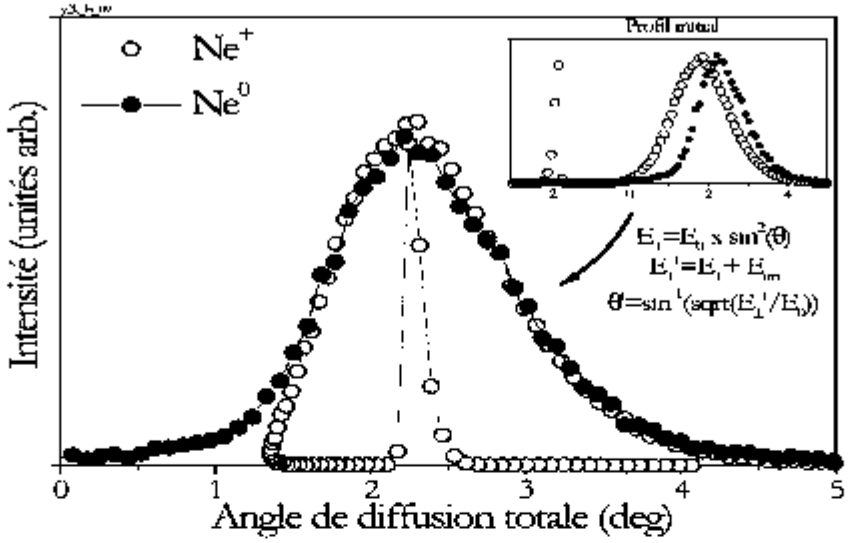

FIG. 5.9 – *L'opération consistant à corriger l'effet de la charge image en sortie, replie le profil de diffusion des ions. En encart se trouvent les profils de diffusion avant la transformation.*

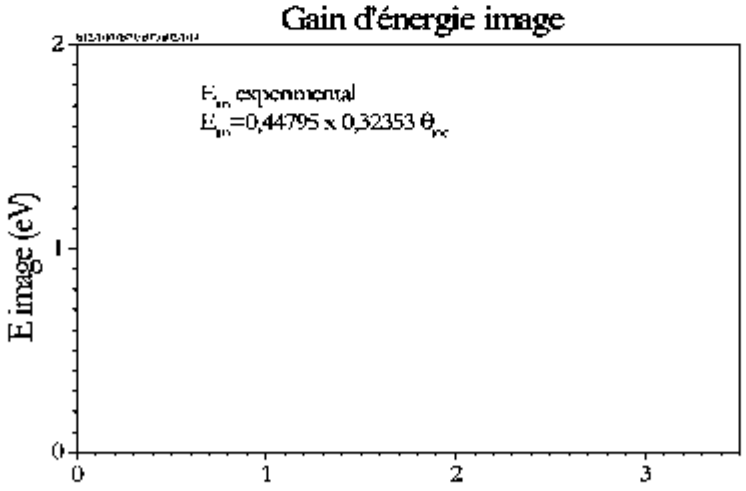

FIG. 5.10 – *Variation du gain image mesuré en fonction de l'angle d'incidence* θ_{inc}.

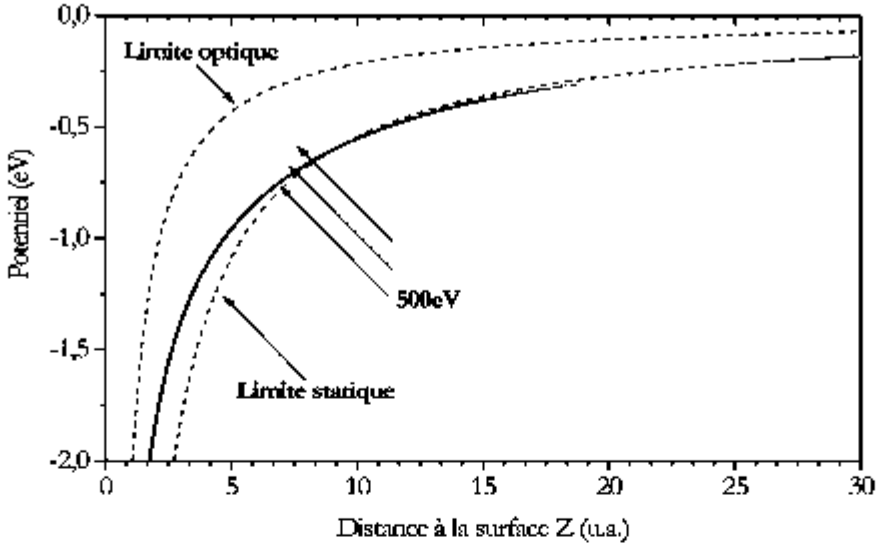

FIG. 5.11 – *Potentiel image dynamique calculé par A.G. Borisov pour différentes énergies de projectile de Ne^+ (500eV, 1keV et 2keV) sur une surface de LiF. Les comportements du potentiel aux limites optique et statique sont également représentés.*

être résolue exactement et l'on obtient alors la simplification donnée précédemment par l'équation 2.13 pour les limites optiques et statiques. Le potentiel image pour ces deux limites est également représenté sur la figure 5.11. On constate que la limite statique est valable lorsque l'ion se trouve relativement loin de la surface (15 u.a.) tandis que la limite optique n'est approchée que lorsque l'ion est très proche de la surface. Notons surtout que le potentiel attractif ressenti par l'ion dépend de la vitesse du projectile.

En combinant le potentiel répulsif à courte distance entre le projectile et les atomes composant la surface (Sec. 4.3) et l'attraction longue distance de la charge image induite à la surface, on obtient le potentiel total ressenti par l'ion (Fig. 5.12).

5.2.2 Excitation des phonons optiques

Nous avons vu dans la section introductive 2.2.2 que la perte d'énergie sur des métaux pour des projectiles ioniques dont la vitesse est inférieure à la vitesse de Bohr procède principalement par excitation de paires électron-trou. Dans la collision d'un ion avec un isolant ionique à basse vitesse cette excitation est impossible, et on peut penser que la présence d'une large bande interdite restreint alors fortement les possibilités de perte d'énergie du projectile. Dans ces conditions, Echenique et Howie [49] conclurent, que seule l'excitation de modes collectifs de basses fréquences pouvait éventuellement contribuer au pouvoir d'arrêt.

Borisov *et al* [50] ont récemment démontré expérimentalement que l'excitation de phonons dont le quantum d'énergie n'est pourtant que de l'ordre de $\hbar\omega \simeq$quelques 10 meV dominait totalement la perte d'énergie du projectile ionique Ne^+ pour une collision lente ($v \leq 0.1$ u.a.) avec LiF.

Dans cette interaction, l'excitation de ces modes collectifs est due à l'interaction du champ coulombien créé par l'ion projectile avec les charges locales du réseau cristallin de l'isolant ionique. Dans le cas de LiF, tout au long de la trajectoire du projectile ionique, les ions F^- et Li^+ sont mis en mouvement dans des directions opposées (Fig. 5.13). Le champ coulombien en transférant ainsi suffisamment de moment peut exciter certains modes de vibration. Ces modes de vibrations présentant un dipôle évident sont qualifiés

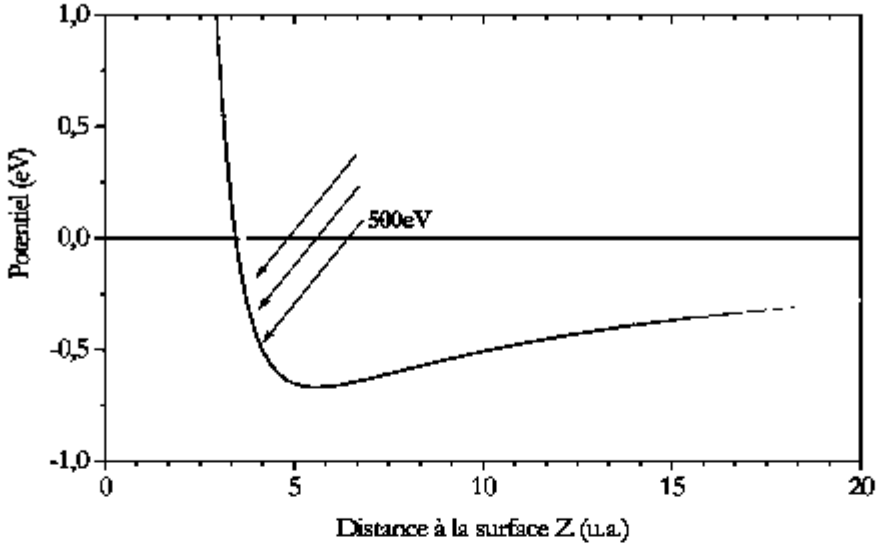

FIG. 5.12 – *Potentiels totaux (Ne^+/LiF) calculés pour trois énergies de projectile 500eV, 1keV et 2keV. Ces potentiels font intervenir une contribution attractive due au potentiel image dynamique (Fig. 5.11) et la contribution répulsive qui a été exposée dans la section 4.8.*

naturellement des *phonons optiques*.

En première approximation, le pouvoir d'arrêt $S(Z)$ d'un projectile peut être évalué d'après la fonction de réponse diélectrique du milieu [51][49][50].

$$S(Z) = \frac{2q^2}{\pi v_{//}^2} \int_0^\infty \omega d\omega K_0(\frac{2\omega Z}{v_{//}}) Im\left(\frac{1-\varepsilon(\omega)}{1+\varepsilon(\omega)}\right) \tag{5.4}$$

La définition des termes intervenant dans cette expression est la même que celle de l'équation 5.3. La partie imaginaire de la fonction de réponse diélectrique décrit les différentes excitations que peut subir la cible. Pour LiF ces excitations sont centrées sur deux domaines : $\hbar\omega \simeq 38$ meV (excitation de phonons optiques) et $\hbar\omega \simeq 13$eV (relié aux excitons de volume).

L'équation 5.4 permet de calculer le pouvoir d'arrêt par excitation de phonons pour chaque "altitude" Z de l'ion : $dE/dx(Z)$ (Fig. 5.14 à gauche) où dx définit l'unité de déplacement parallèle à la surface. Cette figure montre deux aspects intéressants du couplage avec les phonons. Ce couplage est plus efficace avec des projectiles lents et il est d'autant plus important que l'ion est proche de la surface. A partir de ces courbes, on peut estimer numériquement la perte d'énergie totale du projectile diffusé par la surface en intégrant ce pouvoir d'arrêt sur la trajectoire suivie par le projectile (Fig. 5.15). On constate effectivement que cette perte d'énergie est maximale à l'apex de la trajectoire, mais contrairement à la perte d'énergie par collision binaire, cette perte d'énergie induite par l'interaction coulombienne reste effective jusqu'à des distances très grandes de l'ordre de $Z \leq 20$ u.a. (Fig. 5.7).

La loi horaire $Z(t)$ de la trajectoire ne dépend que de l'énergie perpendiculaire initiale, en revanche la distance dx parcourue à une "altitude" Z dépend linéairement de la vitesse du projectile. Ainsi, bien que la perte d'énergie par unité de longueur diminue avec la vitesse du projectile la perte d'énergie accumulée sur une trajectoire augmente du fait de l'augmentation de la longueur de trajectoire (Fig. 5.14 à droite).

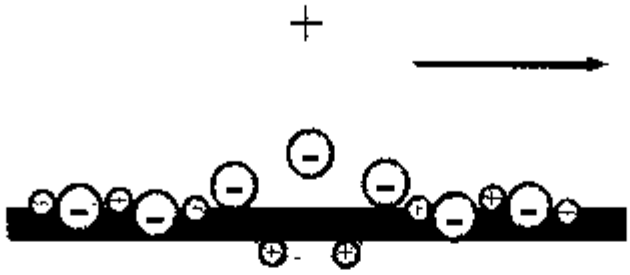

FIG. 5.13 – *Illustration d'une onde optique générée par le passage d'un ion sur une chaîne d'ions modélisant la surface. Les ions F^- (grosses sphères) et Li^+ (petites sphères) sont mis en mouvement dans des directions opposées faisant apparaître un dipôle. Ces modes de vibrations sont appelés des phonons optiques. En excitant ces modes de vibration, l'ion peut perdre une trentaine d'eV ce qui correspond à près d'un millier de quanta d'énergie (38meV).*

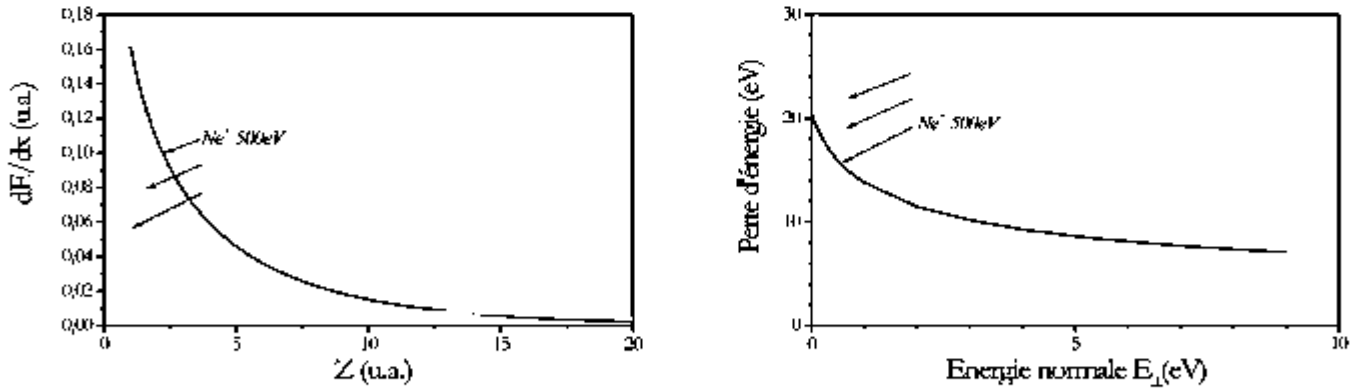

FIG. 5.14 – *A gauche, pouvoir d'arrêt du $dE/dx(Z)$ Ne^+ par excitation de phonons optique sur une surface de LiF pour différentes énergies d'interaction (500eV, 1keV et 2keV). A droite, perte d'énergie intégrée sur une trajectoire en fonction de l'énergie normale initiale. L'inversion est due à l'accroissement de la longueur de trajectoire avec la vitesse de collision.*

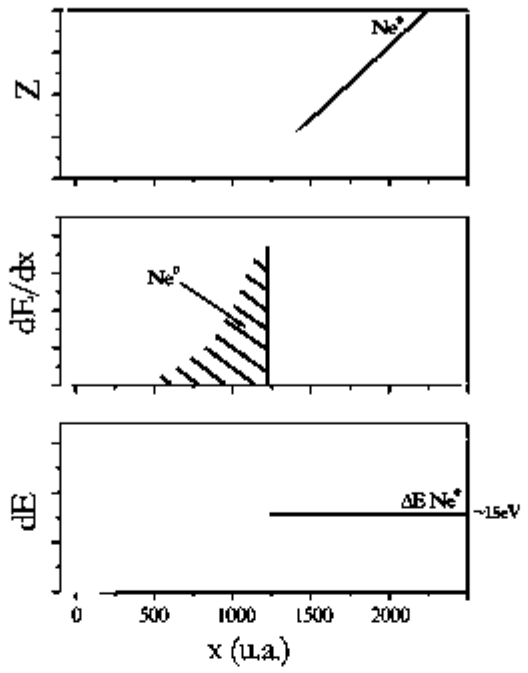

FIG. 5.15 – *Modélisation de la distance ion-surface (Z), du pouvoir d'arrêt (dE/dx) et de la perte d'énergie intégrée sur la trajectoire rasante (dE) d'un ion Ne^+ sur un isolant ionique (avec et sans neutralisation à l'apex). Si la neutralisation à lieu, le projectile n'étant plus couplé aux phonons ne perd alors plus d'énergie.*

5.2.3 Mesures de perte d'énergie par excitation des phonons optiques

Pour illustrer ce type de perte d'énergie nous avons utilisé un faisceau Ne^+, d'énergie variant de 500 eV à 3keV, sur une surface de LiF en incidence rasante. Outre le fait qu'il faut utiliser un ion en collision sur un isolant ionique, le choix du projectile Ne^+ déjà adopté par H. Winter *et al* [50] se justifie par le fait que la neutralisation est faible[9] ce qui permet donc d'étudier des trajectoires sans processus d'échange de charge.

Sur la figure 5.16 nous avons représenté en superposition les profils d'intensités et de perte d'énergie pour les particules diffusées Ne^+ et Ne^0 en fonction de l'angle de diffusion θ_{diff}. Le faisceau diffusé contient de l'ordre de 22 % de particules neutres, dont la perte d'énergie associée (17,5 eV) représente environ la moitié de celle du Ne^+ diffusé (30 eV) (Fig. 5.17). Comme les Ne^0 sont neutralisés en moyenne à l'apex de la trajectoire (Sec. 2.2), ces projectiles ne passent en moyenne que la moitié de la trajectoire sous forme d'ions. Le couplage avec les phonons n'ayant lieu que lorsque le projectile est ionisé, ces projectiles n'accumulent la perte d'énergie associée à l'excitation des phonons que sur la première partie de la trajectoire. Cependant, l'interprétation de la perte d'énergie de la particule neutre contient des informations liées à l'énergétique et à l'évolution de la neutralisation et sera étudiée dans les chapitres suivants.

Si on se concentre sur les ions Ne^+ diffusés, on voit avant tout que la perte d'énergie a un comportement radicalement différent de celui du aux pertes élastiques par collisions binaires : la perte d'énergie augmente lorsque l'angle de diffusion diminue. L'interaction avec les phonons peut expliquer qualitativement ce comportement. En effet, plus l'ion interagit avec la surface sous incidence rasante et plus la distance passée sous une certaine altitude est grande. La perte d'énergie étant fonction de la distance parcourue à chaque altitude, elle sera en première approximation plus importante pour un ion très rasant. On peut approfondir cet aspect en essayant de soustraire la contribution de la perte d'énergie par collisions binaires

[9] Cet aspect de neutralisation Auger sera détaillée dans le chapitre 9.

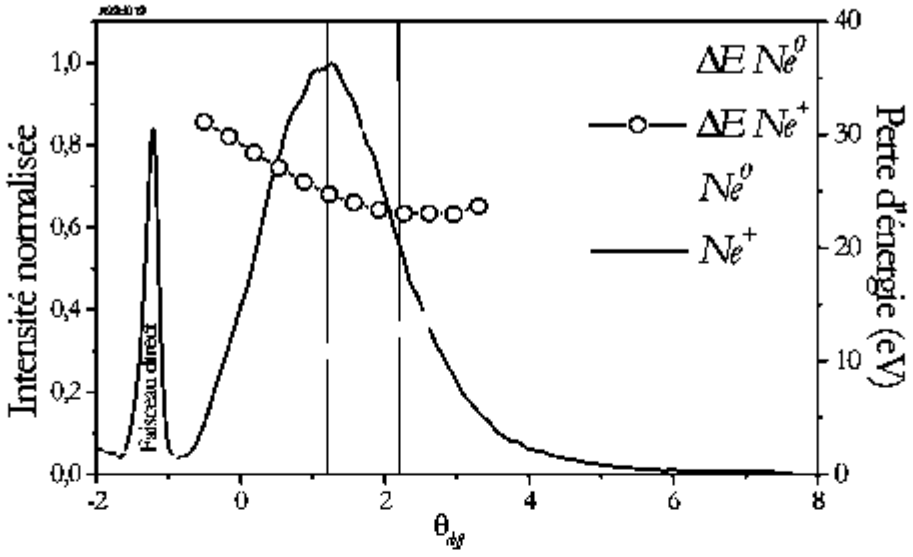

FIG. 5.16 – *Perte d'énergie moyenne (cercles et carrés) des projectiles diffusés dans l'interaction Ne^+/LiF (1keV, θ_{inc}=1,2deg.) en fonction de l'angle de diffusion θ_{diff}. Les profils angulaires (lignes continues) sont également représentés.*

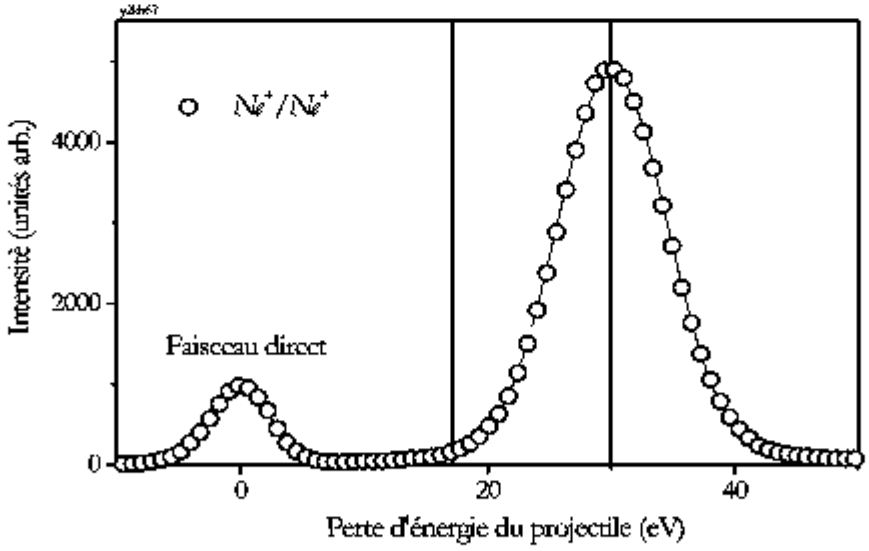

FIG. 5.17 – *Spectres de perte d'énergie pour chacune des espèces (Ne^+ et Ne^0) diffusés par une surface de LiF pour un faisceau incident de 1 keV de Ne^+ (ce faisceau direct est également représenté définissant ainsi l'origine des pertes d'énergie) sous une incidence proche de 1 deg. Pour cette collision, moins de 25% de neutre compose le faisceau diffusé. Pour faciliter la comparaison avec l'ion, l'intensité du neutre a été normalisée.*

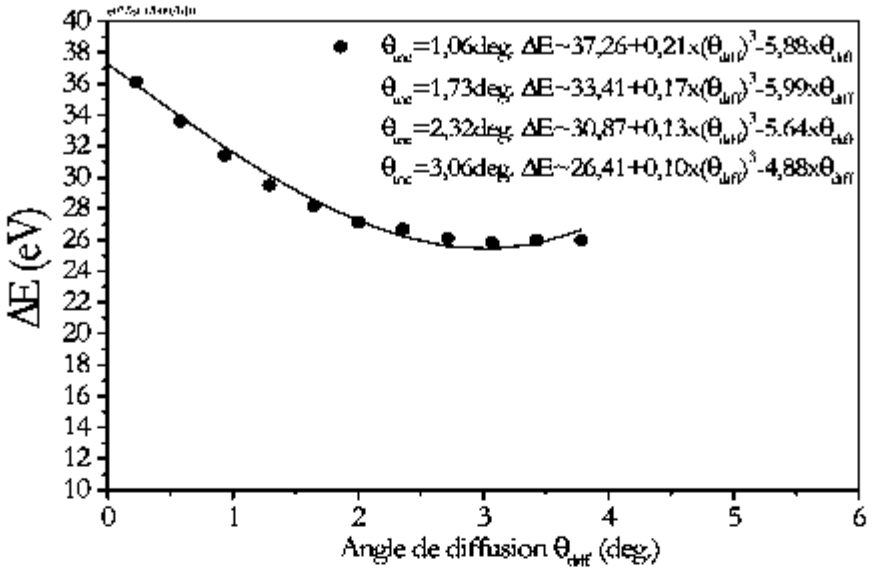

FIG. 5.18 – *Le comportement angulaire de la perte d'énergie subie par les projectiles ioniques peut se décomposer comme la somme d'une décroissance linéaire et d'un accroissement cubique.*

détaillée dans la section 5.1. En effet, les profils angulaires de perte d'énergie se modélisent très bien comme la somme d'un contribution cubique et linéaire quels que soient l'énergie et l'angle d'incidence (Fig. 5.18). Si on prend soin de convertir les angles de diffusions observés en énergie perpendiculaire la perte élastique est très proche de celle mesurée précédemment pour des projectiles Ne^0 comme le montre la figure 5.19. Sur cette figure, la correction élastique est celle mesurée au chapitre précédent avec des projectiles de Ne^0. Cette similitude est justifiée *a posteriori* par la forte similitude des potentiels d'interaction calculés par A.G. Borisov pour les projectiles Ne^+ et Ne^0.

L'évolution de la perte d'énergie (mesurée au maximum du profil de diffusion) avec l'angle d'incidence montre une fois de plus la même évolution que l'on peut décomposer par une composante décroissant linéairement et une contribution de la perte d'énergie élastique en θ^3 (Fig. 5.20 et Fig. 5.21).

5.2.4 Phonons optiques et défauts topologiques

La perte d'énergie associée à l'excitation des phonons optiques est facilement prise en compte dans notre programme de simulation à travers la fonction $\frac{dE}{dz}(z)$ qu'il suffit d'intégrer le long de la trajectoire. L'accord qualitatif avec l'expérience est excellent mais l'accord quantitatif n'est obtenu qu'en multipliant la valeur calculée par un facteur qui dépend de l'énergie de collision. A 1 keV, ce facteur vaut environ 1,5 et augmente légèrement lorsque l'énergie de collision diminue. Cet écart est sans doute attribuable à la faiblesse de l'approximation dipolaire lorsque la distance du projectile à la surface est inférieure ou de l'ordre de la maille cristallographique.

Bien que le calcul décrive correctement le comportement angulaire de la perte d'énergie, à un angle de diffusion donné, il prédit également une distribution de perte d'énergie sous forme d'une fonction delta alors que celle mesurée s'élève à plusieurs eV. Après plusieurs essais, la seule manière d'obtenir une largeur proche de celle mesurée est de prendre en compte une certaine densité de marches monoatomiques. L'effet d'une marche montante ou descendante est modélisée en modifiant brutalement la distance Z à la surface par $Z \pm a/2$ où a est la taille de la maille et donc $a/2$ la hauteur d'une marche. Pour peu que Z soit au moins deux fois plus grand que la taille d'une marche, le principal effet est d'augmenter ou de diminuer soudainement la valeur du couplage de l'ion avec les phonons optiques (Fig. 5.22). La taille moyenne des terrasses nécessaire pour parvenir à un accord est d'environ 1000 unités atomiques (Fig. 5.23). Notons que pour des collisions à un angle d'incidence de 1 deg., cette taille de terrasse est telle que

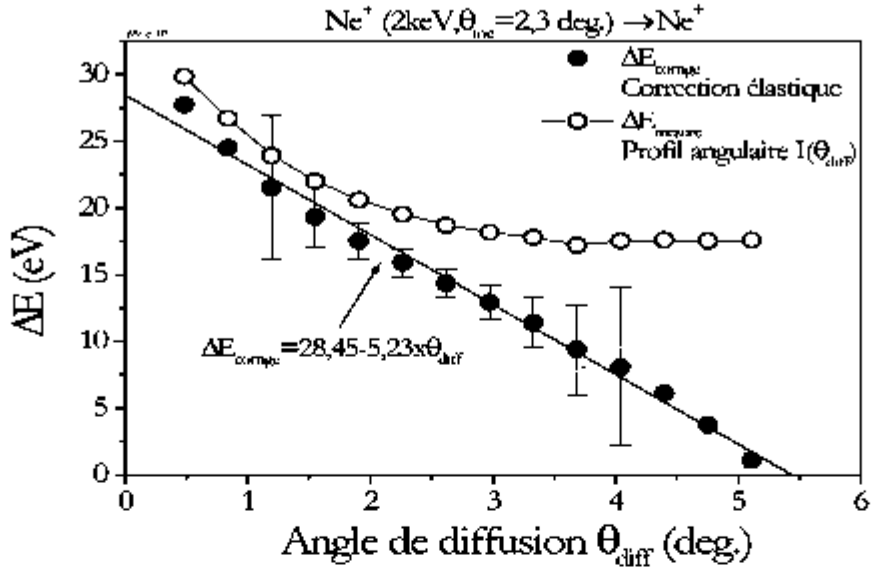

FIG. 5.19 – *Décomposition du comportement angulaire de la perte d'énergie subie par les projectiles Ne^+. La perte d'énergie due à l'excitation de phonons optiques dépend linéairement de l'angle de sortie θ_{diff}.*

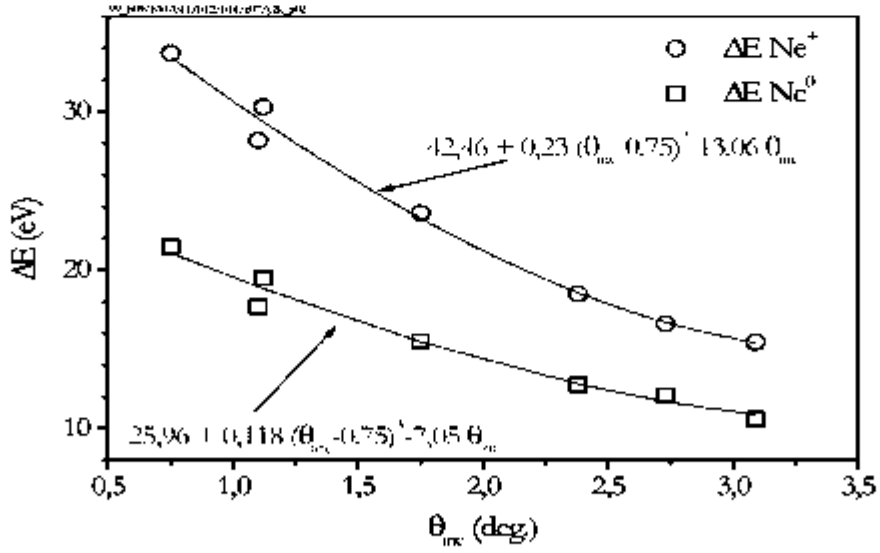

FIG. 5.20 – *Pertes d'énergie mesurées à 2keV en fonction de l'angle d'incidence pour des projectiles diffusés neutres Ne^0 (carrés) et ionisés Ne^+ (cercles).*

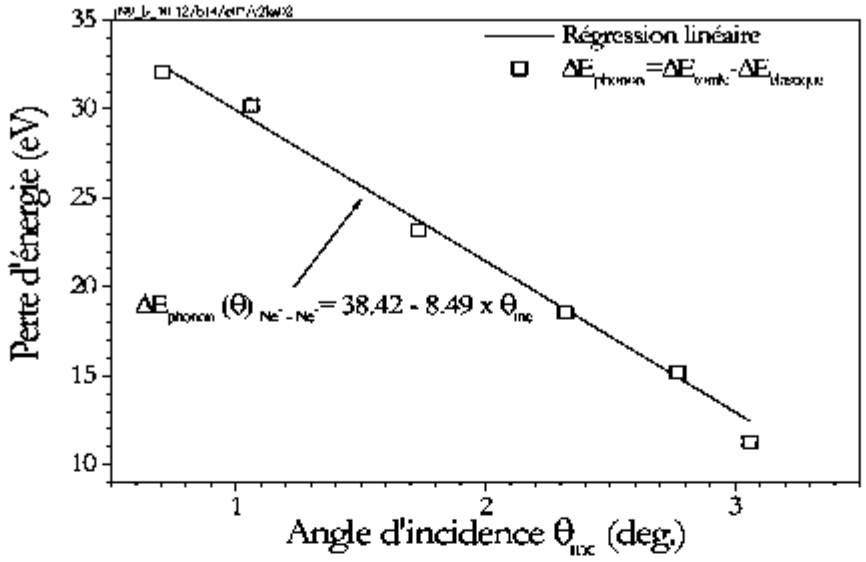

FIG. 5.21 – *comportement angulaire de la perte d'énergie corrigée de la contribution élastique subie par les projectiles Ne^+. La perte d'énergie due à l'excitation de phonons optiques dépend linéairement de l'angle d'incidence θ_{inc}.*

chaque trajectoire survole en moyenne au moins une marche à une altitude $Z < 20$ a.u où le couplage avec les phonons optiques est important. Cette largeur devrait diminuer linéairement lorsqu'on augmente l'angle d'incidence (ou de diffusion) θ puisque la probabilité de rencontrer une marche varie grossièrement comme $\frac{1}{sin(\theta)} \simeq \frac{1}{\theta}$, cependant l'augmentation très rapide de largeur de la distribution de perte d'énergie par collisions binaires masque cette diminution.

5.2.5 Conclusion

La charge portée par un ion modifie profondément les processus impliqués dans la diffusion par un isolant ionique. L'interaction de la charge de l'ion avec sa charge image augmente notablement l'énergie normale près de la surface et produit une déformation significative du profil de diffusion (Log-normal).

Le couplage du champ coulombien du projectile conduit à une excitation efficace des phonons optiques de la surface. L'interaction avec les phonons est d'autant plus importante que l'angle de diffusion ou d'incidence est faible. L'explication en termes de distance d'interaction avec les phonons peut expliquer qualitativement ce comportement : plus les Ne^+ seront diffusés à angle rasant, plus ils passeront de temps proche de la surface et plus ils pourront perdre d'énergie.

5.3 Effet ricochet

Nous avons vu (Fig. 5.12) que, pour un ion, le potentiel de surface résultant de la combinaison de l'*attraction* coulombienne à longue portée entre l'ion et sa charge image et de la *répulsion* de courte portée, présente un minimum peu profond dans la direction normale à la surface. En 1979, Ohtsuki *et al* [52] prédirent à l'aide de simulations numériques qu'un ion arrivant sous incidence rasante sur un métal pourrait se retrouver piégé dans de tels puits de potentiel. Le projectile, en combinant l'oscillation dans ce potentiel et le mouvement de translation parallèle à la surface, décrirait alors une trajectoire en rebonds successifs semblable aux ricochets d'une pierre à la surface d'une étendue d'eau (Fig. 5.24, trajectoire C).

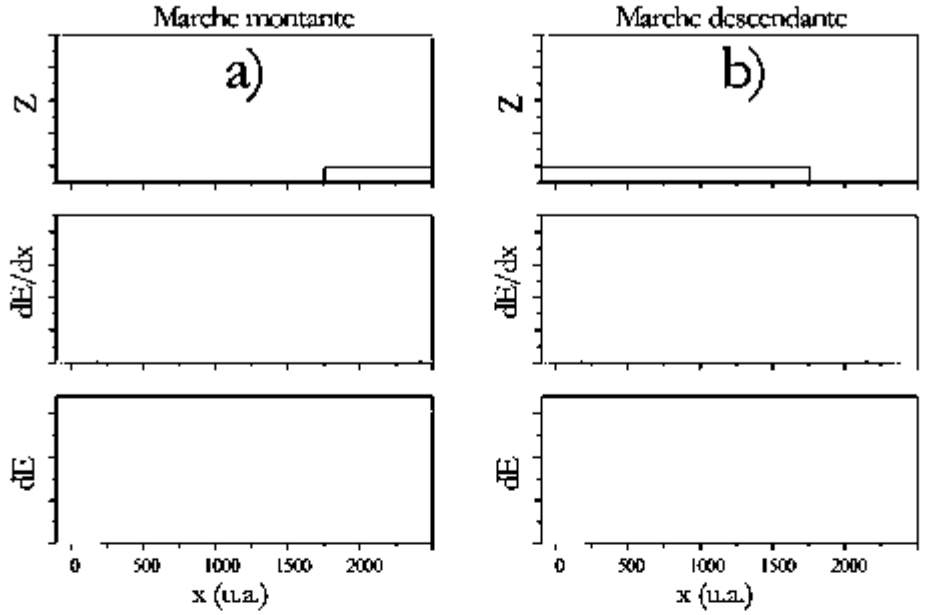

FIG. 5.22 – *Modélisation de la distance ion-surface (Z), du pouvoir d'arrêt (dE/dx) et de la perte d'énergie intégrée sur la trajectoire rasante (dE) d'un ion Ne^+ sur un isolant ionique au passage d'une marche dans les cas d'une marche montante a) ou descendante b) rencontrée en voie de sortie de l'ion.*

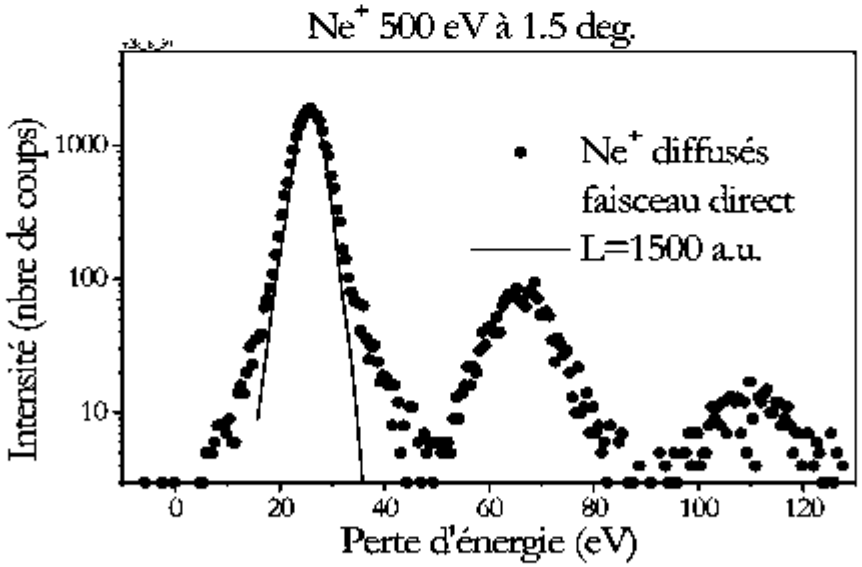

FIG. 5.23 – *Spectres de perte d'énergie des Ne^+ (cercles) diffusés par une surface de LiF pour un faisceau incident de 500 eV. Le faisceau direct est également représenté définissant ainsi l'origine des pertes d'énergie et la résolution expérimentale. La courbe en traits pleins correspond à une simulation faisant intervenir des terrasses monoatomiques de 1500 u.a.. Les pics secondaires seront détaillés au chapitre suivant.*

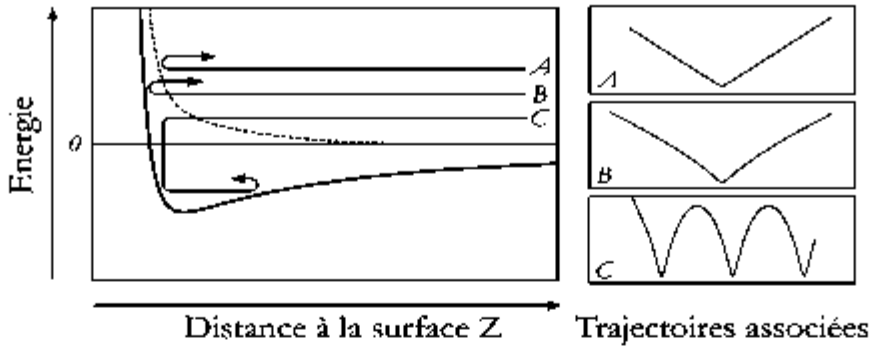

FIG. 5.24 – *Potentiels de diffusion ressenti par un atome (pointillé) et un ion (trait plein) en face d'une surface et trajectoires associées. A et B présentent le cas où le projectile neutre ou ionique vient rebondir une fois sur la surface, C présente le cas ou le projectile ionique perd de l'énergie normale et se retrouve piégé dans un état lié sur la surface.*

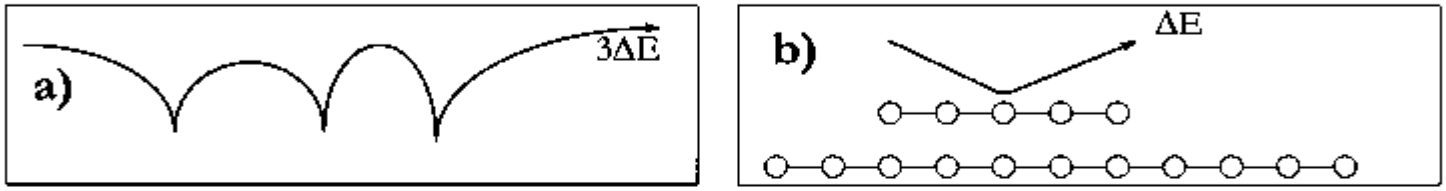

FIG. 5.25 – *Schéma comparatif des trajectoires associées aux processus d'interactions a) en ricochets (skipping motion) et b) en canalisation sous la surface (sub-surface channeling).*

Ces trajectoires singulières que nous désignerons par *l'effet ricochet* (skipping motion) ont depuis été mises en évidence sur de nombreuses surfaces. Sur les surfaces métalliques on peut citer notamment les expériences de Snowdon *et al* [53] avec des faisceaux Si^+ de 0,2 à 2 keV sur une surface de Cu(111) et de Winter et Sommer [2] en utilisant des faisceaux H^+ de 50 keV sur une surface de Al(111). Pour des cibles pseudo-métalliques, Stölzle et Pfandzelter[54][55][56] ont rapporté des observations similaires en utilisant des faisceaux H^+ de 15 à 75 keV sur une surface de graphite polycristallin C(1000), enfin plus récemment les effets de cette trajectoire oscillante ont été également entrevus sur des isolants par Narumi *et al* [57][58] en utilisant des faisceaux H^+ de 30 keV sur des cibles de KCl et SnTe(100).

5.3.1 Ricochets et canalisation sous la surface

Dans ces expériences à grande vitesse de collision, la perte d'énergie, de nature électronique, est localisée très près de la surface. Les spectres de perte d'énergie présentent des pics régulièrement séparés correspondant au nombre de fois où l'ion est venu se "frotter" à la surface (Fig. 5.25*a*). Si ΔE représente la perte d'énergie associée à un seul rebond, la progression des pics de perte d'énergie suit une loi correspondant à 1, 2, 3, n fois ΔE.

Un autre processus d'interaction est parfois invoqué pour expliquer la présence de ces pics discrets dans la perte d'énergie, il s'agit de la *canalisation sous la surface*. Dans cette interaction, l'ion pénètre sous la surface où il subit une canalisation entre les plans atomiques (Fig. 5.25*b*). Dans l'hypothèse où le projectile dissipe le maximum d'énergie lorsque la distance qui le sépare d'un plan atomique est la plus faible, alors la parité du nombre de collisions proches avec les plans atomiques implique une progression en 1, 3, 5, $2n+1$ fois ΔE dans le spectre de perte d'énergie du projectile.

La première mise en évidence de la canalisation sous la surface est due à Kimura *et al* [59], pour des collisions d'ions He^+ très énergétiques (1MeV) sur une surface rugueuse de SnTe avec une énergie normale relativement élevée (~20eV). Dans cette étude les auteurs démontrent que ces structures de progression

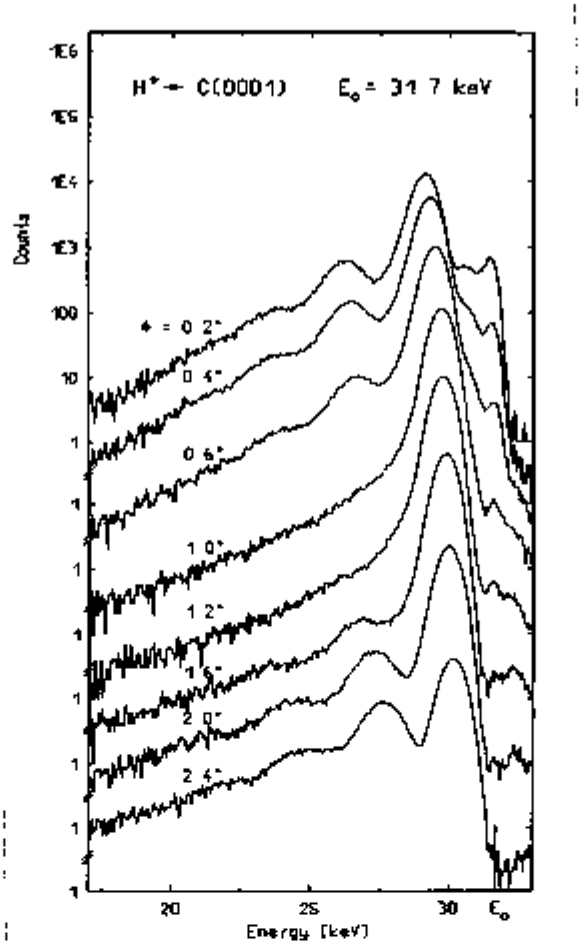

FIG. 5.26 – *Spectres de perte d'énergie de protons diffusés par une surface de graphite pour un faisceau de 31.7 keV. Les spectres sont pris pour plusieurs angles d'incidence (d'après Stölzle et Pfandzelter [55]).*

énergétique 1, 3, 5,.. sont bien visibles dans les spectres impliquant des surfaces rugueuses ou durant les premières étapes de la préparation de la surface (densité de défaut élevée). La canalisation sous la surface, nécessitant la pénétration du projectile dans le solide, sera favorisée par la présence de défauts sur la surface (marches montantes..) [60]. Ce processus est généralement observé pour des énergies normales élevées. Au contraire, l'interaction par ricochets nécessite un bon état de surface mais surtout une énergie perpendiculaire incidente faible afin de faciliter le piégeage.

Le passage d'un mode d'interaction à l'autre a été rapporté par Stölzle et Pfandzelter [54][55] sur une surface de graphite et par Sommer et Winter [2] sur une surface d'aluminium. La figure 5.26 présente le spectre de perte d'énergie obtenu par Stölzle et Pfandzelter pour des protons de 31,7 keV avec des angles d'incidence variant de 0,2 à 2,4 deg. (0,4 eV$<E_p<$55,6 eV). Pour les faibles énergies normales (ϕ <1 deg. correspondant à $E_p<$10eV) le spectre présente des structures dont l'espacement régulier est proche de 1, 2, 3. En augmentant l'angle d'incidence, le premier pic se déplace vers des pertes d'énergie moindres et les structures disparaissent puis réapparaissent, mais cette fois la séparation de pics suit une loi en 1, 3, 5.

La progression des pics étant très différente et facilement identifiable, il était généralement admis qu'elle représentait la signature révélatrice du processus d'interaction avec la surface. Nous allons nous efforcer de démontrer que cette conclusion ne s'applique pas du tout pour nos expériences puisque la perte d'énergie par couplage avec les phonons optiques est de longue portée et produit, en surface, une progression 1, 3, 5, $2n+1$ fois ΔE des pics de perte d'énergie. Enfin, bien que ces phénomènes d'absorption transitoire soient connus et régulièrement observés, de nombreuses interrogations concernant notamment les conditions de piégeage et de libération des particules restent en suspend. Après avoir analysé l'effet de la température, de

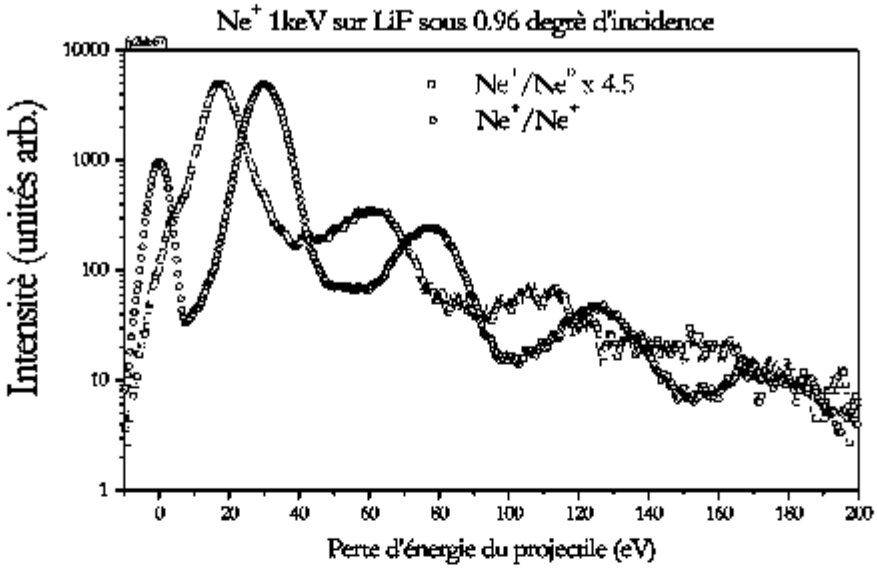

FIG. 5.27 – *Spectre de perte d'énergie des Ne^+ et Ne^0 diffusés lors de l'interaction d'un faisceau Ne^+ de 1keV sur LiF sous une incidence de 0,95 deg. . Le premier pic présent dans le spectre de Ne^+, provient du faisceau direct et sert de référence énergétique. L'intensité associée au neutre a été normalisée.*

l'angle d'incidence et de l'énergie de l'ion sur ce processus, nous essaierons d'évaluer, à l'aide de simulations numériques, l'importance relative des différents mécanismes de piégeage et de libération.

5.3.2 Observation des pertes d'énergies

La figure 5.27 présente le spectre de perte d'énergie des différentes espèces diffusées d'un faisceau Ne^+ de 1keV par une surface de LiF sous une incidence de 0,95 deg. ($E_p \simeq$0,3 eV). Pour les ions Ne^+ diffusés, le pic dominant se situe vers 29±1 eV, ce pic que nous désignerons par a^+ est suivi de trois échos bien résolus notés b^+, c^+ et d^+ et régulièrement espacés de 47.5±1.5 eV. Cette structure est également observée pour les Ne^0 diffusés[10], mais elle est décalée d'environ 11 eV vers les plus basses énergies. L'espacement des pics sur le spectre de perte d'énergie des neutres semble également être de l'ordre de 50eV[11]. L'échelle logarithmique adoptée pour la représentation permet de voir que l'intensité relative associée aux pics d'écho décline exponentiellement.

Pour ce système et dans des conditions de collision comparables, nous avons déjà discuté de la nature des pics dominants a^+ et a^0, ceux ci sont dus à l'excitation de phonons optiques (Sec. 5.2.3).

La perte d'énergie étant maximale au point de rebroussement, le projectile accumule une certaine perte d'énergie ΔE à chaque collision proche avec la surface (ou avec un plan atomique dans le cas d'une canalisation sous la surface) correspondant en première approximation à la perte d'énergie d'un projectile qui aurait simplement rebondi sur la surface (pic a^+).

Dans le cas d'un piégeage sur la surface, la neutralisation possible du projectile à chacun de ses rebonds, implique l'arrêt de l'attraction par sa charge image qui le maintenait jusqu'à présent près de la surface. La libération est alors immédiate. Le couplage avec les phonons n'ayant lieu que lorsque le projectile est sous forme ionique, une fois neutralisé il n'accumule plus de perte d'énergie. A l'image de la séparation qui existe

[10]Nous adopterons une notation semblable c.à.d. a^0 pour le premier pic b^0,c^0 et d^0 pour les pics d'écho suivants.

[11]Seul 20 % du faisceau est diffusé sous forme de neutre, le manque de statistique pour ce projectile diffusé rend plus incertaine l'évaluation de sa perte d'énergie.

entre les pics a^+ et a^0, les pics associés à deux rebonds b^+ et b^0, à trois rebonds c^+ et c^0...etc., partagent la même histoire jusqu'à la neutralisation. Les spectres de perte d'énergie des Ne^+ et Ne^0 présentent donc la même structure en pics équidistants, et sont décalés l'un par rapport à l'autre de la quantité d'énergie associée à l'interaction avec les phonons sur la voie de sortie du projectile.

Dans le cas d'une canalisation sous la surface cette neutralisation n'implique que l'arrêt de la perte d'énergie et non la libération du projectile. Le projectile neutre peut continuer à être canalisé entre les plans atomiques de façon identique au Ne^+, mais les collisions avec ceux-ci n'impliquent alors plus de perte d'énergie sous forme d'excitation de phonons. On peut remarquer dans ce cas que la parité obligatoire dans la perte d'énergie du Ne^+ n'a pas à être respectée pour la perte d'énergie du Ne^0. Il semble alors difficile de concilier l'observation des spectres de pertes d'énergie de structure identique pour Ne^+ et Ne^0 avec une interprétation en canalisation sous la surface. Nous allons voir dans la section suivante d'autres arguments en faveur d'une interprétation en terme de ricochets sur la surface.

5.3.3 Distribution angulaire des pics de ricochet

Profils de diffusion angulaire des pics de perte d'énergie La différence d'énergie nécessaire pour permettre la libération d'un ion piégé sur la surface ou sous la surface a laissé certains penser que la nature de l'état lié pourrait être reflétée par l'angle de sortie du projectile.

Cette dépendance de comportement angulaire en phase de sortie a ainsi été étudié par Wilke [61][62] pour des protons de 25.1 keV diffusés par une surface d'Al(111) en utilisant deux angles d'incidences fixes 0,32 et 0,82 degrés (E_p=0,8 et 5,1 eV respectivement). Pour 0,32 deg. l'auteur montre que la collision est réalisée sous forme de ricochets et qu'il suffit alors de peu d'énergie perpendiculaire pour sortir de ces états faiblement liés. En conséquence, l'intensité de diffusion associée aux pics de perte d'énergie par ricochet se retrouve être spéculaire ou sous-spéculaire. Pour un angle d'incidence plus élevé 0,82 deg., le régime relève très nettement de la canalisation sous la surface. Les particules, pour pouvoir sortir de la surface doivent subir des interactions violentes avec les atomes des plans atomiques. Ces particules seront ainsi détectées à des angles potentiellement plus élevés que l'angle de diffusion spéculaire.

Mais, cette différence de comportement n'est pas suffisamment franche pour pouvoir séparer les deux régimes. En effet dès 1986, Ohtsuki [63] montra à l'aide de simulations numériques que des ions diffusés après avoir été piégés dans de tels états perdent la mémoire de l'angle d'incidence. Expérimentalement Narumi [58] a observé ce comportement indépendant de l'angle d'entrée dans la distribution angulaire des H^+ diffusés de façon très rasante et ayant subi plus d'un cycle de perte d'énergie sur une surface monocristalline de KCl. Ainsi, pour des angles suffisamment rasants l'angle de sortie des ions qui ont subi des ricochets peut très bien être surspéculaire.

Le profil de gauche de la figure 5.28 présente la distribution de l'intensité associée aux différents pics présents dans le spectre de perte d'énergie de l'ion en fonction de l'angle de sortie. Nous constatons que l'angle de diffusion est identique pour tous les pics secondaires et qu'il très nettement sous spéculaire. De plus la largeur est indépendante du nombre de cycle de perte d'énergie.

Cette constatation vaut également pour la distribution angulaire des différents pics présents dans le spectre de perte d'énergie du neutre (profil de droite de la figure 5.28). Ici l'angle de diffusion est encore plus nettement sous spéculaire. Cette distinction des angles de diffusion est facilitée par l'absence de l'attraction par la charge image qui a pour effet de "tasser" les angles de sortie (Sec. 5.2.1). La largeur de la distribution d'intensité associée aux différents pics ayant subi plus d'un cycle de perte d'énergie est identique mais diffère très largement de la largeur du profil des neutres directement diffusés.

La figure 5.29 présente l'angle moyen de sortie des pics associés à au moins deux rebonds en fonction de l'angle d'incidence. L'angle de diffusion des pics secondaires dépend linéairement de l'angle d'incidence. Ce comportement semble indiquer que les ions qui sont piégés par le potentiel dynamique dans ces cycles de perte d'énergie ne perdent que partiellement la mémoire de l'angle d'entrée dans ces cycles (angle d'incidence).

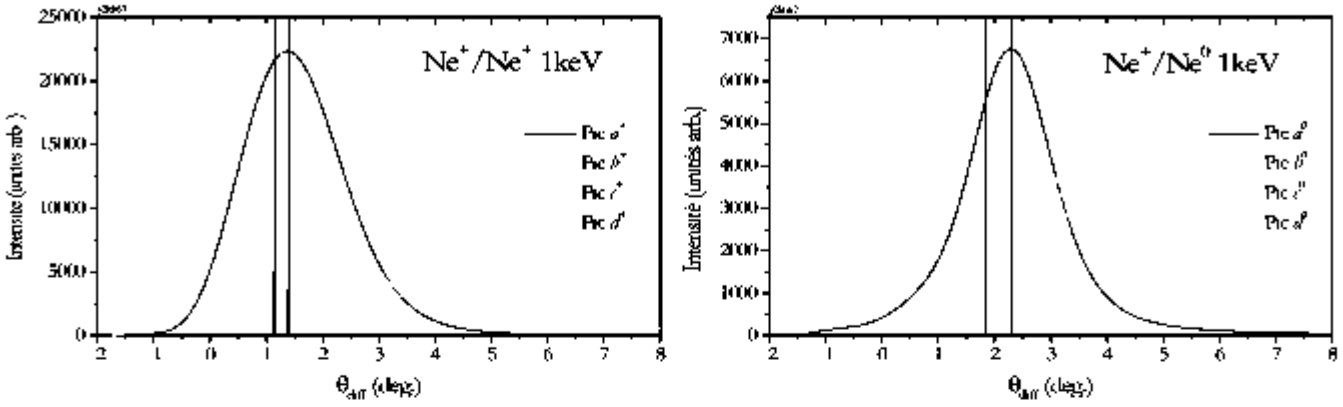

FIG. 5.28 – *Profils angulaires des Ne^+ (à gauche) et Ne^0 (à droite) diffusés après un cycle de perte d'énergie (pics a^+ et a^0), deux cycles (pics b^+ et b^0),... pour un faisceau de Ne^+ de 1keV sous 1,4 deg. d'incidence sur LiF. Les intensités associées aux pics d'écho ont été normalisées (et ajustées par une fonction polynomiale) pour faciliter les comparaisons.*

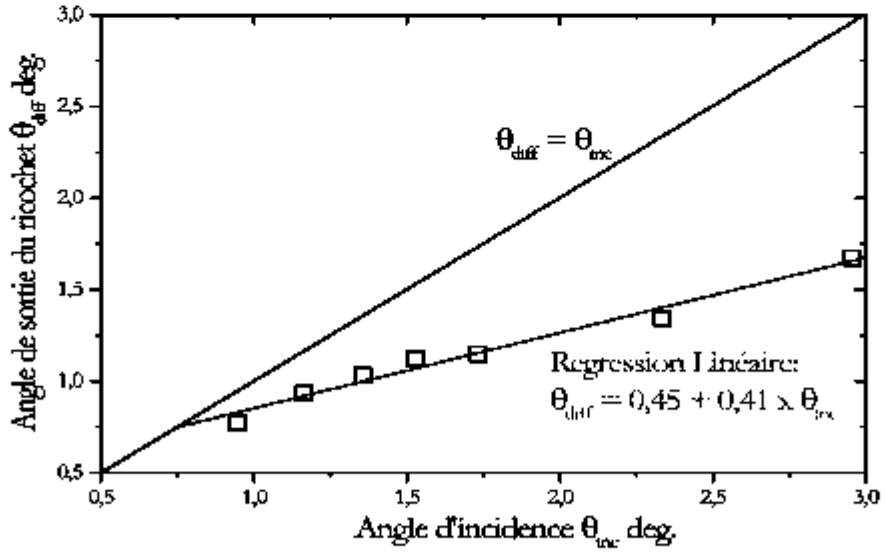

FIG. 5.29 *Dépendance de l'angle de sortie des pics secondaires en fonction de l'angle d'incidence.*

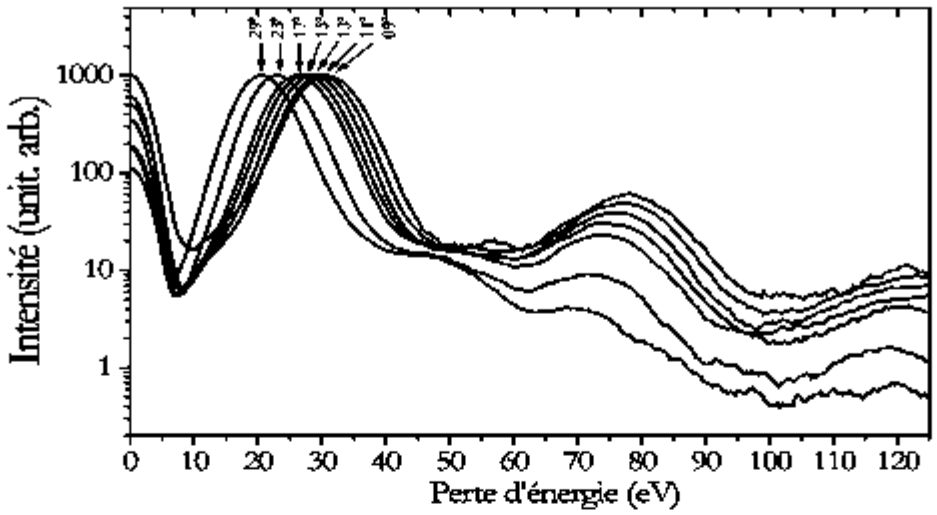

FIG. 5.30 – *Variation de la position des différents pics de perte d'énergie en fonction de l'angle d'incidence.*

Comportement angulaire de la perte d'énergie des pics "d'écho" Les variations angulaires des pertes d'énergie associées aux échos se comportent toutes de la même façon et suivent le comportement angulaire en fonction de l'angle de diffusion θ_{diff} de la perte d'énergie du pic primaire (a^+). La perte d'énergie augmente lorsque l'angle de sortie diminue de sorte que la séparation entre chaque pic d'écho reste constante en fonction de l'angle de diffusion. Qualitativement, le comportement angulaire de la perte d'énergie des ions ne dépend que de la voie de sortie du projectile. Nous avons expliqué précédemment comment l'augmentation de la distance d'interaction avec les phonons pour un angle de sortie rasant expliquait cette augmentation de la perte d'énergie.

5.3.4 Influence de l'angle d'incidence et de l'énergie initiale.

La figure 5.30 présente l'évolution du spectre de perte d'énergie des projectiles diffusés en fonction de l'angle d'incidence. On remarque sur cette figure un déplacement général vers les basses énergies ainsi qu'un affaiblissement des intensités associées aux pics d'écho lorsque l'angle d'incidence augmente. Le déplacement du premier pic s'explique au premier ordre par la réduction de la longueur d'interaction avec les phonons. L'atténuation des échos à mesure que l'angle d'incidence augmente révèle la nature du piégeage. Pour mieux caractériser ce comportement nous avons reporté sur la figure 5.31 la somme des intensités associées aux pics d'écho divisée par l'intensité totale diffusée. Cette figure représente l'évolution de la probabilité de capture ou de pénétration dans la surface en fonction de l'angle d'incidence. L'augmentation de la probabilité de piégeage lorsque l'angle d'incidence diminue caractérise une capture superficielle.

Les séparations énergétiques entre les pics a^+ et b^+ et entre b^+ et c^+ ont été reportées sur la figure 5.32. Cette séparation correspond à la perte d'énergie accumulée par un ion pendant une oscillation dans le potentiel de piégeage. En augmentant l'angle d'incidence la séparation des pics ne varie pas. Cette séparation est indépendante de l'angle d'incidence et vaut 47±1 eV pour un faisceau de 1keV.

La figure 5.33 montre que cet espacement suit linéairement la vitesse du projectile. Pour une même énergie perpendiculaire, les projectiles décrivent, quelles que soient leurs énergies parallèles, le même mouvement oscillatoire dans le puits de potentiel. Le pouvoir d'arrêt étant fonction de la longueur parcourue à une certaine altitude, on peut voir dans ce comportement croissant, une augmentation de la distance moyenne parcourue pendant chaque oscillation. Plus le projectile sera rapide et plus la perte d'énergie

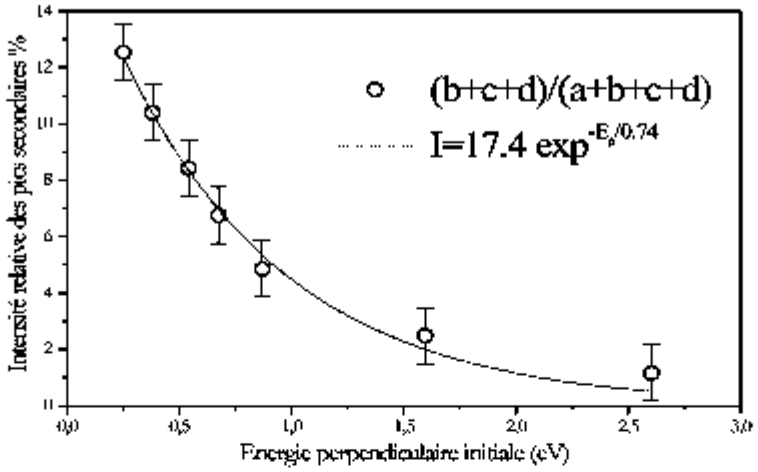

FIG. 5.31 – *Probabilité de piégeage en fonction de l'énergie normale. L'augmentation de cette probabilité lorsque l'angle d'incidence diminue est caractéristique d'une capture superficielle.*

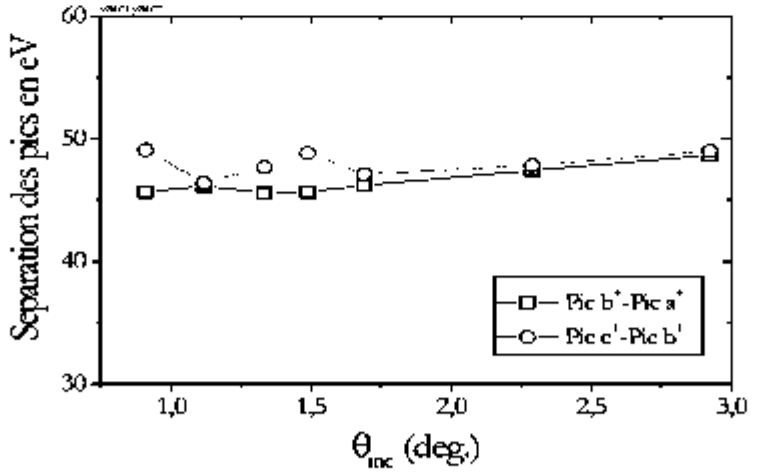

FIG. 5.32 – *Comportement angulaire de la séparation des pics associés aux cycles de perte d'énergie.*

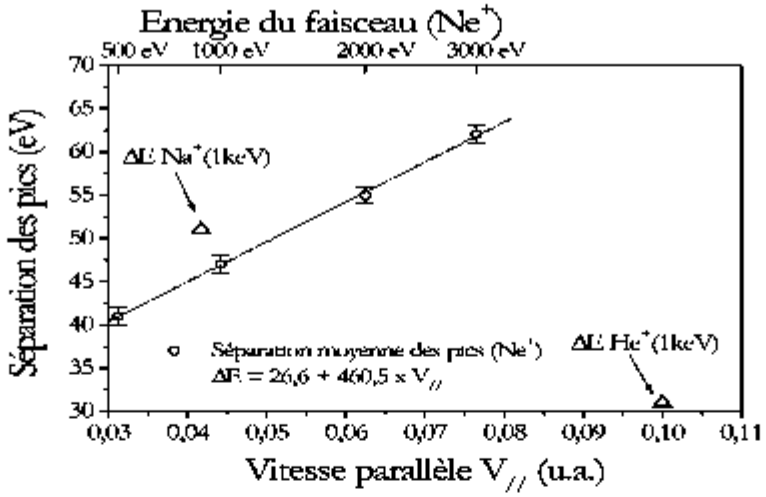

FIG. 5.33 – *Espacement entre les pics successifs de perte d'énergie des Ne^+ diffusés (cercles) en fonction de l'énergie de collision. Les triangles correspondent au même effet observé avec d'autre projectiles à 1 keV (Na^+ et He^+).*

totale sur un cycle devrait être importante. Bien que, dans sa définition, le pouvoir d'arrêt ne dépende que de la vitesse du projectile (Eq. 5.4), on voit sur la figure 5.33 pour des projectiles Na^+ et He^+ que la perte d'énergie sur un cycle semble dépendre également de la masse du projectile. Cet effet est peut être dû au potentiel répulsif propre à chaque ion qui donne lieu à des trajectoires plus ou moins proches de la surface.

5.3.5 Calcul de la perte d'énergie sur une demi-trajectoire

La structure de perte d'énergie observée est proche de ΔE, 3ΔE, 5ΔE, etc... La perte d'énergie observée n'est pas proportionnelle au nombre de fois où le projectile est venu en contact avec la surface. En effet, il semble difficile d'imaginer un processus imposant un nombre pair de rebonds. En fait, la longue portée du couplage avec les phonons optiques permettant au projectile de perdre de l'énergie jusqu'à une distance de l'ordre d'une vingtaine d'unités atomiques de la surface (Fig. 5.14), la perte d'énergie du projectile n'est pas restreinte au point tournant de la trajectoire.

La figure 5.34 présente la perte d'énergie calculée qui serait accumulée sur une demi-trajectoire par un ion d'énergie normale E_p. Pour les états liés ($E_p \leq 0$), la courbe présente un maximum qui résulte de la compétition de différentes contributions : plus l'ion est piégé en profondeur dans le puits et plus le point tournant intérieur[12] de sa trajectoire est loin de la surface et plus la période associée à un rebond est courte (diminution de la perte d'énergie moyenne), mais plus le point extérieur est proche de la surface (augmentation de la perte d'énergie moyenne). On peut remarquer sur cette figure que la perte d'énergie de toutes ces trajectoires liées présente un maxima qui est de l'ordre de deux fois la perte d'énergie sur une trajectoire non liée en particulier pour une trajectoire correspondant à une énergie normale d'approximativement 0,5 eV. Il résulte que la perte d'énergie sur un simple rebond n'est pas la même que celle accumulée sur un cycle d'oscillations dans le puits (trajectoire piégée). Un nombre entier de rebonds engendrera alors la structure observée proche de ΔE, 3ΔE, 5ΔE, ...

[12]Le point tournant intérieur représente, dans une trajectoire oscillante, le point le plus proche de la surface. Le point tournant extérieur représente le point le plus haut de cette trajectoire.

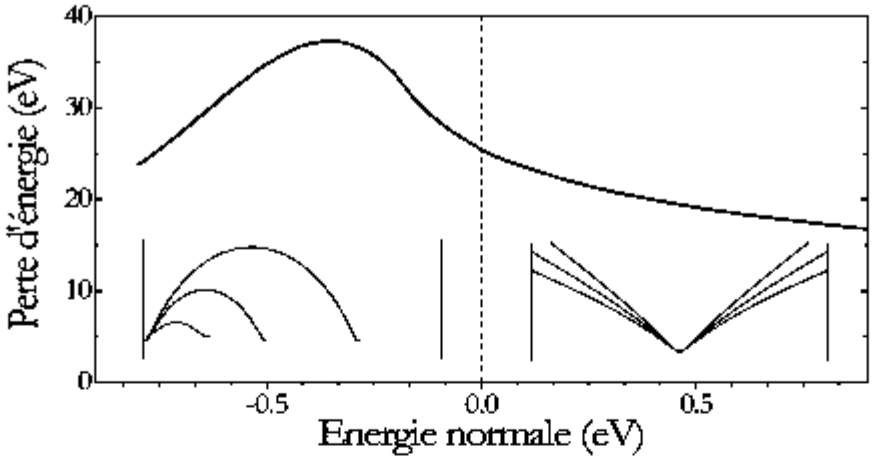

FIG. 5.34 – *Perte d'énergie accumulée sur une demi-trajectoire en fonction de l'énergie normale. En encart, certaines trajectoires pour les états liés ($E_p < 0$) et pour les états libres ($E_p > 0$) sont représentées.*

5.3.6 Modèles de piégeage et de libération

La nature des structures étant comprise, il nous reste à expliquer comment l'ion peut être piégé par son potentiel image près de la surface. Puisque l'effet ricochet a été observé sur de nombreux types de cible, il faut expliquer le piégeage par un phénomène relativement universel qui ne dépende pas, dans son principe, de la nature de la cible. Différents mécanismes de piégeage ont déjà été évoqués, parmi lesquelles on peut citer des transferts d'énergie inélastiques [53][64][65], la rencontre de marche [58][66] et les vibrations thermiques [45][58][67][66][43].

Capture par les marches Nous avons vu dans la section 5.2.4 que la présence de marches monoatomiques de 1500 a.u. est nécessaire pour obtenir un bon accord sur la largeur des pics de perte d'énergie des ions Ne^+. On observe également sur le profil angulaire des Ne^0 diffusés des indices en ce sens, la figure 5.35 montre en plus du profil Log_normale de diffusion deux petites contributions. Ce type de singularité a été interprété [68][69] comme provenant d'une accumulation de trajectoires "couchées" sur la surface par les marches descendantes.

La figure 5.36 représente le changement d'énergie potentielle au passage d'une marche descendante et l'influence de ce passage sur la trajectoire de l'ion. La figure de gauche traduit juste la différence de potentiel ressentie par un ion qui d'un potentiel $V(Z)$ se retrouve soudainement dans un potentiel $V(Z+h)$ où h représente la hauteur d'une marche monoatomique ($h = a/2$). La condition de piégeage s'explique ainsi pour une marche descendante : le projectile vient s'écraser sur une terrasse en convertissant son énergie cinétique normale en énergie potentielle, au passage de la marche il se retrouve subitement dans un autre environnement de potentiel en ayant perdu beaucoup de son énergie cinétique normale. On voit que si la marche est franchie à proximité du point tournant, la perte d'énergie associée au passage d'une marche peut être suffisante pour permettre la capture du projectile dans un état lié du puits de potentiel.

On peut noter que si la distance ion/surface[13] (Z) favorable pour la capture est très restreinte, le fait que l'on se trouve en incidence rasante implique que la distance (Z) parcourue (par rapport à la marche) en dessous de cette altitude peut être grande (le point tournant représente l'altitude à laquelle l'ion passe le plus de temps). On peut alors définir une section efficace de capture comme le rapport de la distance parcourue sous cette altitude critique sur la distance moyenne séparant deux marches descendantes. En

[13]On peut définir une altitude critique au-delà de laquelle l'ion qui franchit la marche n'est pas capturé.

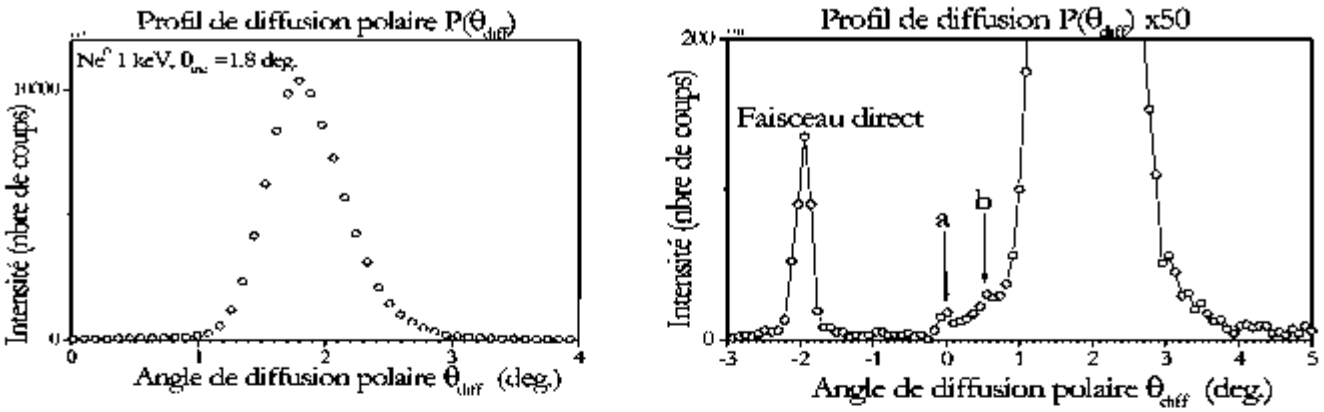

FIG. 5.35 – *Profil de diffusion polaire obtenue avec un faisceau de Ne^0 de 1keV sur une surface de LIF(100) (θ_{inc}=1,8 deg.). Les pics a et b peuvent être attribués à des singularités de type arc-en-ciel.*

supposant une taille de terrasse de 1000 u.a. [58], la probabilité de capture de l'ion peut atteindre environ 20%. La capture sur une marche montante s'explique avec les mêmes arguments mais elle conduit à des pertes d'énergie normale qui même si elles s'étendent sur une plus grande altitude sont bien moindres (≃0,1 eV). Dès lors, il faut invoquer le passage de plusieurs marches montantes successives pour expliquer la capture, ce qui diminue d'autant la probabilité qu'un tel évènement survienne.

Si la capture est relativement efficace ($\simeq 10-20\%$), il faut invoquer une libération bien plus efficace pour expliquer la forte proportion de projectiles ayant subi des ricochets (Fig. 5.31). Or si la libération du neutre peut aisément s'expliquer par sa neutralisation potentielle lors d'un rebond sur la surface, l'explication de la libération de l'ion est plus délicate puisse qu'elle implique des conditions symétriques du piégeage c'est à dire la rencontre favorable d'un marche montante. De plus, pour expliquer les structures régulières de la perte d'énergie il faut que cette libération ait lieu au moment opportun. Ce qui revient à imposer une relation de phase entre l'apparition d'une marche montante et la période moyenne des trajectoires oscillantes. Finalement, la faible probabilité que de telles conditions soit respectées, nous a amené à considérer une autre voie de capture : l'agitation thermique de la surface.

Capture par vibration thermique Pour mettre en évidence le rôle joué par l'agitation thermique de la surface sur la capture d'un ion on utilise un faisceau Ne^0. De façon à sonder la surface dans les mêmes conditions géométrique et énergétique que le ferait l'ion que l'on étudie, on augmente l'énergie perpendiculaire de la valeur de la charge image en choisissant un angle d'incidence plus élevé. Le profil obtenu est représenté sur la figure 5.37. Nous voyons sur cette figure qu'une fraction non négligeable de l'intensité de diffusion est obtenue pour des angles inférieurs à l'angle critique θ_c. Cet angle est défini par $\theta_c = sin^{-1}\sqrt{\frac{E_{im}}{E_0}}$ et représente l'angle limite en dessous duquel le projectile, s'il se trouvait sous sa forme ionique, ne pourrait vaincre l'attraction de sa charge image $E_{im} \simeq 0,7$ eV et ainsi s'échapper de la surface.

Cette distribution d'angles de diffusion peut se comprendre comme un changement de l'orientation locale de la surface perçu par le projectile. Cette orientation locale est définie par les quelques atomes de la surface qui participent à la déflexion. La figure 5.38 schématise l'influence de l'agitation thermique sur l'environnement de la collision. A température nulle (et en moyenne), les atomes définissent un plan parallèle au plan microscopique (Fig. 5.38 a). En revanche, l'agitation thermique peut amener les quelques atomes qui participe à la déflexion à changer microscopiquement l'environnement perçu par le projectile le guidant alors vers des angles sur spéculaires ou sous spéculaires (Fig. 5.38 b et c). Si les ions sont guidés sous l'angle critique, ils restent piégés sur la surface.

Il est intéressant de noter que cette façon de voir l'interaction locale avec la surface permet d'interpréter

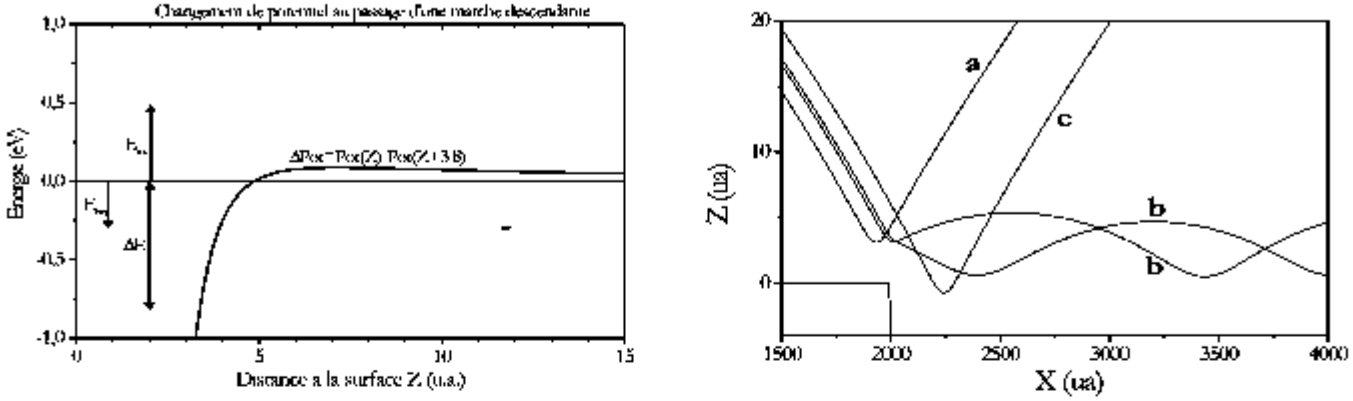

FIG. 5.36 – *A gauche : potentiel (ligne fine) et différence de potentiel ΔPot (ligne épaisse) au passage d'une marche descendante. Pour illustrer l'effet de piégeage que peut avoir la rencontre d'une telle marche, nous avons représenté la variation de potentiel ressentie par un ion d'une énergie normale E_{inc} =0,5 eV (ligne pointillée) lorsqu'il franchit une marche descendante alors qu'il se trouve à une altitude de 3,3 u.a. (son point tournant se trouve à 3,2 u.a.). La transition de potentiel lui fait perdre environ ΔE=0,8 eV, ce qui le conduit à être piégé dans un état lié de la surface avec une énergie de liaison E_{lia} =0,8 eV.*
A droite : modification des trajectoires au passage d'une marche descendante. Certaines conditions concernant l'altitude à laquelle le passage de marche est franchi, permettent à l'ion d'être piégé (trajectoires b). Si la transition de potentiel a lieu trop loin du point tournant, les trajectoires ne sont que très légèrement modifiées (trajectoires a et c).

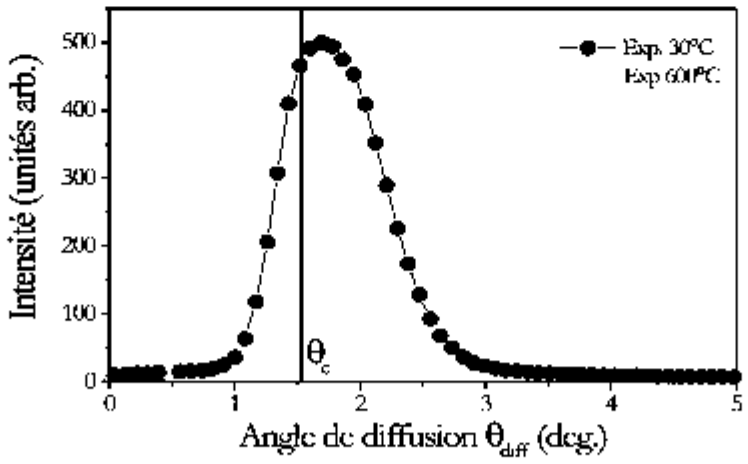

FIG. 5.37 – *Profil de diffusion d'un faisceau de Ne^0 à 1,8 degrés d'incidence sur une cible de LiF. Voir le texte pour la définition de θ_c.*

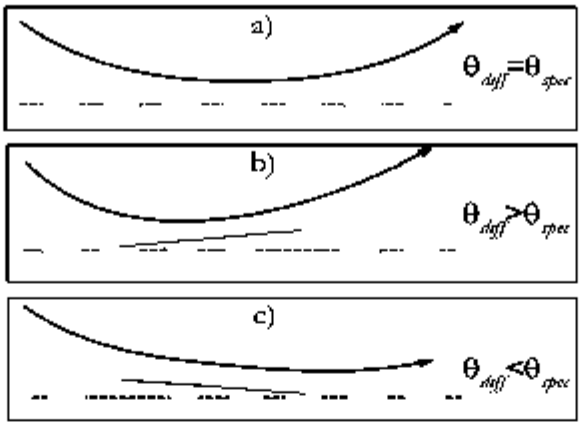

FIG. 5.38 – *Le projectile peut percevoir différentes orientations locales de la surface induites par l'agitation thermique. a) En moyenne la surface rencontrée est atomiquement plane ce qui conduit à une diffusion spéculaire. b) et c) Le changement d'orientation locale peut guider le projectile vers des angles sur-spéculaires ou sous spéculaires.*

la forme fortement asymétrique des profils de diffusion. En effet, nous avons précédemment vu dans la section 5.1.3 que le nombre moyen d'atome N participant à la déflexion variait en $1/\theta$, ainsi plus la déflexion a lieu avec un angle de sortie rasant, et plus le nombre de site rencontré est grand. La probabilité de rencontrer un alignement favorable moyen de N atomes diminuant avec le nombre d'atomes impliqués, la distribution d'intensité aux petits angles est moins favorisée. Des travaux sont en cours pour essayer de quantifier ces aspects statistiques.

Le profil angulaire s'élargissant lorsque la température augmente, on s'attend à trouver plus d'ions sous l'angle critique. La fraction de ricochets en fonction de la température présentée sur la figure 5.39 semble au contraire relativement constante. En fait, si la fraction d'ions se trouvant potentiellement sous l'angle critique augmente, la partie au-delà de cet angle augmente également, si bien que le rapport des deux ne semble pas, au premier ordre, présenter de dépendance avec la température.

La fraction du nombre de projectiles diffusés sous forme neutre ayant effectuée un ricochet semble d'après cette figure diminuer avec la température. Cette diminution peut se comprendre par une augmentation de la probabilité de neutralisation avec la température[14]. En augmentant l'amplitude moyenne de vibration des atomes de surface on augmente la probabilité de collisions proches et donc de neutralisation. Cet aspect sera détaillé dans le chapitre 9 consacré à la neutralisation Auger.

5.3.7 Conclusion

La figure 5.40 représente les résultats de la simulation superposés aux spectres de perte d'énergie des projectiles Ne^+ et Ne^0 diffusés lors de l'interaction d'un faisceau Ne^+ de 1keV sous 0,95 deg. d'incidence. La simulation reproduit la bonne fraction de piégeage, l'évolution avec l'angle d'incidence et l'écart entre les pics pourvu que la perte d'énergie due aux phonons soit multipliée par le facteur correctif discuté dans la section 5.2.4. La prise en compte de marches ne modifie pas le comportement général mais permet de reproduire l'élargissement de 7±1 eV du premier pic. La fraction de neutres observée est reproduite lorsque l'on introduit un taux de neutralisation de $\Gamma_n(Z) \simeq \Gamma_n(0)e^{-\frac{Z}{Z_0}}$ où Z_0−1,5 u.a. est donné par Hecht *et al* |70| et $\Gamma_n(0)$–0,0008 u.a. est une constante ajustable. L'ensemble produit une atténuation raisonnable des pics successifs d'écho du spectre de Ne^+, suggérant que la réflectivité de la surface est grande malgré les quelques milliers d'unités atomiques passées à proximité de la surface entre chaque rebond.

Un autre effet remarquablement reproduit concerne l'augmentation de la fraction de neutres avec la

[14]Cette neutralisation conduit immédiatement à une libération.

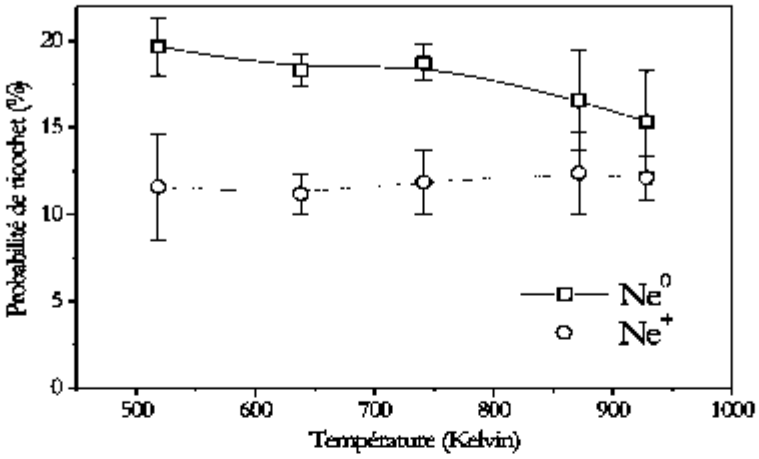

FIG. 5.39 – *Probabilité d'effectuer un ricochet en fonction de la température.*

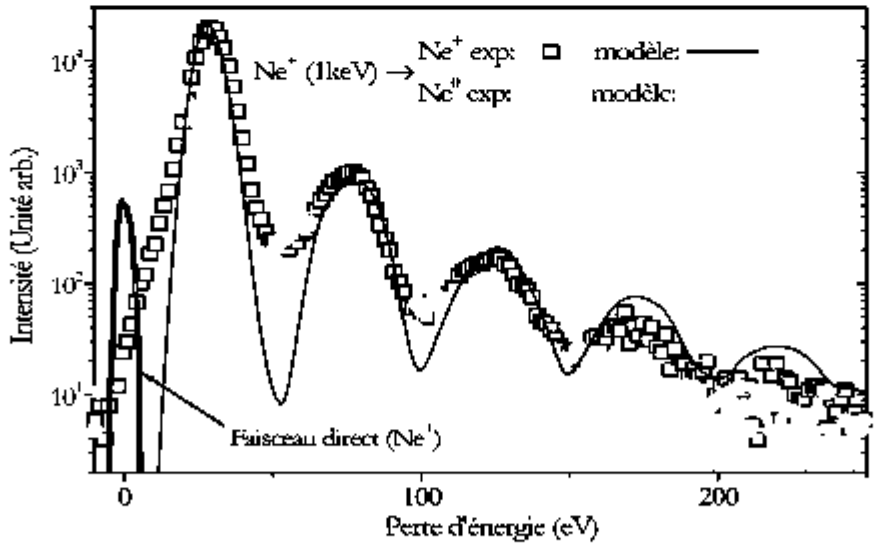

FIG. 5.40 – *Spectre de perte d'énergie des Ne^+ (carrés) et Ne^0 (cercles) diffusés lors de l'interaction d'un faisceau de Ne^+ de 1keV sur LiF sous 0,95 deg. d'incidence. Les courbes en trait plein correspondent aux résultats de la simulation (voir texte).*

perte d'énergie. Ceci souligne que les ions faiblement piégés sont probablement relâchés les premiers et que la neutralisation devient un mécanisme de plus en plus prépondérant pour la libération des projectiles[15].

Pour résumer notre vision de l'interaction, le déplacement thermique des atomes de la surface cible peut guider quelques ions vers des angles de sortie situées sous un angle critique θ_c. Ils sont alors piégés. Le même élargissement angulaire pourra être responsable d'une libération au prochain rebond. La capture et la libération peuvent ainsi avoir lieu à chaque rebond sans conditions particulières sur la nature du potentiel d'interaction ou sur la topologie de la surface. Cependant, si dans notre simulation, la présence de marches monoatomiques ne peut expliquer à elle seule les probabilités de capture et de libération observées, la largeur des pics de perte d'énergie n'est correctement reproduite qu'en prenant en compte la présence de terrasses d'environ 1000 u.a..

Enfin, durant ces trajectoires piégées, l'interaction avec les phonons optiques conduit à une perte d'énergie qui représente le plus souvent le double de la perte d'énergie associée à un simple rebond ($\Delta E_{piege} \simeq 2\Delta E$). En conséquence, les pics de perte d'énergie suivent une progression apparente en 1, 3, 5, $2n+1$ fois ΔE.

[15]Même si avec les paramètres de neutralisation utilisés, celle-ci est surestimée.

Chapitre 6

Processus d'échange de charge

6.1 Capture résonnante par un ion positif

Après avoir détaillé les processus élastiques, les chapitres suivants abordent les réactions impliquant un changement d'état électronique du système. La plus importante en terme de section efficace est sans aucun doute la capture résonnante. Dans cette réaction un électron passe d'un niveau de la cible à un niveau du projectile de même énergie de liaison. Dans ces conditions, aucun échange d'énergie n'est nécessaire entre le mouvement de l'électron et celui de l'ion. Seul le recouvrement de la fonction d'onde électronique associée à l'état initial avec celle associée à l'état final peut limiter la vitesse de réaction. Si le projectile est un ion, même pour les collisions les plus rasantes, l'accélération par la charge image impose une énergie d'approche minimale d'environ 1 eV. Cette énergie se traduit généralement par une distance minimale d'approche de l'ordre de 3 à 4 u.a. assurant un recouvrement substantiel des fonctions d'ondes associées aux couches électroniques externes.

En outre, aux faibles vitesses de collision étudiées ici ($v \leq 0.1$ u.a.), l'ion met quelques 10^{-15} s à passer devant un site tandis qu'un électron de la bande de valence se déplace à une vitesse proche de l'unité atomique (2.4×10^{-17} s Annexe I). L'électron a donc le temps de transiter plusieurs fois de la cible au projectile avant que ce dernier ne passe au site suivant (justifiant une approche quasi moléculaire de la collision). La géométrie de collision rasante renforce notablement la probabilité finale de neutralisation dans la mesure ou les N sites visités sont autant d'opportunités successives de capturer un électron. En appelant P la probabilité de capturer un électron sur un site donné, la probabilité finale d'échapper à l'échange de charge s'élève à $(1-P)^N$. Une probabilité de capture de 50% à chacun des sites visités conduit à une probabilité de survie de 10^{-3} à 10^{-6} pour 10 ou 20 sites respectivement. La neutralisation résonante conduit donc à la disparition presque complète des ions incidents.

En envoyant divers ions positifs (Fig. 6.1), on peut espérer, en observant l'efficacité de la neutralisation, sonder approximativement les niveaux occupés de la cible. Nous allons détailler cet aspect en examinant des projectiles par ordre croissant d'énergie de liaison : Na^+, C^+, O^+, H^+, N^+, Ar^+, F^+, Ne^+ et He^+.

6.1.1 Ions d'alcalins

La plupart des ions Na^+ ne sont pas neutralisés sur la surface de LiF. Pour une énergie de 1 keV et un angle d'incidence de 2,25 deg. 98% des ions Na^+ de 1 keV ressortent intacts du contact avec la surface de LiF (Fig. 6.2) soulignant l'absence de niveaux occupés à cet endroit de la bande de valence (Fig. 6.1).

A des vitesses sensiblement plus élevées, Mertens *et al* [72] observent environ 5% de Na^0 diffusés. Plus généralement, avec des projectiles de Li^+, Na^+, K^+ ces auteurs ont vérifié l'absence d'états occupés en bon accord avec les résultats de spectroscopie de desexcitation d'ions métastables [73] . Ce résultat serait cependant encore plus probant si on pouvait comprendre l'origine de la faible fraction de Na^0 observée et exclure ainsi complètement l'existence de défauts électroniques de surface.

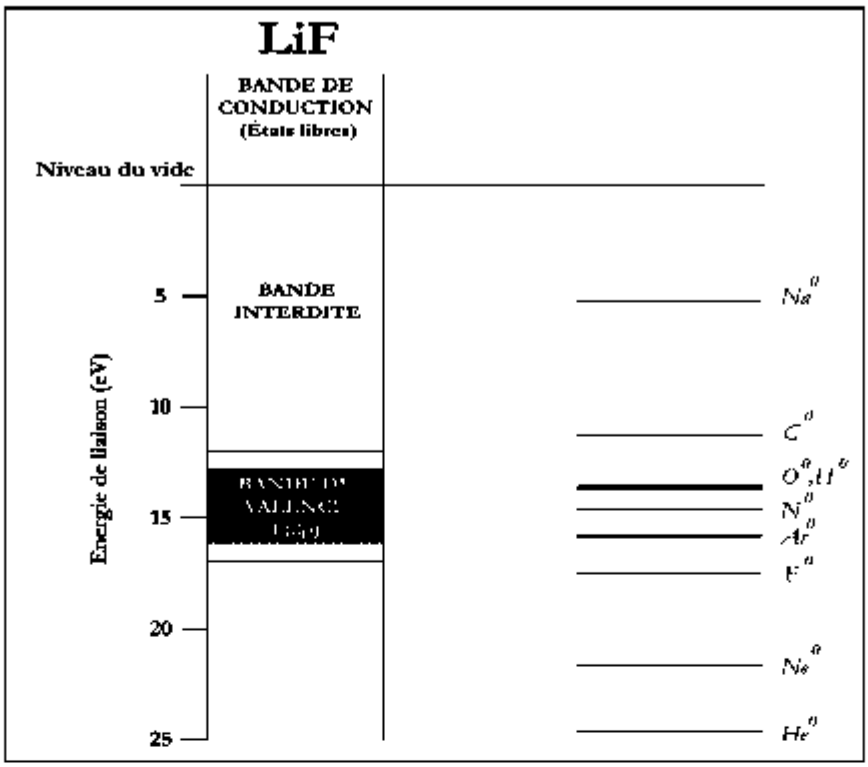

FIG. 6.1 – *Diagramme de bande du LiF et position du niveau électronique fondamental du sodium (E_i=5,14 eV), du carbone (E_i=11,26 eV), de l'oxygène (E_i=13,62 eV), de l'hydrogène (E_i=13,60 eV), de l'argon (E_i=15,76 eV), du fluor (E_i=17,42 eV), du néon (E_i=21,56 eV) et de l'hélium (E_i=24,59 eV). Les probabilités de neutralisation résonnante mesurée vers 1 keV sont également indiquées à droite.*

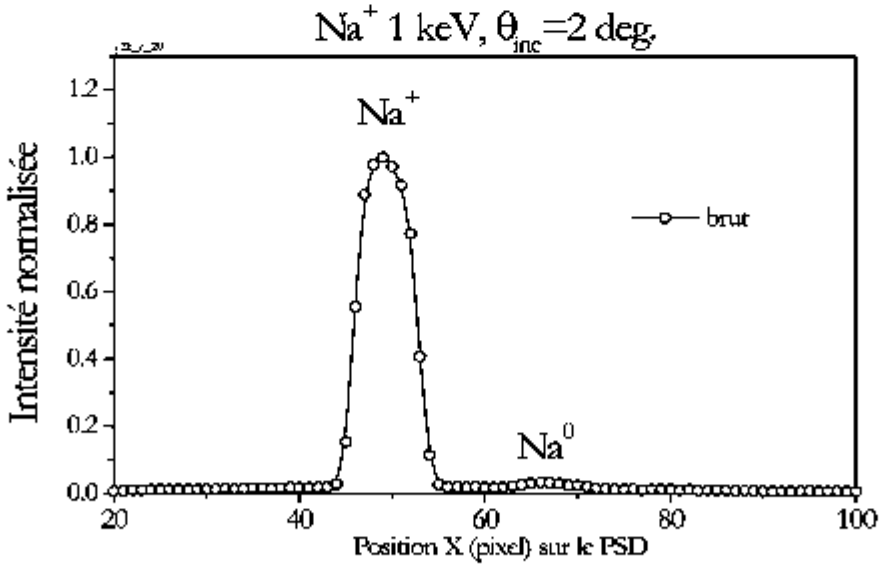

FIG. 6.2 – *Intensités reçu sur le détecteur à localisation avec l'analyseur électrostatique destiné à séparer les états de charge. La fraction de neutre observée (<3%) provient sans doute des ions métastables présent dans le faisceau qui se neutralisent par effet Auger.*

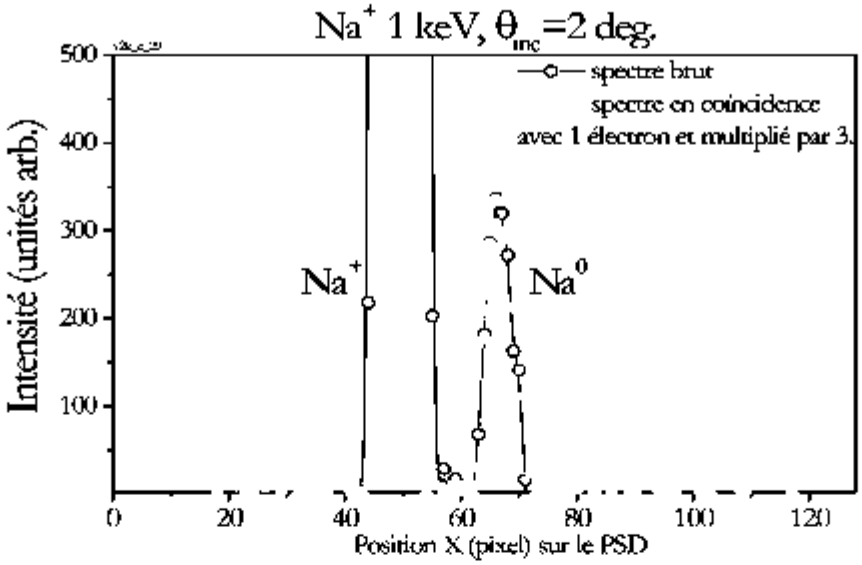

FIG. 6.3 – *Intensité des particules diffusées avec ou sans corrélation avec les électrons secondaires. Les atomes Na^0 diffusé sont systématiquement corrélés à l'émission d'un électron (la multiplication par un facteur 3 permet de tenir compte de l'efficacité de détection, voir annexe III).*

La coïncidence avec les électrons émis montre que les 3% de Na^0 sont systématiquement associés à l'émission d'un électron (Fig. 6.3). La neutralisation des ions Na^+ implique donc toujours deux électrons suggérant un processus di-électronique tel que la neutralisation Auger où deux électrons de la cible sont arrachés, l'un étant capturé par l'ion, l'autre étant éjecté (Chap. 9). A moins d'envisager des électrons très faiblement liés et se déplaçant par paire, il semble impossible que les 5 eV d'énergie potentielle des ions Na^+ puissent donner lieu à un effet Auger. On est donc amené à suspecter la présence d'ions métastables dans le faisceau. Comme tous les ions mono chargés d'alcalin, les ions Na^+ ont une structure électronique de gaz rare et ont un état métastable triplet de longue durée de vie. Il s'agit ici des ions Na^{+*} $(2p^5\ 3s)\ ^3P$ produits dans la source et dont la durée de vie est suffisante pour atteindre l'enceinte expérimentale. L'énergie potentielle associée à ce métastable est de ~33 eV largement suffisante pour permettre une neutralisation par effet Auger avec les électrons de la bande de valence. Pour ce type d'ion métastable, la fraction de 5% produite par les sources ECR est souvent citée [71]. Ceci permettrait d'expliquer que certains jours, la fraction de Na^0 diffusés atteint 5% sans doute en fonction des différents réglages de puissance HF. L'analyse des spectres de perte d'énergie n'apporte pas d'information particulière dans ce contexte, si ce n'est l'observation de l'effet ricochet pour des angles d'incidence rasants. Les ions Na^+ diffusés perdent 23,6 eV par interaction avec les phonons optiques (très comparable à la perte d'énergie d'un ion Ne^+ dans les mêmes conditions). Les atomes Na^0 diffusés ne perdent que 9 eV soit environ 3 eV de moins que la perte d'énergie associée à la demi-trajectoire d'un ion Na^+. Ceci pouvant être interprété soit comme un gain d'énergie associé au processus soit, plus vraisemblablement comme une signature du fait que la neutralisation a lieu, en moyenne un peu avant le milieu de la trajectoire. Tous ces aspects seront évoqués plus loin dans le chapitre consacré à la neutralisation Auger.

Nos résultats indiquent donc que si elle existe la neutralisation résonante d'ion Na^+ est bien inférieure à 1/1000 et que donc il n'existe aucun (ou extrêmement peu) d'état occupé dans la bande interdite aux environs de 4-6 eV d'énergie de liaison.

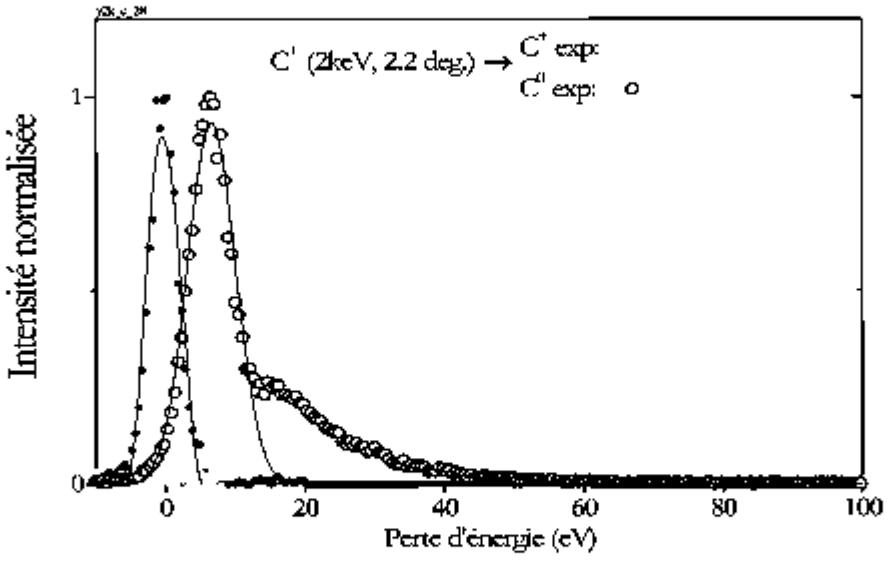

FIG. 6.4 – *Spectre de perte d'énergie des C^+ et C^0 diffusés dans l'interaction d'un faisceau de 2 keV de C^+ sur LiF(100). Les intensités ont été normalisées.*

6.1.2 Ion C^+

Avec des projectiles de C^+ de 1 keV diffusés à une angle d'incidence de 2,2 deg., on observe une fraction d'ions C^+ diffusés d'environ 10%. Le spectre de perte d'énergie (Fig. 6.4) comporte un premier pic vers 22,5 eV compatible avec la perte d'énergie par excitation de phonons optiques tandis que le second pic séparé de plus de 15 eV signe l'existence d'un processus inélastique. Ce qui est confirmé par la coïncidence avec les électrons émis qui fait disparaître le premier pic tandis que le second subsiste (Chap. 7). L'intensité associée au pic élastique représentant environ 40% du spectre, on en déduit qu'une fraction totale de 4% des ions C^+ échappent à la neutralisation résonante. En supposant un nombre N de sites actifs de 10 ou 20 la probabilité P de capture quasi résonante s'élève respectivement à $P = 25\%$ ou 15% par site.

On peut noter sur la figure 6.4 que la perte d'énergie associée aux C^0 diffusés comporte aussi deux " pics " (un pic et un épaulement). En identifiant le premier avec celui produit par la neutralisation résonnante, on attribue une perte d'énergie de 7 eV, soit près de 4 eV de moins que la perte d'énergie associée à une demi-trajectoire ionique. Ces 4 eV proviennent en partie du fait que plus de la moitié de la neutralisation a lieu avant que le milieu de la trajectoire soit atteint (80% si on considère 10 sites et P=0,25). L'autre contribution peut provenir d'une possible perte d'énergie lors de la capture de l'électron de la bande de valence. Une évaluation quantitative de la perte d'énergie par les phonons optiques devrait permettre d'approfondir cet aspect.

Une autre interprétation consisterait à considérer un déplacement du niveau fondamental du carbone à courte distance qui le positionnerait hors résonance. La neutralisation serait alors bloquée à courte distance et ne pourrait reprendre que lors de l'éloignement de l'ion. Si la probabilité de capture est grande, la majorité des ions est neutralisée à l'approche de la surface, ce qui explique le déséquilibre d'intensité de ces deux pics. Un des arguments en faveur de cette hypothèse réside dans l'équidistance des deux composantes observées par rapport à la perte d'énergie d'une demi-trajectoire ionique.

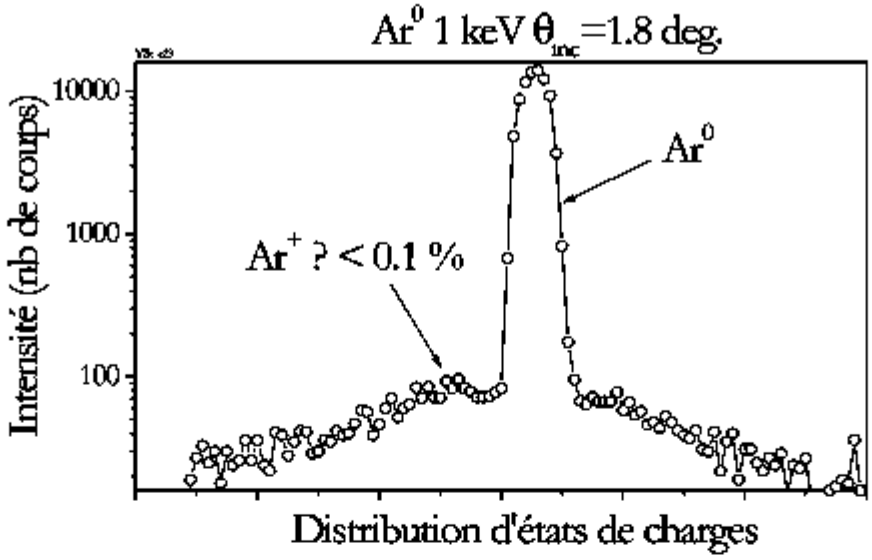

FIG. 6.5 – *Fractions de charge obtenues dans l'interaction d'un faisceau Ar^+ de 1keV avec une surface de LiF.*

6.1.3 Ions H^+, N^+, O^+ et Ar^+

Pour des projectiles H^+, N^+, O^+ et Ar^+ de moins de 1 keV, on n'observe pas d'ions positifs ayant survécus à l'interaction avec la surface de LiF (Fig. 6.5). A plus haute énergie de collision, une faible fraction d'ions positifs est observée mais les spectres de perte d'énergie associés indiquent que ces ions proviennent de l'ionisation de l'espèce neutre (Chap. 8).

En principe, la nature résonnante ou quasi résonnante de l'interaction se caractérise par un défaut d'énergie quasi nul et donc une perte d'énergie électronique quasi nulle. Cependant, nous avons vu au chapitre précédent que l'excitation de phonons optiques en phase d'approche se traduit déjà par une perte d'énergie de l'ordre de la dizaine d'eV (voir la figure 6.6 pour un exemple avec l'argon) et la précision encore limitée des calculs de perte d'énergie par excitation des phonons optiques ne nous permet pas de comparer finement la valeur mesurée à celle attendue.

6.1.4 Ion F^+

Avec les ions F^+ de 1 keV, on observe une très faible fraction d'ions F^+ diffusés. L'analyse des pertes d'énergie est donc plus problématique. L'observation de la perte d'énergie par excitation de phonons optiques n'est possible que sur le spectre des ions F^-. Ce spectre présente un large pic unique vers 22,8 eV. Cette valeur est parfaitement compatible avec la perte d'énergie attendue par excitation de phonons optiques (Fig. 6.7). Cependant, la formation de l'ion négatif requiert une certaine quantité d'énergie. Celle ci correspond à l'énergie d'extraction d'un électron de la bande de valence de LiF (13 eV) moins l'énergie de liaison de F^- (3,5 eV), soit 9,5 eV qu'il faut soustraire à la perte d'énergie totale pour obtenir la perte d'énergie accumulée par excitation de phonons. On arrive alors à une perte d'énergie de 13,3 eV, soit presque la moitié de la perte d'énergie d'un Ne^+ diffusé dans les mêmes conditions.

On suppose que dans cette interaction, la neutralisation est favorisée par la promotion du niveau d'ionisation du fluor qui entre alors en résonance avec la bande de valence de la surface. La probabilité de neutralisation semble donc maximale lorsque l'ion est le plus proche possible de la surface. La perte d'énergie des F^0 diffusés s'élève à 6.24 eV, cette valeur est également très différente de celle associée à un

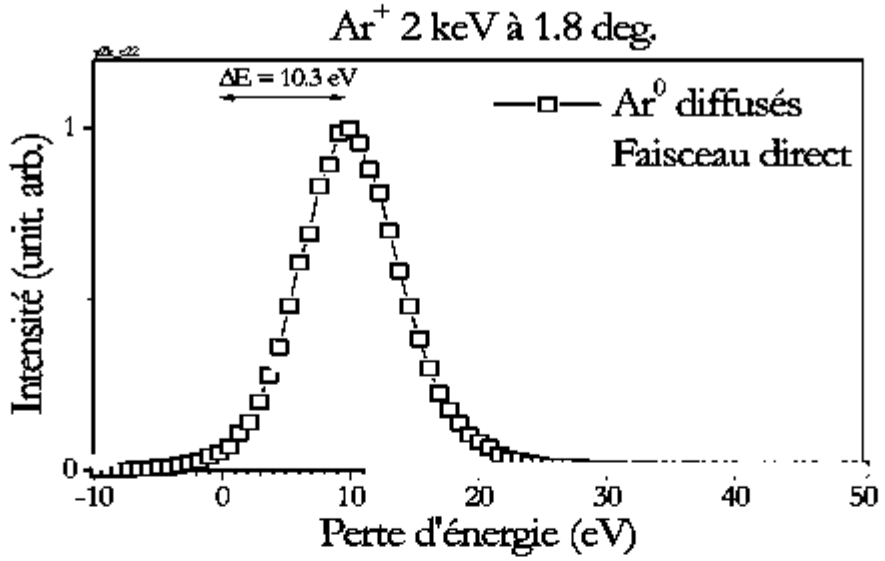

FIG. 6.6 – *Spectre de perte d'énergie observé pour un faisceau de 2 keV de Ar^+ sur une surface de LiF. La neutralisation étant très efficace seul les neutres sont observés en sortie.*

Ne^0 diffusé dans les mêmes conditions.

6.1.5 Ions de gaz rares légers He^+, Ne^+

Les gaz rares possèdent des énergies de liaison élevées. Ces niveaux d'énergie ne sont en résonance ni avec la bande de valence (F_{2p}) ni avec la bande plus profonde (F_{2s}) située vers 30 eV. Cette absence de résonance explique qu'une fraction importante des projectiles de Ne^+ et He^+ ne soit pas neutralisée. Pour des ions de 1 keV à 1 deg. d'incidence, la fraction d'ions diffusés s'élève à 76% et 25% pour des projectile Ne^+ et He^+ respectivement. Pour ces ions la neutralisation n'a pas lieu de manière résonante mais est généralement accompagnée d'émission électronique. Ce type de neutralisation par effet di-électronique sera étudiée en corrélation avec l'émission électronique au chapitre 9.

6.2 Ionisation résonnante

La caractéristique la plus marquante associée aux cibles isolantes telles que LiF est certainement le blocage de l'ionisation résonnante. Pour une cible métallique, l'état de charge final est souvent déterminé par la possibilité d'ionisation résonnante vers la bande de conduction en phase d'éloignement de la surface. Un isolant tel que LiF est au contraire caractérisé par l'impossibilité d'accommoder un électron supplémentaire de manière résonnante. La capture d'un électron est énergiquement plus difficile mais, comme l'on montré Mertens *et al* [72] en envoyant des atomes Li, Na et K le retour de l'électron vers la surface y est impossible. Il n'y a pas d'états libres situé entre 1 et 6 eV sous le niveau du vide.

Comme nous l'avons vu dans la section précédente, ceci ne s'applique pas à la description (quasi moléculaire) de la capture sur un site donné ou l'électron peut passer de la cible au projectile puis retourner sur la cible. En revanche si, à la sortie du site, l'électron à été capturé, il ne peut plus retourner vers la surface[1].

[1]Cette description exclue la possibilité que la lacune créée sur la surface ne suive adiabatiquement le projectile.

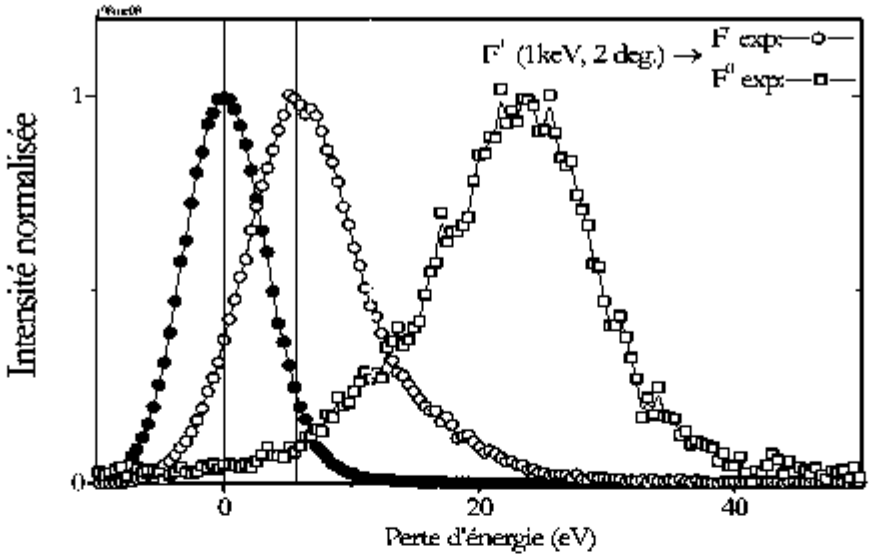

FIG. 6.7 – *Spectres de perte d'énergie des F^- et F^0 diffusés dans l'interaction d'un faisceau de 1 keV de F^+ sur LiF(100). Les intensités ont été normalisées.*

Expérimentalement, on observe que l'ionisation d'atomes est toujours associée à une forte perte d'énergie et presque toujours à l'émission d'électrons. Il s'agit donc de processus d'ionisation non résonnante lors de collisions binaires telles qu'on les observe en phase gazeuse. Ces processus seront détaillés dans le chapitre 8.

6.3 Formation des ions négatifs

Parmi les processus d'échange de charge, la formation d'ions négatifs dans la diffusion sur des cibles métalliques a été particulièrement bien étudiée ces dix dernières années. Initialement, ces travaux étaient motivés par la recherche de méthodes de production efficace de faisceaux d'ions H^- pour nourrir le plasma de fusion des Tokamaks en atomes d'hydrogène énergétiques. L'accélération électrostatique impose une forme ionique et comme à haute vitesse le détachement est plus probable que la capture, de gros efforts ont été fait pour convertir des particules H^+ ou H^0 en ions H^-. Comme pour tout transfert d'électrons, l'efficacité du processus est guidée par la proximité des niveaux impliqués dans la réaction. Ainsi à priori, la probabilité de former un ion négatif est liée à la différence d'énergie entre le niveau d'affinité (E_a sur la Fig. 6.8) de cet ion et la valeur du travail d'extraction (beaucoup plus faible pour un métal que sur un isolant).

Pour des collisions sur des surfaces métalliques, la fraction d'ion négatif en sortie est généralement faible. Ce résultat peut apparaître étonnant compte tenu de la proximité du niveau de Fermi et de l'abaissement, près de la surface, du niveau d'affinité de l'ion sous l'influence de la charge image (Eq. 2.12). En fait, si à proximité de la surface métallique la probabilité de formation de l'ion par attachement résonnant est grande, à plus grande distance le niveau d'affinité électronique de l'ion négatif se trouve en résonance avec les niveaux inoccupés du métal. Le processus inverse de détachement résonnant peut avoir lieu, réduisant alors fortement la probabilité de survie de l'ion négatif en voie de sortie (schéma de gauche sur la Fig. 6.9). La fraction d'ions négatifs est alors déterminée par différentes conditions dynamiques liées aux taux de transfert monoélectronique et au temps passé dans chaque domaine (en dessous et au-dessus du niveau de Fermi). Pour des collisions rasantes, Il est également nécessaire de prendre en compte le coté dynamique de

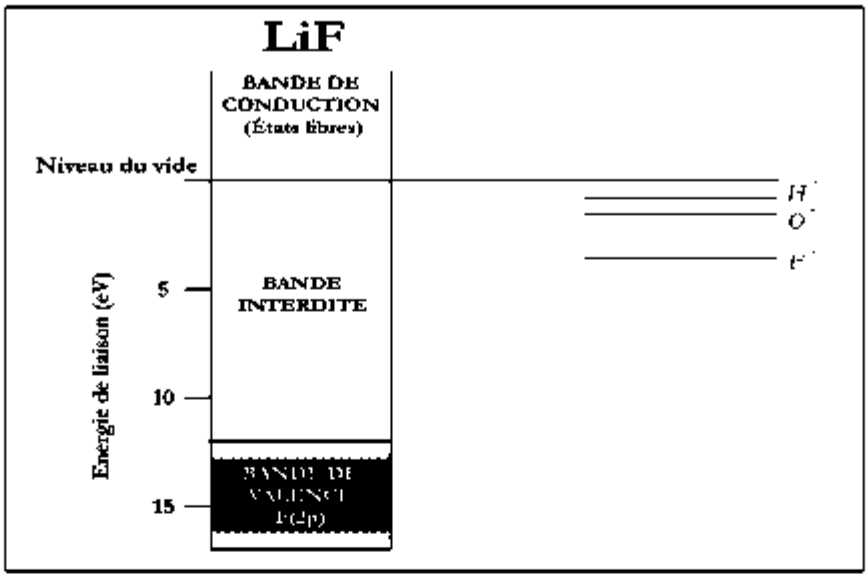

FIG. 6.8 – *Diagramme électronique de LiF et niveaux d'affinité électronique de l'hydrogène (E_a −0,75 eV), de l'oxygène (E_a −1,46 eV) et du fluor (E_a −3,40 eV). Les valeurs typiques de fractions d'ion négatif obtenues pour des collisions rasantes à 1 keV sur LiF sont également indiquées.*

la réaction en impliquant l'effet de la vitesse parallèle du projectile dans la définition des niveaux d'énergie relatifs de l'ion et du métal (voir par exemple [11]). Nous reviendrons sur cette notion propre à la définition des niveaux dans deux référentiels en déplacement l'un par rapport à l'autre dans la section consacrée à la destruction des ions négatifs.

Contrairement aux électrons du métal, les électrons de valence d'un isolant ionique sont très liés et l'abaissement du niveau d'affinité induit par la charge image est bien trop faible pour conduire à une probabilité raisonnable de formation des ions négatifs. En réalité, de nombreux résultats expérimentaux obtenus sur des cibles d'halogénure d'alcalin avec des projectiles, atomiques ou ionique, d'hydrogène, d'oxygène et de fluor contredisent cette affirmation [18][74][75][76][77][78]. La figure 6.10 présente les résultats obtenus par Auth *et al* [74] sur la formation d'ions F^-, O^- et H^- sur une surface de LiF(100) pour un angle rasant en fonction de la vitesse parallèle du projectile. Sur cette figure on peut souligner la formation de près de 90% d'ion F^- et de près de 60% d'ion O^-.

On peut remarquer sur la figure 6.11 que dans des conditions similaires la collision sur une cible métallique (Al(111) [79]) ne donne qu'une fraction de O^-de l'ordre de quelques pour cents. Cette figure souligne également le rôle du paramètre d'impact sur la formation des ions négatifs en présentant la dépendance de la fraction d'ions O^- en fonction de l'énergie normale du projectile (cette augmentation est monotone et finie par saturer vers une énergie normale de 5 eV). Plus le paramètre d'impact est faible et plus la fraction d'ions négatifs est importante. Ce résultat est également valable pour la formation des ions H^- mais n'est pas observé pour des projectiles de fluor. La figure 6.12 montre en effet que la fraction d'ions F^- formés diminue lorsque l'angle d'incidence augmente. Notons que pour ce système la capture du premier électron pour former le précurseur F^0 n'est pas résonante (section 6), par conséquent la fraction d'ions F^- formée dépend de l'état de charge incident comme l'indique la figure 6.12. Le fait que la fraction observée à partir de projectile F^0 soit plus faible qu'à partir d'ions F^+ suggère un mécanisme qui couplerait la neutralisation quasi résonante avec la formation de l'ion négatif. Par souci de simplicité, ce cas particulier (observé aussi par Ustaze *et al* [80] sur une cible de MgO) ne sera pas détaillé plus avant.

Pour expliquer la formation de ces fortes fractions d'ions négatifs, A.G. Borisov, H. Winter et V. Sidis [20] ont développé un modèle théorique du transfert de charge qui repose sur la nature ionique des halogénures d'alcalin. Dans ce modèle, la capture d'un électron par le projectile A^q est considérée comme un processus local qui a lieu lors de collision binaire avec les sites anioniques Hal^- du réseau cristallin [19]

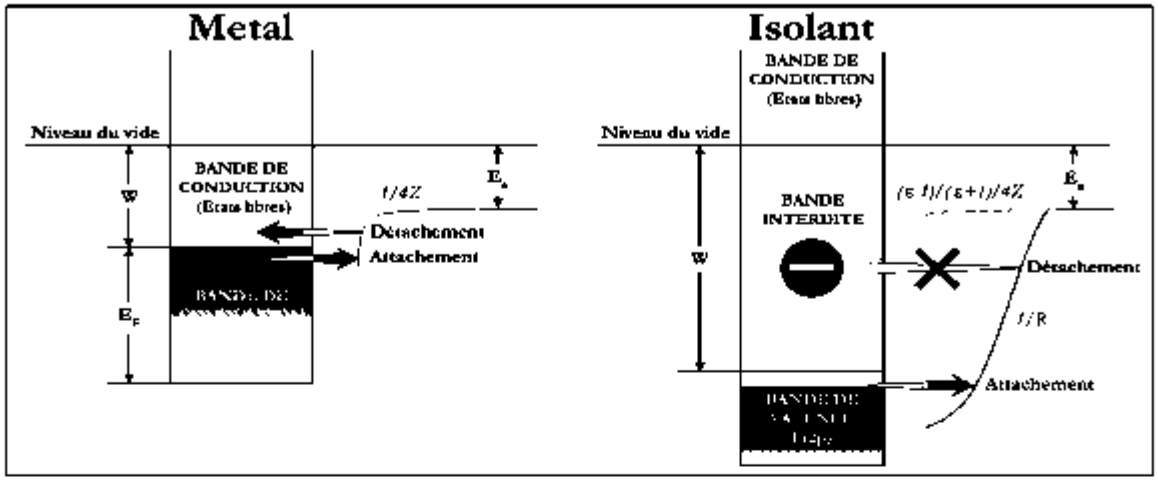

FIG. 6.9 – *Représentation schématique du niveau d'affinité électronique d'un ion négatif en face d'une surface métallique et d'une surface d'isolant ionique. Schéma de gauche : à proximité de la surface d'un métal, le déplacement de niveau par la charge image permet de former très efficacement l'ion négatif. En s'éloignant le niveau du projectile est en résonance avec les états libres du solide et la destruction est tout aussi efficace. Schéma de droite : sur un isolant, le déplacement de niveau par la charge image étant trop faible, la formation d'un ion négatif est principalement liée à l'abaissement en $-1/R$ du à l'interaction coulombienne entre la lacune électronique laissée sur le site et l'ion négatif. La survie de l'ion est favorisée par la présence de la bande interdite.*

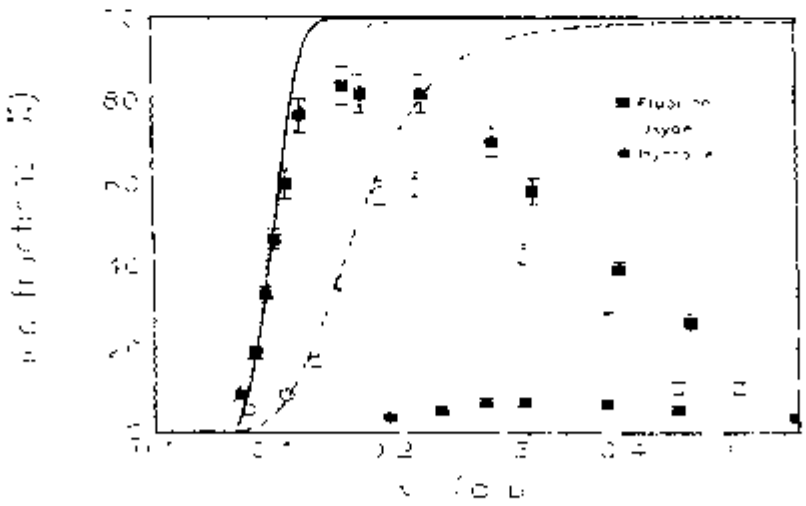

FIG. 6.10 – *Fractions d'ions négatifs obtenues par Auth et al [74] en fonction de la vitesse du projectile pour des atomes d'hydrogène, d'oxygène et de fluor diffusés sur une surface de fluorure de lithium LiF(100) ($\theta_{inc} = 1$ deg.). Les courbes sont les résultats de calcul de type Demkov (voir texte). Ce modèle est appliqué à la description de la fraction de F^- (——) et de O^- (- - -).*

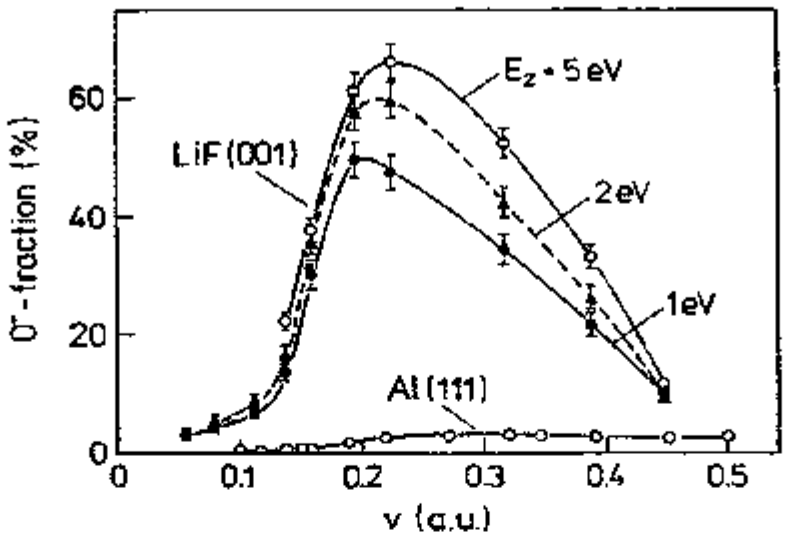

FIG. 6.11 – *Fractions d'ions O^- diffusés (obtenues par Auth et al[79]) dans l'interaction d'un faisceau d'ion O^+ sur une surface de fluorure de lithium LiF(100) comparé à la diffusion dans les mêmes conditions sur une surface d'aluminium Al(111) en fonction de la vitesse du projectile. E_Z défini l'énergie normale du projectile.*

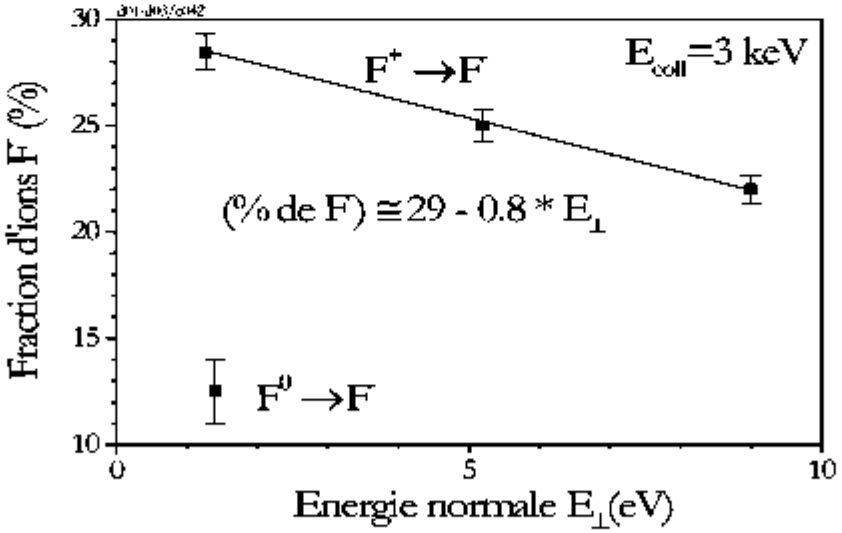

FIG. 6.12 – *Fraction d'ion F^- diffusés lors de collision de projectiles F^+ et F^0 de 3 keV ($v \simeq 0,08$ u.a.) sur une surface de LiF(100).*

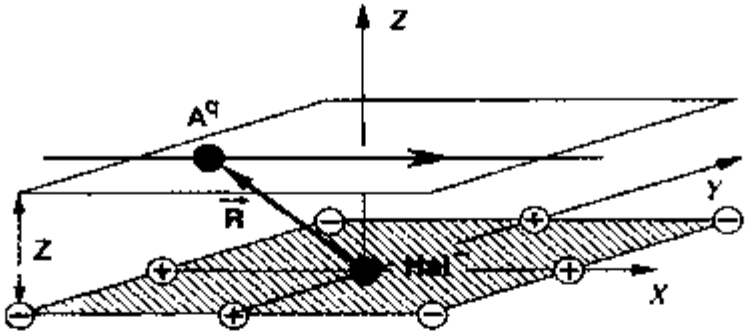

FIG. 6.13 - *Schéma du modèle d'interaction binaire utilisé par Borisov et al [20][81]. Le plan hachuré contient l'environnement ionique (les cercles localisent les charges ponctuelles ±) du site halogène actif Hal^- représenté au centre par un cercle noir. La trajectoire du projectile A^q est symbolisée par la droite passant à une altitude Z du plan ionique.*

(Fig. 6.13). En effet, le caractère ionique du cristal, implique une forte localisation de la charge électronique sur les sites halogènes, qui sont en conséquence considérés comme les sites actifs de l'échange de charge. Chacun de ces sites chargés négativement est immergé dans le potentiel de Madelung de sorte qu'à grande distance la surface apparaît neutre. On peut comprendre que la capture d'un électron par le projectile sur l'un des sites halogène laisse localement une charge positive provenant principalement des contributions positives des ions alcalins entourant le site halogène considéré. La diffusion de cette lacune vers d'autres sites de la surface étant faible ($\sim 10^{-15}$ s [27]), celle-ci reste localisée sur le site de départ pendant la durée de l'interaction.

Dans le cas de la formation d'un ion négatif, le défaut d'énergie entre l'état final et l'état initial s'écrit :

$$\Delta E(\vec{R}) = E_{finale} - E_{initial} = E(\left\{Hal^0\right\}^+ + A^-) - E(\left\{Hal^-\right\}^0 + A^0) \tag{6.1}$$

où $\{Hal^-\}^0$ représente le site halogène chargé négativement mais globalement neutre dans le réseau, de façon réciproque $\{Hal^0\}^+$représente l'état final du cristal pour lequel le site halogène est neutralisé et où le cristal possédant une lacune électronique présente une charge locale positive. L'attraction coulombienne entre cette lacune électronique et l'ion négatif A^- nouvellement formé abaisse fortement le niveau d'énergie associé au système $A^-\{Hal^0\}^+$ et réduit ainsi le défaut d'énergie de la réaction. Une approximation simple de ce défaut donnée par A.G. Borisov et V. Sidis [20] est :

$$\Delta E(\vec{R}) \simeq \Delta\epsilon^i + E_{Mad} - \frac{1}{R},\ R \gg a \tag{6.2}$$

avec E_{Mad} le potentiel de Madelung au niveau du site anionique Hal^-(pour LiF : $E_{Mad}\simeq$9 eV), $\Delta\epsilon^i$ qui représente la différence d'énergie de liaison de l'électron sur l'ion Hal^-(libre) et sur l'ion négatif A^-(libre) et où R représente la distance entre l'ion et la lacune électronique.

Ainsi le paramètre clef de la formation des ions négatifs réside dans la confluence du niveau d'affinité de l'ion négatif et de la bande de valence assurée par la réduction en $-1/R$ du défaut d'énergie de la réaction (schéma de droite sur la Fig. 6.9). La figure 6.14 présente le défaut d'énergie de la réaction pour la formation d'un ion F^-sur une surface de LiF(100) en fonction de R. La trajectoire rectiligne utilisée pour le calcul débute à la verticale d'un site halogène à une altitude de Z_0−2,5 u.a., l'angle de diffusion vaut 2 deg. [20]. La courbe en trait pointillé représente l'approximation qui est faite en modélisant la réduction du défaut d'énergie par $-1/R$. La courbe en trait plein tient compte de l'environnement cristallin rencontré par le projectile, on peut notamment voir dans les oscillations de cette courbe l'effet provoqué par le survol des sites ioniques du réseau alternativement positif et négatif. Nous reviendrons sur cet effet qui

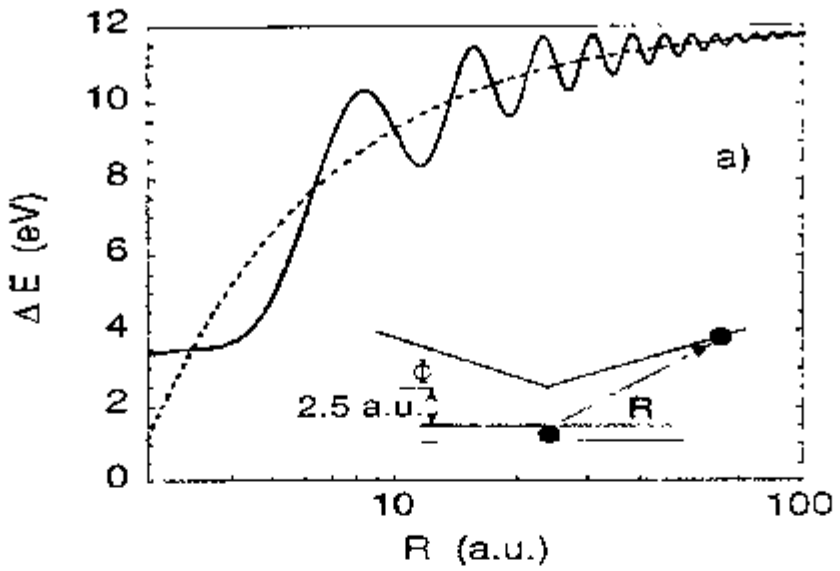

FIG. 6.14 – *Défaut d'énergie pour la formation d'un ion F^- en face d'une surface de LiF(100) (figure extraite de Borisov et al [20]). La courbe pointillée représente l'approximation en $1/R$ (en encart se trouve la géométrie de collision utilisée pour le calcul).*

est successivement stabilisant et déstabilisant pour l'ion négatif lors de l'étude des mécanismes d'émission électronique et d'excitation électronique du projectile (Chap. 7).

La probabilité de capture P durant la collision peut être estimée en utilisant le modèle de Demkov [82] :

$$P = \frac{1}{2} sech^2 \left(\frac{\pi}{2} \frac{\gamma \Delta E(R)}{v} \right) \tag{6.3}$$

où γ défini la constante de déclin de l'interaction de couplage entre l'état initial et l'état final $V = V_0 e^{-\gamma R}$. Une estimation de la valeur de ce paramètre[2] peut être obtenue par $\gamma^{-1} = \left(\sqrt{2E_{A^-}} + \sqrt{2E_{Hal^-}} \right)/2$ [81] où E_{A^-} et E_{Hal^-} sont les affinités électroniques de l'atome A^0 et du site cible Hal^0. Les valeurs de $\Delta E(R)$ et de N peuvent être obtenues à partir de l'équation 6.2 et d'un simulation de la trajectoire. Connaissant la probabilité moyenne [81] du processus de transfert électronique durant une collision binaire avec un site actif, la fraction finale d'ions négatifs est donnée par l'équation : $P_{final} = 1 - (1 - P)^N$.

Malgré sa simplicité, ce modèle décrit correctement bon nombre de comportements comme en témoignent les courbes de la figure 6.10. Parmi ceux ci citons, la description de la présence d'un seuil en vitesse pour la formation des ions négatifs, le décalage de ce seuil vers de plus hautes vitesses à mesure que l'affinité électronique de l'ion considéré diminue... Certains aspects plus subtils découlant de ce modèle seront analysés dans les sections suivantes.

En revanche, ce modèle conduit à une valeur asymptotique constante de la fraction d'ions aux grandes vitesses de collisions. Ainsi, en négligeant les mécanismes de destruction des ions négatifs, ce modèle ne peut décrire la décroissance de la fraction d'ion négatif pour des vitesses plus élevées (Fig. 6.10).

6.4 Destruction des ions négatifs

L'incapacité de ce modèle à reproduire la décroissance observée suggère l'existence, à haute vitesse, d'un mécanisme de destruction des ions négatifs sur la surface. Pour une surface de MgO, Ustaze *et al*

[2]Cette estimation provient des dimensions relatives des fonctions d'ondes des partenaires de la collision.

[80] ont déjà remarqué que vers 3 keV, que la fraction d'ions négatifs diffusés est la même que le projectile soit un ion F^+ ou F^- montrant ainsi que l'état de charge final est le résultat d'un équilibre. Nous allons rappeler brièvement les mécanismes invoqués et les indices expérimentaux.

A vitesse de collision élevée, différents mécanismes de destruction ont été proposés pour expliquer la chute de la fraction d'ions négatifs mesurée :

(i) La perte d'électrons est interprétée en terme de couplage de la voie de sortie avec la bande de conduction [76][83]. Les niveaux électroniques du projectile et de la surface sont définis dans des référentiels en translation l'un par rapport à l'autre. La prise en compte des facteurs de translation[3] peut conduire à amener le niveau d'affinité électronique et la bande de conduction en résonance particlle.

(ii) Le détachement électronique peut également être induit par le champ oscillant perçu par l'ion lorsque celui-ci passe devant la surface [76]. Dans le référentiel du projectile, le survol de charges portées par les sites ioniques induit un champ oscillant dont la fréquence dépend de la composante parallèle de la vitesse. Si la vitesse est suffisante, cette perturbation peut stimuler une excitation résonante cohérente (RCE) (appelé également effet Okorokov [84]) entre états électroniques du projectile. Cet effet a été observé pour la transition 1s→2p de l'atome d'hydrogène dans des collisions rasantes sur une cible de LiF(100) [78] et l'on peut raisonnablement penser que cet effet pourra provoquer le détachement d'ions négatifs. Nous reviendrons sur ce mécanisme dans le chapitre traitant de l'excitation et de l'émission électronique sur des isolants (Chap. 7).

En revanche, au moins à faible vitesse, le processus de détachement "direct" n'est généralement pas considéré. Ce choix semble justifié pour les ions négatifs relativement bien liés (F^-, O^-, ...) pour lesquels la fraction observée semble gouvernée par la probabilité de formation. On peut d'ailleurs remarquer que les modèles qui n'incluent pas de processus de destruction reproduisent assez fidèlement le comportement de cette fraction d'ions négatifs à basse vitesse (Fig. 6.10). Cependant, pour les ions négatifs faiblement liés (comme H^-) les processus de perte deviennent importants et la fraction de charge finale résulte vraisemblablement d'un équilibre dynamique entre le détachement et l'attachement.

Les figures 6.15 et 6.16 présentent les spectres de perte d'énergie des différentes espèces diffusées pour un faisceau de protons 1keV interagissant avec une cible de LiF pour un angle d'incidence de 1 degré. La première constatation est la présence dans ces deux spectres de pics équidistants séparés d'environ 13,7 eV. Cette séparation, proche de la valeur de la bande interdite, suggère donc qu'il s'agit d'arrachements successifs d'électrons de la bande de valence. Cette hypothèse, formulée par Auth *et al* [24] est confirmée par les expériences de coïncidence entre le projectile diffusé et les électrons secondaires. Non seulement de nombreux électrons sont détectés mais le spectre de perte d'énergie en coïncidence avec 1, 2 ou 3 électrons détectés est caractérisé par la disparition du premier, du deuxième et du troisième pic montrant bien que pour émettre un électron, il faut d'abord le sortir de la bande de valence. De même, on note que le premier pic associé à la neutralisation résonante des protons est absent du spectre associé aux ions H^- montrant encore que l'électron attaché provient lui aussi de la bande de valence. Notons au passage que pour ce pic "quasi élastique", la faible perte d'énergie observée (< 6eV) est principalement due à l'interaction avec les phonons optiques (Chap. 5.2). On voit donc que même à 1 keV, aussi bien les particules H^0 que les particules H^- diffusés sont le résultat de nombreux échanges de charge avec la surface. Avant d'étudier dans les sections suivantes les différents processus impliqués dans cet *équilibre dynamique* notons que, dans une moindre mesure, ce résultat s'applique aussi aux ions F^- et O^- puisque, même à une vitesse v=0.08 u.a., une particule F^0 diffusée sur dix est associée à l'émission d'un électron.

[3] Le niveau d'affinité électronique du projectile et la bande de conduction étant définis dans deux referentiels en déplacement l'un par rapport à l'autre, la structure de bande de la cible perçue par le projectile est profondément modifiée.

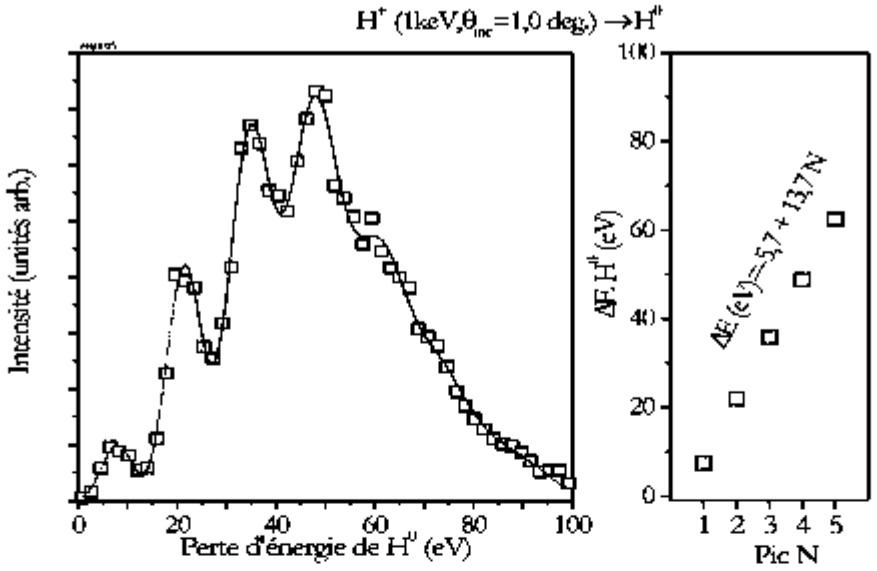

FIG. 6.15 – *Spectre de perte d'énergie des particules H^0 diffusées lors de l'interaction d'un faisceau H^+ de 1keV sur une surface de LiF (le faisceau de référence est également représenté à l'origine). Le spectre présente une structure formée de pics équidistants comme en témoigne la régression linéaire de la perte d'énergie associée à chaque pic (à droite du spectre).*

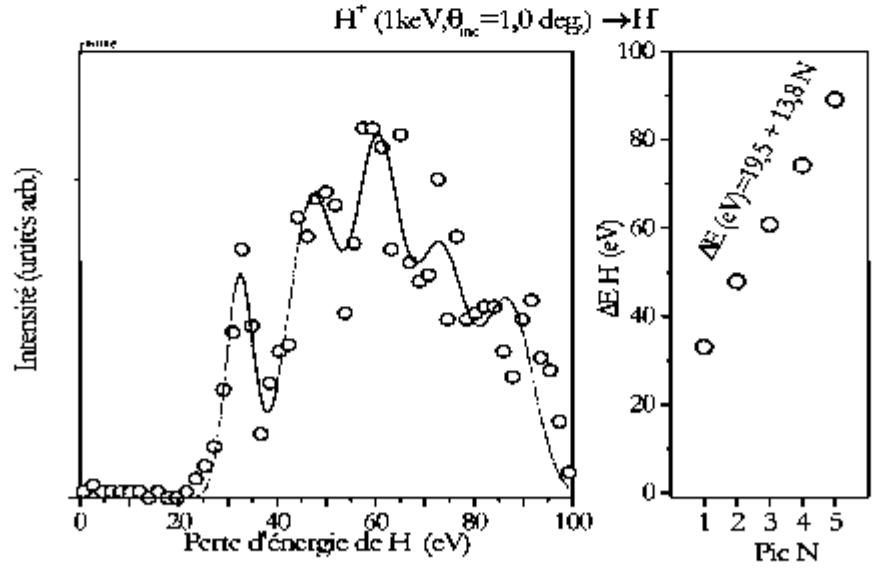

FIG. 6.16 *Idem mais pour les particules H^- diffusés.*

Chapitre 7

Excitation et émission électronique

7.1 Excitons de surface

Tandis que les états d'excitation du projectile sont bien connus, du moins lorsque ce projectile se trouve loin de la surface, les seuls état excités de la cible sont localisés entre la bande de valence et la bande de conduction et rassemblés dans une bande dite d'*excitons*. La valeur de l'énergie de liaison est bien connue dans le volume, elle se situe environ 1 eV au dessus du niveau du vide[1]. Dans cette section nous traiterons de la formation de ces états d'excitations localisés par impact de projectiles en incidence rasante.

Pour des collisions de protons de 600 eV et un angle d'incidence de 2.9 deg., les fractions de H^0, H^- et H^+ diffusées s'élèvent respectivement à 97,5%, 2,5% et moins de 0,2%. Nous avons enregistré les spectres de perte d'énergie de ces particules diffusées en coïncidence avec les électrons secondaires émis. Connaissant l'efficacité de détection de notre multidétecteur, la transformation des spectres enregistrés en coïncidence avec un nombre n_d d'électrons détectés en spectres corrigés c'est à dire en fonction du nombre n_e d'électrons émis, est décrite dans l'annexe III. En résumé, il s'agit de multiplier les spectres bruts par la matrice inverse de la matrice décrivant l'efficacité de détection. On tient compte ainsi du fait que lorsque deux électrons sont émis, on ne détecte que rarement les deux, le plus souvent un seul, voire aucun. A partir de cette matrice de correction, les spectres de perte d'énergie du projectile obtenus en coïncidence avec la *détection* de 0, 1 ou 2 électrons, sont convertis en spectres de perte d'énergie corrélés avec l'*émission* de 0, 1, ou 2 électrons.

La première surprise en effectuant cette correction est que, si on considère l'efficacité de détection P_{det} déterminée par notre procédure de calibration (Annexe III), les spectres obtenus sont très étonnants, en ce sens qu'ils montrent une forte intensité négative (Fig. 7.1). La valeur minimale de P_{det} nécessaire pour rétablir un spectre vraisemblable est proche du double de celle mesurée avec des électrons Auger rapides [86]. Sachant que, pour ces électrons rapides la distribution mesurée est isotrope [20], l'efficacité de détection apparemment très forte pour des électrons lents indique une anisotropie très marquée du processus d'émission. A posteriori, ce résultat semble être une conséquence directe de la présence de la bande interdite du LiF qui s'étend 2 eV au dessus du niveau du vide. Celle ci, empêche les électrons lents de pénétrer dans le volume, ils sont alors "simplement" réfléchis vers le vide. On admettra que *tous* les électrons lents détectés dans ces expériences ont été émis vers le vide. En effet, dans ce cas l'angle solide de notre détecteur ne doit pas être rapporté à tout l'espace (4π stéradian) mais uniquement aux 2π stéradian qui couvrent la cible. L'efficacité globale de détection considérée par la suite varie entre 40% et 33 % selon la distribution angulaire et le nombre de détecteurs polarisés pour la collection des électrons.

Les spectres corrigés de perte d'énergie des particules diffusées H^0 et des H^- corrélées avec l'émission de 0, 1 et 2 électrons sont présentés sur la figure 7.2. Par souci de simplicité, nous nommerons par la suite (H^q, n) le spectre de perte d'énergie des particules H^q associé avec l'émission de n électrons.

[1]Dans le volume, le niveau du vide n'a pas de signification particulière.

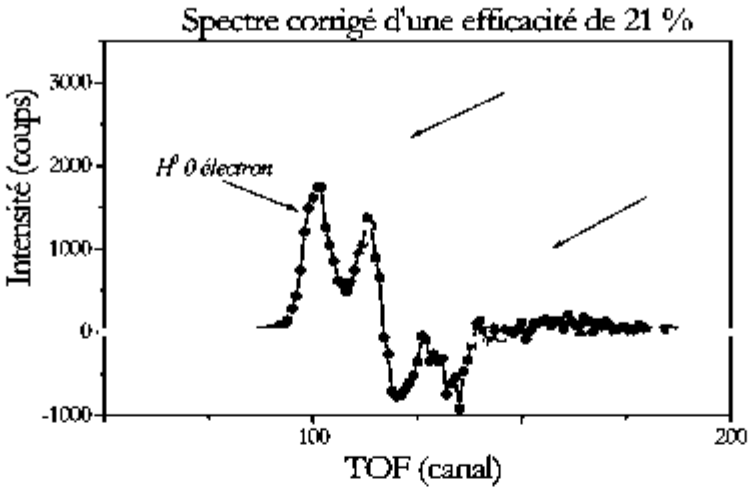

FIG. 7.1 – *Spectres de perte d'énergie des particules diffusées corrélés avec l'émission 0, 1, et 2 électrons et corrigés d'une efficacité de détection de 21%.*

La neutralisation étant ici résonnante (Chap 6), le léger décalage (≃1,5 eV) du premier pic du spectre (H^0, 0) (pic quasi-élastique) est principalement attribuable aux pertes d'énergie élastique (phonons optiques et collision binaire, Chap 5). On retrouve la structure caractéristique en pics régulièrement espacés (Fig. 6.15 et 6.16), mais maintenant chacun des spectres montre une séparation entre pics de 11,9±0,2 eV[2] ! En revanche, on remarque que le spectre (H^0, $n+1$) est décalé d'environ 15 eV par rapport au spectre (H^0, n), la séparation entre pics associés à la capture par le projectile[3] d'un électron de valence dépend donc du fait qu'un électron soit émis ou non. L'importance relative de ces deux processus (capture avec ou sans émission d'électrons) peut être évaluée en comparant l'intensité des deux pics de H^0 correspondant à la capture d'un seul électron à savoir le deuxième pic dans (H^0, 0) et le premier dans (H^0, 1). Le rapport de branchement B mesuré s'élève à $B = 60\%$ en faveur du processus qui n'est pas associé à l'émission d'électrons.

En fait, ce même rapport de branchement B décrit parfaitement le rapport d'intensité des trois pics associés à la capture de deux électrons de la bande de valence. B^2, $2B(B-1)$ et $(1-B)^2$ sont alors les fractions associées respectivement au troisième pic dans (H^0, 0), au deuxième pic dans (H^0, 1) et au premier pic dans (H^0, 2). Plus généralement, parmi un nombre n d'électrons extraits[4], la probabilité d'en émettre p est bien reproduite par une loi binomiale $B(p)$:

$$B(p) = C_n^p . B^p (1-B)^{n-p} \tag{7.1}$$

où $B = 0.6$ représente donc la probabilité pour que l'électron arraché à la bande de valence soit émis dans le vide. Le même résultat s'applique aux spectres des ions H^-, on voit que la plupart du temps (60% des cas) *l'électron arraché à la bande de valence n'est pas émis dans le vide mais reste sur la surface.*

Pour préciser le bilan d'énergie associée à ce processus il faut tenir compte de l'énergie emportée par les électrons dont la distribution d'énergie présente un *maxima* vers 1 eV et la valeur *moyenne* est d'environ 2 eV (à gauche de la Fig. 7.3). La figure 7.3 montre la corrélation entre l'énergie des électrons émis et la perte d'énergie des particules H^0 diffusées. Pour ce spectre, l'origine des énergies est repérée par rapport

[2]Il faut ajouter à cette incertitude statistique une incertitude provenant de la correction de l'éfficacité de détection.

[3]La capture de l'électron par le projectile est associée à la formation d'un ion H^- transitoire (Sec. 6.3). Cet aspect sera développé un peu plus loin.

[4]Les termes d'extraction et d'arrachement sont à prendre ici au sens énergétique, des électrons sont extrait (ou arraché) de la bande de valence, mais ils ne sont pas nécessairement émis (c'est à dire extrait du solide).

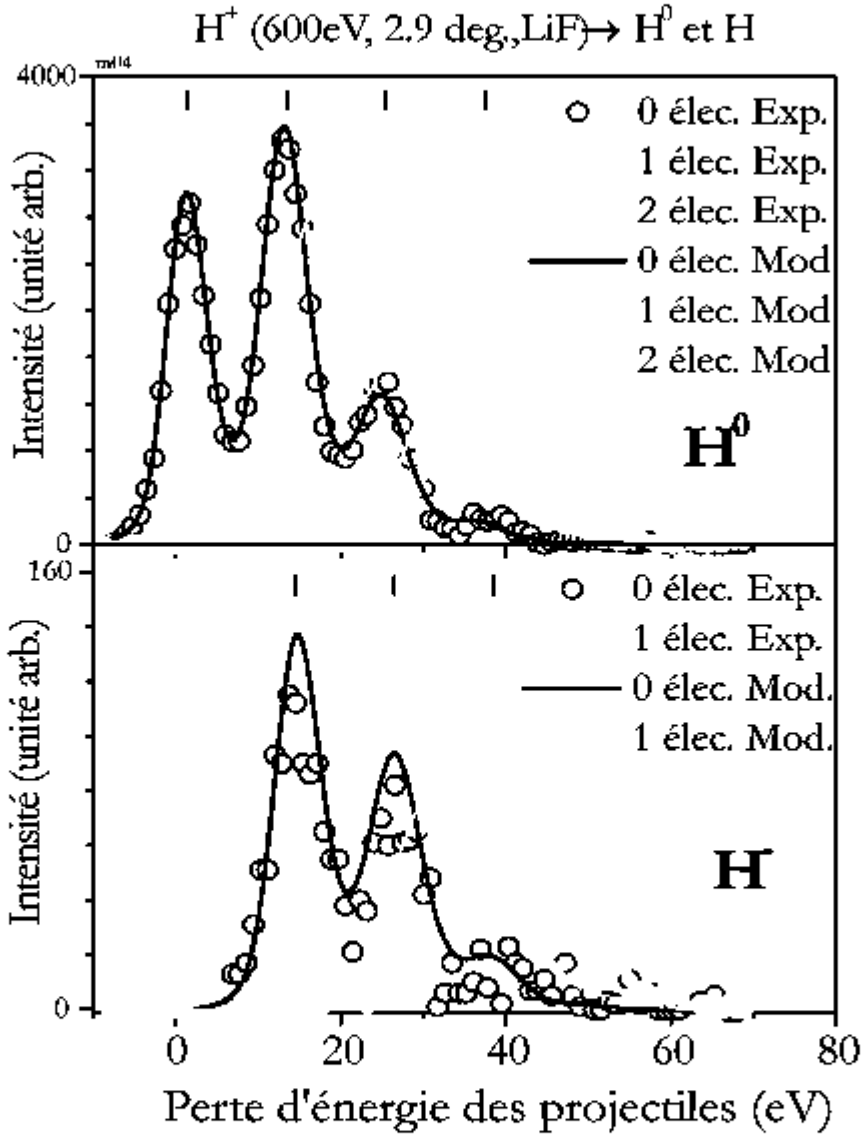

FIG. 7.2 – *Spectres de perte d'énergie des particules H^0 et H^- diffusées et corrélées avec l'émission de 0, 1, et 2 électrons. Les lignes verticales indiquent les positions des pics. La courbe continue représente le résultat du modèle $I(n,p) = P(n) \times B(p)$ (voir texte). Les données et le résultat du modèle associés à deux électrons émis ont été multipliés par deux.*

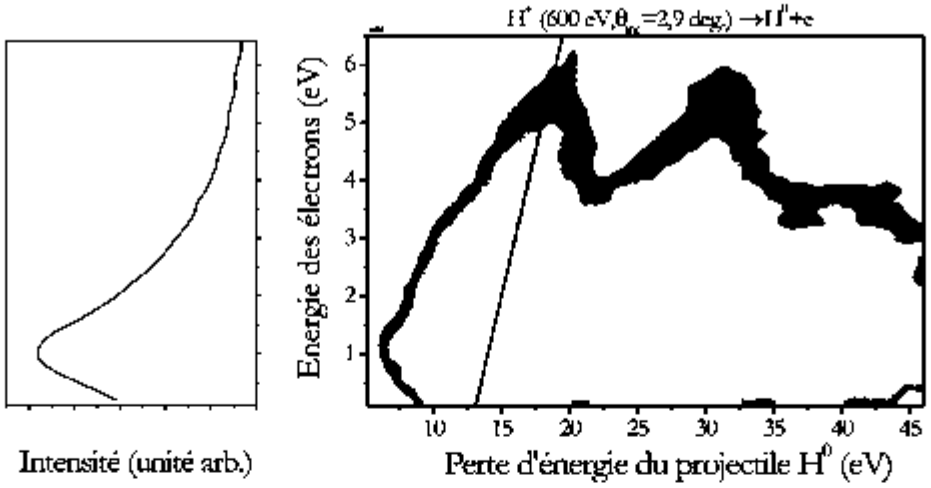

FIG. 7.3 – *Spectre bidimensionnel de l'énergie des électrons en fonction de la perte d'énergie des H^0 diffusés. La régression linéaire, représentée par une droite dont la pente vaut 1, indique que l'énergie est uniquement partagée entre le projectile et l'électron. A gauche de ce spectre bidimensionnel se trouve le spectre d'énergie des électrons émis. Le maximum de cette distribution se situe vers 1 eV, mais la valeur moyenne de l'énergie des électron vaut 2 eV.*

à celle du pic quasi-élastique (qui n'apparaît pas sur la figure puisque celui-ci n'a pas émis d'électron). Nous avons superposé sur cette figure une régression linéaire des données dont la pente vaut 0,97±0,10. Cette pente signifie qu'il y a complète conservation de l'énergie, l'électron émis ne subit pas de collision inélastique. L'extrapolation de cette droite pour une énergie d'électron nulle pointe vers une abscisse à l'origine de 13,0±0,3 eV. Cette observation est en bon accord avec la position du centre de la bande de valence *en surface*[5] mesurée par spectroscopie d'électron induite par ion métastable[6] (MIES Metastable Induced Electron Spectroscopy) [87]. En comparant cette valeur du travail d'extraction d'un électron de la bande de valence avec la séparation moyenne des pics de 11,9±0,2 eV lorsque aucun électron n'est émis, on obtient une valeur de 1,1±0,5 eV pour l'énergie de liaison de l'état qui piège l'électron sur la surface (Fig. 7.4). Cette valeur est trop élevée pour être attribuée à la présence d'états images [88] compte tenu de la faiblesse de la réponse diélectrique sur LiF (Sec. 2.3). De plus, nous avons déjà discuté des expériences menées par Mertens *et al* [72] avec des faisceaux d'atomes d'alcalin, qui ont démontré l'absence d'états libres dans cette région (Chap. 6). La présence de tels états est également démentie par l'absence de structures additionnelles dans le spectre de photoémission de la SDOS obtenu par MIES. Nous sommes ainsi amené à conclure que ces états capables de garder l'électron sur la surface sont en fait des états d'excitation locaux dont on trouve mention dans la littérature sous le nom *d'excitons de surface* (Fig. 7.5). La valeur de l'énergie d'excitation de 12 eV est bien plus basse que celle proche de 14 eV connue dans le volume mais est en accord avec l'énergie seuil (c'est à dire mesurée à partir du haut de la bande de valence ≃12eV) de 10 eV obtenue par impact électronique [89][90].

Si on intègre sur les spectres de H^0 diffusés les différentes composantes associées à la capture de n électrons de la bande de valence, (on somme les contributions du n^{ieme} pic qu'il soit ou non associé à l'émission d'électron) on obtient la distribution de probabilité $P(n)$ associée à ces captures. Le type de

[5]Le travail de sortie dans le volume mesuré par UPS (UV Photoelectron Spectroscopy) est voisin de 14 eV, l'orbitale 2pz qui pointe vers le vide est moins liée.

[6]Dans cette spectroscopie, les projectiles ne pénètrent pas dans le solide. Cette technique est donc extrêmement sensible aux propriétés électroniques de surface. Le spectre d'émission électronique reproduit alors la densité d'états de surface (SDOS Surface Density Of States)

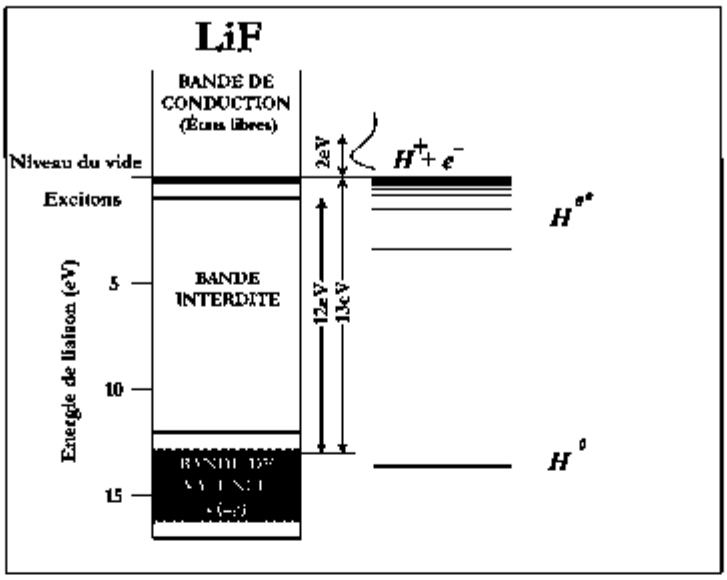

FIG. 7.4 *La comparaison de la valeur du travail d'extraction d'un électron de la bande de valence (13 eV) avec la séparation moyenne des pics du spectre de perte d'énergie (12eV) lorsque aucun électron n'est émis, souligne l'existence d'un état qui piège l'électron sur la surface. Cet état n'est pas un état libre de la surface mais un état d'excitation locale de celle-ci. L'énergie de liaison de ses excitons de surface vaut* $\simeq 1$ *eV.*

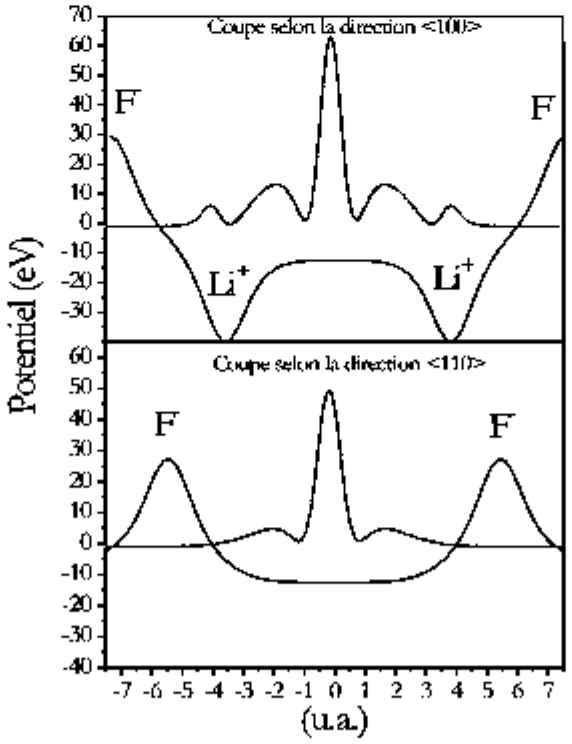

FIG. 7.5 *Coupes du potentiel purement Coulombien ressenti par l'électron et de la densité de probabilité de présence de l'électron de l'exciton de surface (calculées par A.G. Borisov). La présence d'une "cuvette" dans le potentiel de Madelung permet à l'ion négatif d'avoir un état excité.*

H^+ (600 eV)	H^-	H^0	H^+
Fraction	2.4±0.2 %	97.5 %	0.15 %±0.1 %
ΔE (eV)	27.3±1	19.7±1	
γ	0.46 ±0.05 e^-	0.64 ±0.05 e^-	

TAB. 7.1 *Fractions de charge, pertes d'énergie moyenne (ΔE) et nombre moyen d'électrons détectés (γ) pour une collision d'ions H^+/600 eV sur LiF.*

distribution qui s'ajuste le mieux sur celle observée est sans conteste la loi binomiale :

$$P(n) = C_n^{ns}.P_e^n(1-P_e)^{ns-n} \tag{7.2}$$

où P_e désigne la probabilité par site de capturer un électron ($P_e = 15\%$) et ns représente l'ensemble statistique c'est à dire le nombre moyen de sites actifs rencontré pendant la trajectoire ($ns \simeq 10$).

Pour résumé la modélisation, nous avons en main deux distributions binomiales, l'une $P(n)$ (Eq. 7.2) décrit la distribution de probabilité de capturer n électrons de la bande de valence[7] en fonction du nombre ns de sites du réseau cristallin visités, l'autre $B(p)$ (Eq. 7.1) décrit la distribution probabilité d'émettre p électrons parmis ces n électrons capturés. Les courbes continues représentées sur la figure 7.2 correspondent au produit de ces deux distributions. Bien entendu, la position des pics tient compte des paramètres déterminés précédemment, c'est à dire 15 eV ou 12 eV par capture selon que l'électron soit émis ou pas. Un accord presque aussi bon est obtenu avec $ns = 8$ ou $ns = 14$ (à condition bien sur d'ajuster la probabilité de capture $P_e = n_e/ns$ pour conserver le même nombre moyen $n_e = 1,5$ de cycles de capture observé) mais déjà avec $ns < 7$ ou $ns > 20$ le désaccord est notable.

Non seulement cette forme binomiale signe, *a priori*, la présence de processus de captures indépendants les uns des autres mais elle nous renseigne également sur le nombre effectif $ns \simeq 10$ de sites actifs. Une autre forme de distribution telle qu'une loi poissonienne ou gaussienne ne nous aurait donné que le produit $n_e = P_e \times ns$. On a ainsi accès directement à une valeur absolue de la probabilité de réaction sur une surface sans qu'aucune hypothèse sur la forme du ou des potentiels associés aux états impliqués ne soit invoquée.

Pour la première fois, l'observation du peuplement d'exciton de surface par diffusion d'ion est rapportée. Ce processus n'est pourtant pas marginal, c'est le processus dominant de perte d'énergie dans le spectre étudié puisque la probabilité absolue est d'environ 10% ($P_e \times B$) par site actif. Notons que ce processus est également observé avec d'autres projectiles tels que les ions O^+ comme nous le verrons plus loin (Sec. 7.3).

Nous n'avons pas encore expliqué comment ces états pouvaient être peuplés. Puisque le peuplement des excitons et l'émission électronique requièrent tous deux plus d'une dizaine d'eV, un état électronique de la quasi-molécule projectile-site halogène est très certainement responsable de l'acheminement d'un électron de la bande de valence jusqu'au (ou proche du) niveau du vide [23][92][24]. Comme la courbe d'énergie potentielle associée à la formation des ions négatifs suit ce comportement, nous allons voir dans quelle mesure l'ion négatif peut se coupler aux excitons de surface.

7.2 Emission électronique via l'ion négatif

A priori, le système d'équations couplées décrivant l'évolution dynamique du système doit tenir compte des trois populations de H^+, H^0 et H^- observées, pour expliquer le nombre d'électrons éjectés et d'excitons peuplés. Pour simplifier le problème et comme la fraction de protons diffusé n'est que de 0.15% on réduit

[7] La capture s'effectue sur un site halogène qui concentre la densité électronique.

le système aux deux populations majeure H^0 et H^- en supposant que la neutralisation résonante est très rapide et que les protons incidents deviennent des H^0 dès le début de la trajectoire[8].

Deux modèles concurrents ont été invoqués pour expliquer les résultats expérimentaux de l'émission électronique dans la collision H^+/LiF. Le modèle de promotion [92] invoque une émission électronique par autoionisation moléculaire via la promotion de l'orbitale $F^-(2p)$ lors d'une collision proche H^0-F^-. La courbe de potentiel correspondant à cette situation entrerait dans le continuum et conduirait à l'autoionisation de la quasi-molécule H-F^-(voir Chap. 8). Le modèle basé sur la formation de H^- [24] repose sur la considération de cycles successifs d'attachement et de détachement d'un électron sur H^-. Dans ces deux modèles, on peut tenir compte de la formation des excitons en introduisant le rapport de branchement B mesuré ci-dessus. L'examen de la corrélation entre l'émission électronique (Tab. 7.1) et l'état de charge final va nous permettre d'accéder au processus responsable de l'émission électronique.

Dans le premier modèle, H^0 est le seul précurseur de l'émission électronique c'est à dire que les ions H^- sont présumés stables[9]. En conséquence, la faible fraction d'ions négatifs observée est générée tout au long de la trajectoire. En identifiant la probabilité de promotion à la probabilité de capture P_c et en introduisant une probabilité $P_a = 0.0025$[10] par site de former l'ion négatif, les deux spectres de la figure 7.2 sont convenablement reproduits. En revanche, comme les ions H^- observés sont formés tout au long de la trajectoire, ils proviennent en moyenne du milieu de la trajectoire et l'émission électronique associée représente la moitié de celle associée aux particules H^0 diffusées (puisque seuls ces derniers émettent des électrons). On s'attend donc à obtenir une valeur du rendement électronique $\gamma_{H^-} \simeq \frac{1}{2} \times \gamma_{H^0}$. La valeur mesurée est très éloignée de cette estimation (Tab. 7.1).

Dans le modèle de l'ion négatif intermédiaire on considère que l'ion négatif une fois formé sur un site halogène survit difficilement aux collisions avec les autres sites halogènes et que l'émission électronique est due à ce détachement auquel on assigne une probabilité P_d. Avec $P_c = 0.15$ et $P_d \simeq 0.45$ par site, les deux spectres de la figure 7.2 sont bien reproduits. En revanche, en essayant de reproduire les spectres de perte d'énergie, ce modèle prédit une fraction de charge à l'équilibre sur la surface ($\frac{H^-}{H^0} \simeq \frac{P_c}{P_d}$) plus grande que celle observée. Cette observation suggère que sur la voie de sortie, l'ion négatif peut encore détacher son électron à une distance de la surface où la capture n'est plus active[11]. La prise en compte de ce détachement en voie de sortie sous la forme d'une probabilité de survie $P_s = 0.18$ rétablit l'accord et permet de reproduire convenablement les rendements électroniques. En effet, si on appelle l la longueur moyenne (en nombre de site) pendant laquelle l'ion H^- survit au détachement ($l = 1/P_d \simeq 2$), les ions observés proviennent essentiellement d'une région située en fin de la trajectoire sur la surface (ceux formés plus tôt ont été détruits). En conséquence, si on note L la longueur de la trajectoire sur la surface, on s'attend à ce que $\gamma_{H^-} \simeq \frac{L-l}{L} \times \gamma_{H^0}$ puisque l'ion H^- détecté n'est pas censé avoir perdu son électron dans la dernière portion l .

Un calcul plus complet d'équations couplées à été développé mais n'apporte, en définitive, pas de nouvelles informations. Nos résultats suggèrent donc que la probabilité P_d qu'un ion H^- perde son électron est relativement élevée, de l'ordre de 40 à 50 % par site cristallin rencontré. La structure large du spectre d'énergie des électrons résulterait du processus de détachement direct dans la collision H^- avec un site voisin F^- durant laquelle l'interaction d'échange lors du recouvrement des fonctions d'ondes des partenaires repousserait l'électron faiblement lié de H^- vers le continuum. Comme l'ion F^- dans le réseau cristallin peut être vu comme une espèce à couche fermée ($1s^2 2s^2 2p^6$), une similarité de comportement peut être attendue avec le système isoélectronique H^--Ne pour lequel une forte section efficace de détachement a

[8] Cette simplification n'est pas anodine car si les protons se neutralisent si vite, alors les 0.15% observés peuvent provenir d'une fraction plus importante sur la surface !.

[9] Autrement, ils contribueraient par leur détachement à l'émission électronique.

[10] Cette probabilité d'attachement est définie par $0{,}025/ns$ par site pour reproduire la fraction d'ions négatifs (2,5%) observée.

[11] Les probabilités misent en jeu dans ce modèle ne tiennent pas compte des paramètres d'impact variant sur la trajectoire, l'introduction de cette probabilité supplémentaire peut etre vue comme l'effet d'éloignement de la trajectoire en sortie.

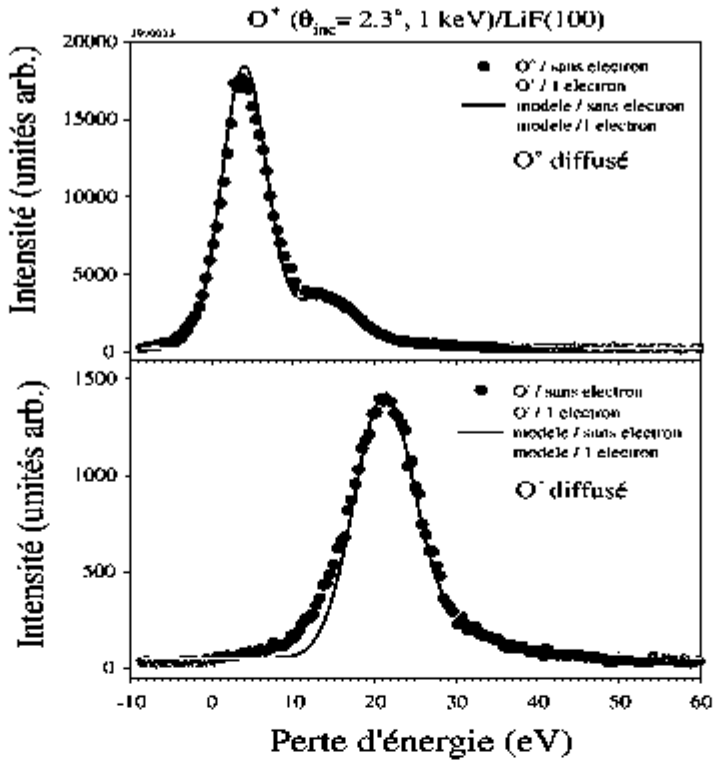

FIG. 7.6 – *Spectres de perte d'énergie des particule O^0 et O^- diffusées dans l'interaction O^+/LiF (θ_{inc}=2,3 deg., 1keV). Le spectre de O^0 corrélé à l'émission d'aucun électron présente un épaulement associé au peuplement des excitons de surface. Les courbes en trait plein correspondent aux résultats du modèle (voir texte).*

été mesurée en phase gazeuse [91] (Chap. 8).

7.3 Peuplement des excitons

L'association de la formation d'un ion H^- à celle d'un exciton de surface à travers le rapport de branchement B ne prouve pas que l'ion négatif soit vraiment le précurseur du peuplement des excitons. Contrairement au modèle en deux étapes précédemment invoqué pour expliquer l'émission d'électrons, la capture de l'électron pour former un ion négatif et la population de l'exciton doivent avoir lieu sur un seul et même site[12]. On ne peut donc pas appliquer la même technique de corrélation pour affirmer que l'ion négatif est bien responsable de la population des excitons. On peut cependant envisager que l'état quasi-moléculaire associé à l'ion négatif formé se couple très efficacement avec celui des excitons. En effet, nous avons vu précédemment (Sec. 6.3) que l'attraction coulombienne entre l'ion négatif nouvellement formé et la lacune électronique située sur l'atome F^0 abaissait le niveau d'affinité électronique de l'ion. En voie de sortie du site de capture, ce niveau croise donc le niveau de l'exciton de surface (Fig. 7.9). La figure 7.6 présente les spectres de perte d'énergie des particules O^0 et O^- diffusées dans l'interaction O^+/LiF (1keV) et détectées en corrélation avec le nombre d'électrons émis. On peut remarquer dans le spectre de O^0 un épaulement associé au peuplement des excitons lorsque aucun électron n'est émis.

Soit D_0 et D_1 les distributions angulaires associées aux particules neutres O^0 diffusées dont la perte d'énergie correspond respectivement au pic quasi-élastique et à la population d'un exciton. On peut observer (Fig. 7.8) que D_0 et D_1 sont assez différents mais que D_1 est très voisin du profil angulaire associé aux ions négatifs ayant capturé un seul électron. Comme les charges finales sont différentes, les angles

[12] Le contraire signifierait qu'il existe un état libre sur les sites suivants.

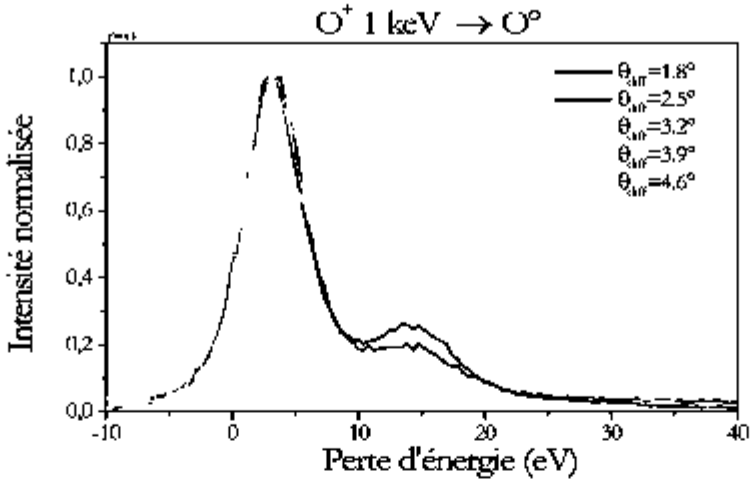

FIG. 7.7 – *évolution du spectre de perte d'énergie des O^0 en fonction de l'angle de diffusion. Le pic associé à la population des excitons devient de plus en plus important. Cette évolution est reportée sur la figure 7.8.*

de diffusion associés ont été corrigés de l'effet de la charge image (Fig. 5.9). L'accroissement de l'angle de diffusion associé à la population d'un exciton provient vraisemblablement de la diffusion accrue due à l'évolution le long d'une portion attractive du potentiel associé à la formation de l'ion négatif. A défaut de certitude, on montre ainsi que l'hypothèse du précurseur ionique est vraisemblable. Nous franchirons donc le pas en identifiant l'efficacité de transition électronique au croisement rencontré en voie de sortie (Fig. 7.9) avec la valeur du rapport de branchement $B - 60\%$ (on trouve la même valeur dans le cas de la formation des ions H^- et O^-) introduit plus haut comme la probabilité qu'un électron capturé reste sur la surface.

Le cas des ions H^- est peut être particulièrement favorable car l'affinité électronique de l'ion (0,75 eV) étant inférieure à l'énergie de liaison des excitons (1eV), le croisement de niveau est effectif. Pour les ions O^- l'affinité électronique est encore voisine (1.46 eV), en revanche, on peut s'attendre à un peuplement moins efficace avec des ions F^- dont le niveau d'affinité se trouve bien en dessous du niveau des excitons (Fig. 7.9).

7.4 Modèle dynamique : H^0, H^-, excitons et électrons secondaires

Dans l'interaction H^+/LiF et O^+/LiF à faible énergie de collision, la principale cause de la perte d'énergie et de l'émission électronique est attribuable à la formation d'ions négatifs. La traversée de la bande interdite est favorisée par la réduction du défaut d'énergie crée par l'abaissement de l'affinité électronique de l'ion négatif dans le potentiel de Madelung [20]. La principale contribution à la perte d'énergie n'est pas associée à l'émission électronique, mais correspond au peuplement d'états d'excitation locaux dont l'énergie de liaison est proche de 1 eV. Ce peuplement d'excitons de surface s'effectue par la "récupération" sur le même site de l'électron extrait de la bande de valence lors de la formation de l'ion négatif.

L'émission électronique est comprise comme une conséquence du détachement efficace de cet ion négatif. C'est dans ce contexte dynamique qu'une fraction du nombre total de particules diffusées peut éventuellement quitter la surface sous forme d'ions négatifs. L'ensemble des spectres de perte d'énergie en corrélation avec l'état de charge du projectile diffusé et le nombre d'électron émis est correctement reproduit avec un modèle simple basé sur une trajectoire considérant une dizaine de sites actifs et sur un ensemble restreint

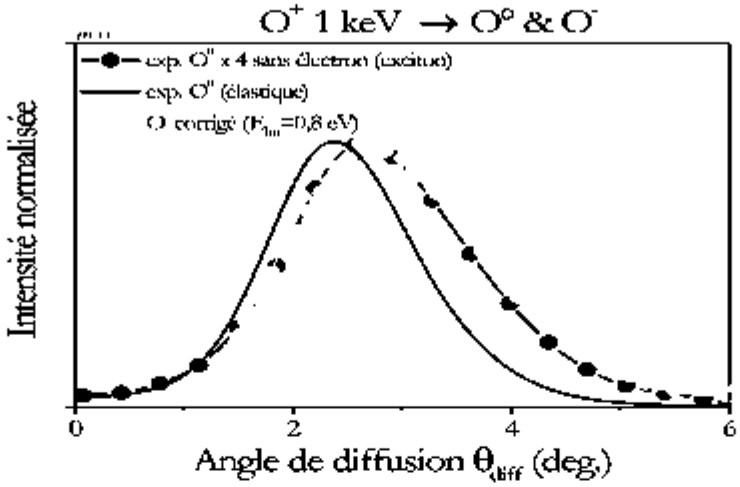

FIG. 7.8 – *Profils angulaires des particules O^0 et O^- diffusés dans l'interaction O^+ (θ_{inc}=2,5 deg., 1keV) sur LiF . Le profil angulaire de O^- a été corrigé de l'effet de la charge image (E_{im}–0,8 eV) pour montrer sa similitude avec le profil des O^0 associés à la population d'un exciton (identifié par la perte d'énergie du O^0 diffusé).*

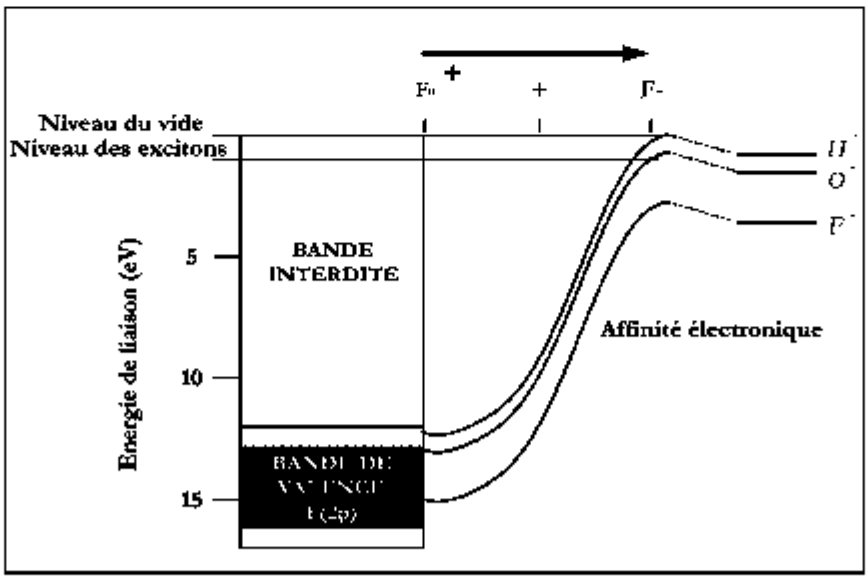

FIG. 7.9 – *Représentation schématique du déplacement du niveau d'affinité électronique de différents ions négatifs durant leur éloignement du site d'où ils ont prélevé l'électron.*

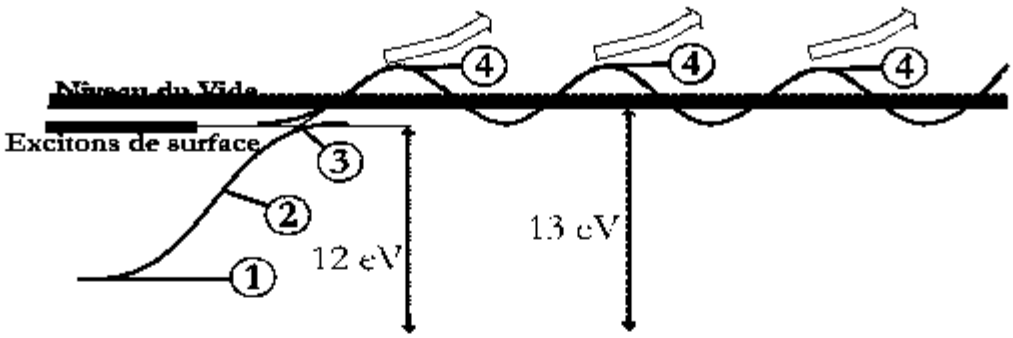

FIG. 7.10 – *Représentation schématique du niveau d'affinité électronique de l'ion négatif H^- le long de sa trajectoire près de la surface. (1) A courte distance d'un site F^-, la capture électronique a lieu pour former l'ion négatif. (2) En s'éloignant, l'affinité électronique de H^- diminue sous l'effet de l'attraction coulombienne avec la lacune électronique située sur F^0. (3) A un certain moment un transfert vers le niveau des excitons peut avoir lieu. (4) Si l'ion a survécu aux transitions lors du croisement de niveaux, le détachement peut avoir lieu sur un site F^- voisin.*

de probabilité moyenne attribuée à chaque processus.

Finalement notre perception de l'interaction peut être résumée par la figure 7.10. L'ion incident est neutralisé de façon résonnante ou quasi résonnante à quelques unités atomiques de la surface. A chaque site halogène, il y a une probabilité P_c qu'un électron de la bande de valence soit capturé par le projectile neutre (plus précisément d'attachement). L'ion négatif ainsi formé à une probabilité B de perdre son électron au profit de l'exciton de surface lors du croisement de niveau effectué à la sortie du site. Lors d'une collision proche avec un des sites halogènes suivant, l'ion a une probabilité P_d de détacher son électron, cette probabilité est d'autant plus grande que l'ion négatif est faiblement lié.

A la lumière de ce modèle et pour une collision de protons de 600 eV sous 2,9 deg. d'incidence, une probabilité d'attachement par site de 15% peut être trouvée. Parmi ces 15% d'ions négatifs formés, 60 % perdent directement leur électron au profit des excitons de surface. La fraction d'ions qui survit à cette re-capture a une probabilité de détachement de 40-50% lors des collisions suivantes avec les autres sites halogènes.

7.5 Evolution avec l'énergie de collision

Nous avons montré précédemment que la plus grande contribution à la perte d'énergie d'un faisceau de protons de basse vitesse provenait du peuplement des excitons. Ces états sont peuplés par transfert électronique depuis l'ion H^-, l'émission électronique est, quant à elle, causée par le détachement direct des ions négatifs survivants lors de collisions avec les sites halogènes rencontrés ultérieurement.

La figure 7.11 présente l'évolution des fractions de charge en fonction de l'énergie initiale du faisceau. La fraction de particules neutres est toujours supérieure à 90%. La fraction d'ions négatifs est maximum vers 2,5 keV. On retrouve cette structure en cloche résultant de la compétition entre les processus de formation et ceux de destruction de l'ion négatif sur la surface. Le comportement de l'ion positif est quant à lui régulièrement croissant. Comme l'attestent les mesures de perte d'énergie (Fig. 7.12), ces ions H^+ ne proviennent pas d'une fraction non neutralisée du faisceau incident mais bien d'une ionisation lors de collision proche.

On remarque qu'au-delà de 1keV les pertes d'énergie croissent linéairement avec l'énergie initiale du

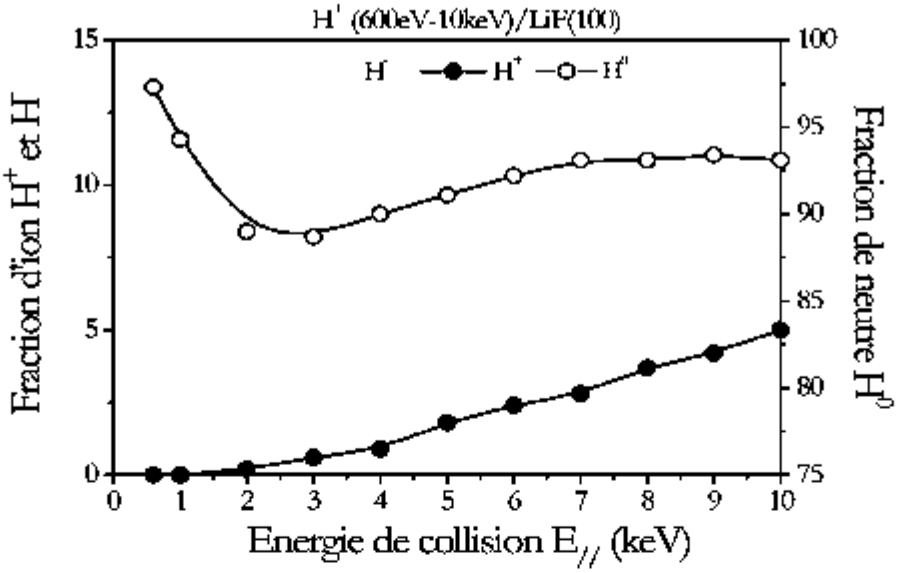

FIG. 7.11 – *Evolution des fractions de charge avec l'énergie du projectile.*

projectile [23][24], tandis qu'en dessous de 1 keV ces deux quantités semblent présenter un plateau. Comme nous l'avons évoqué précédemment, les ions H^- perdent systématiquement plus d'énergie et émettent moins d'électrons que les H^0 diffusés, la formation de l'ion négatif requérant un électron supplémentaire qu'il a fallu arracher à la bande de valence. La perte d'énergie des ions H^+ est intermédiaire, tandis que le nombre moyen d'électrons émis est le plus important. Ceci est une preuve supplémentaire que les ions H^+ observés sont formés par ionisation durant des collisions proches.

Il serait particulièrement intéressant d'obtenir des informations quant à l'évolution de la probabilité de peuplement des excitons P_e mais, à partir de 2keV la résolution des pics de perte d'énergie se dégrade et le spectre présente alors globalement une structure de distribution gaussienne. Il est pourtant possible avec un modèle simple de tenter une estimation grossière.

Si N_d représente le nombre moyen d'électrons détectés, alors le nombre moyen d'électron émis vaut simplement $N_e = N_d/Eff$ où Eff désigne l'efficacité de détection. En utilisant les considérations énergétiques précédentes (énergie de liaison d'un exciton=1 eV, ...), et en supposant qu'elles ne varient pas en fonction de l'énergie de collision, la perte d'énergie moyenne peut s'exprimer comme :

$$\Delta E = N_c[12P_e + (1 - P_e)(13 + E_c)] \tag{7.3}$$

où N_c représente le nombre moyen de cycles effectués (le nombre moyen d'électrons arrachés de la bande de valence) et E_c l'énergie moyenne des électrons. Le nombre moyen d'électrons peut s'exprimer comme $N_d = Eff \times N_c(1 - P_e)$ ainsi le rapport de la perte d'énergie moyenne sur le nombre d'électrons détectés n'est fonction que de Eff, P_e et E_c

$$\Delta E_d = \frac{1}{Eff}\left[13 + E_c + 12\frac{P_e}{1 - P_e}\right] \tag{7.4}$$

L'énergie moyenne des électrons est directement obtenue de nos mesures ce qui nous amène à une détermination de la probabilité de peuplement des excitons de surface. La figure 7.13 présente la dépendance de cette probabilité P_e en fonction de l'énergie de collision. A partir de sa valeur initiale à 600 eV de 60%, on voit que P_e tombe rapidement à 35 % vers 3 keV puis croit doucement avec l'énergie. Ce comportement peut sembler surprenant compte tenu de la configuration de croisement des niveaux impliqués dans

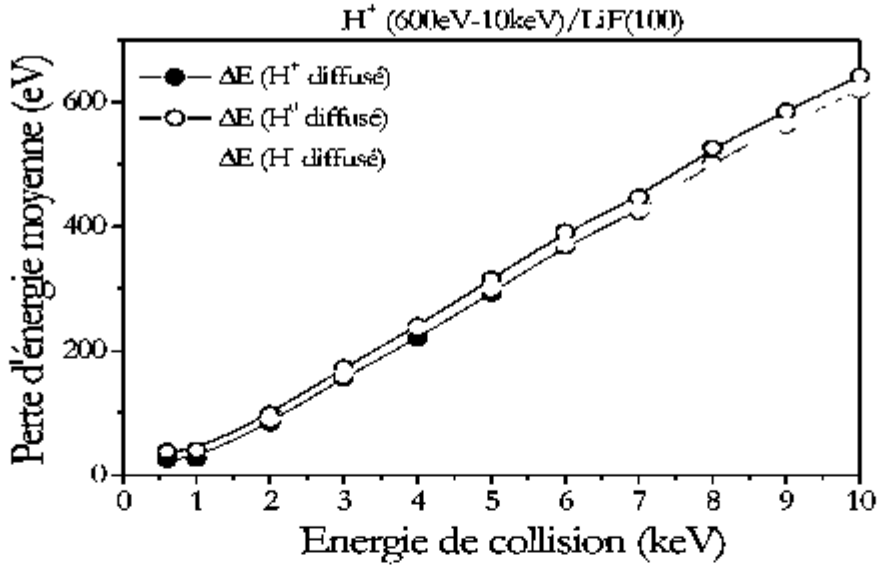

FIG. 7.12 – *Perte d'énergie moyenne des projectiles diffusés en fonction de l'énergie de collision.*

la réaction. Pour un croisement de type Landau-Zener, on s'attendrait à ce que le flux vers les excitons décroisse régulièrement avec l'énergie.

On peut suggérer différentes explications pour décrire l'augmentation de P_e pour des énergies de collision supérieures à 2keV. Il est possible d'envisager un effet de la vitesse parallèle qui favoriserait un couplage entre la bande de conduction et le niveau d'affinité de H^- [76][83]. De même si les électrons sont d'énergie suffisante (>2eV) la bande de conduction leur devient accessible. Dans ces deux cas une partie des électrons est perdue dans le solide et l'absence de ces électrons dans nos mesures se traduira par un accroissement artificiel de P_e. Enfin les équations 7.3 et 7.4 ne sont valables que dans le cas où l'ion négatif est le seul responsable de l'émission électronique. Ce modèle est volontairement simplifié pour souligner le caractère coulombien de certaines courbes de potentiel ainsi que l'aspect local de l'interaction. En revanche, ce modèle néglige toute évolution possible des niveaux du système H^0-F^- à courte distance et à grande vitesse. En particulier, il semble évident que la fraction croissante d'ions positifs observée est une signe fort de la contribution de mécanismes d'excitation et d'ionisation des H^0. On peut citer, entre autre le mécanisme d'excitation résonnante cohérente (RCE) mis en évidence récemment [76]. Lorsqu'un ion ou un atome survole la surface d'un cristal, il ressent une perturbation périodique créée par les atomes de la cible [76][85] (Sec. 6.4). Dans le référentiel du projectile, le survol de ces charges induit un champ oscillant dont la fréquence dépend de la composante parallèle de la vitesse. Pour certaines vitesses, cette perturbation peut stimuler une excitation résonante cohérente (RCE) entre états électroniques du projectile. L'atome se trouvant alors dans un état excité, il est relativement facile à ioniser en collision proche. De récents résultats semblent confirmer son rôle dans la perte de l'électron de H^0 dans la formation de l'ion H^+[93][78]. Sur ce principe, et à mesure que l'on augmente l'énergie, il est raisonnable de penser que l'on va pouvoir atteindre des états électroniques de plus en plus excités du projectile. Il est alors possible qu'au-delà d'une certaine énergie, l'ionisation induite par excitation cohérente se produise.

7.6 Conclusion

La vision volontairement simplifiée présentée dans la section 7.4 doit être quelque peu pondérée. Tout d'abord même à une énergie de 600 eV, nos résultats peuvent être aussi bien reproduits par un modèle plus

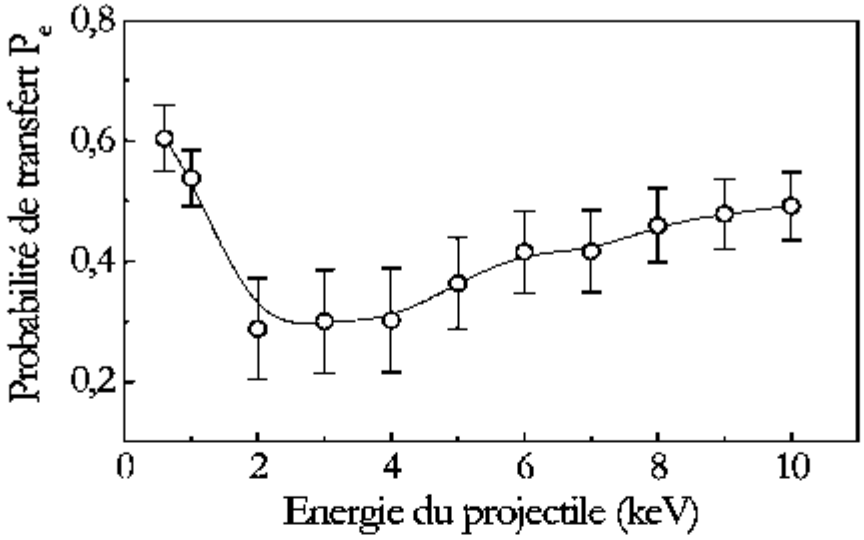

FIG. 7.13 – *Variation du rapport de branchement vers les excitons calculé selon le modèle (voir texte).*

complet qui incorpore la possibilité d'émission directe à partir des atomes H^0, à condition que la probabilité associée reste inférieure à celle de formation des ions H^-. Les courbes quasi-moléculaires associées aux système H^0-F^- sont vraisemblablement bien plus complexes que le modèle coulombien ne les décrit. En effet, il serait étonnant que les niveaux de H^0 et de F^- ne soient pas eux aussi (et pas seulement ceux de H^--F^0) fortement affectés. Le modèle utilisé a le mérite d'attirer l'attention sur le caractère ionique des différentes courbes d'énergie et sur la subtilité de la notion de charge locale. Si à faible énergie de collision, l'ion négatif semble être l'unique précurseur de l'émission électronique, au dessus d'une énergie de collision de 1 keV, la vitesse des protons devient importante et l'ionisation directe du projectile H^0 doit être incluse. La fraction d'ions H^+ devient si importante que cet état de charge intervient dans l'équilibre dynamique qui existe sur la surface. L'accord entre les résultats et la simulation simple décrite ici se dégrade en tout cas rapidement.

Chapitre 8

Emission cinétique "directe"

Si de nombreuses expériences ont été menées sur l'émission électronique lors de collision sur des métaux, les études détaillées sur l'émission électronique depuis des isolants sont assez récentes. On appelle émission *potentielle* les processus pour lesquels l'énergie nécessaire à l'émission électronique provient de l'énergie potentielle apportée par l'ion comme, par exemple la neutralisation Auger qui sera abordée au chapitre suivant. Par opposition, nous désignons par émission électronique *cinétique* les processus pour lesquels l'énergie d'ionisation est prise sur l'énergie cinétique du projectile. En ce sens, tous les processus d'émission électroniques décrits aux chapitres 6 et 7 relèvent de l'émission cinétique puisque les projectiles H^+, C^+, O^+ et F^+ apportent suffisamment d'énergie potentielle pour capturer un électron de la bande de valence mais pas suffisamment pour l'émettre dans le vide. La situation est encore plus claire pour les projectiles H^0, C^0, O^0 et F^0 qui n'apportent que très peu d'énergie potentielle (via la formation d'un ion négatif). Le simple fait d'observer une perte d'énergie dans le spectre de temps de vol de la particule diffusée signe sans ambiguïté un processus "cinétique"[1]. Les études récentes de Juaristi *et al* [13] suggèrent d'ailleurs qu'à plus haute vitesse de collision ce type de distinction perde de son intérêt. En envoyant à une vitesse de 0,3 u.a. "les ions atomiques du tableau de Mendeleiev" ces auteurs observent ce que l'on appelle une "oscillation en Z" très prononcée de la probabilité d'émission électronique, approximativement proportionnelle à la densité électronique de la couche externe de l'atome de charge nucléaire Z. Ce type de comportement a déjà été observé à haute vitesse en phase gazeuse et sur des métaux à plus basse vitesse. Ceci ne signifie pas que l'isolant adopte subitement un caractère métallique mais plus vraisemblablement que lorsque la vitesse de collision est suffisante, les petites différences d'énergies qui favorisent un mécanisme particulier s'estompent. Suivant le principe d'incertitude de d'Heisenberg[2], les différents états intermédiaires ne sont plus vraiment discernables. Il n'en est pas moins vrai que l'arrachement d'un électron très lié de la bande de valence est fortement favorisé par les mécanismes "quasi moléculaires" de promotion ou de formation d'un ion négatif transitoire qui réduisent fortement le défaut d'énergie électronique. Comme ces mécanismes ne sont discernables qu'à faible vitesse de collision, nous allons étudier dans ce chapitre l'émission électronique par des projectiles de néon neutre. Pour cet atome, l'affinité électronique est négative et donc l'ion Ne^- n'existe pas en phase gazeuse. Ceci n'exclut pas pour autant son existence temporaire près de la surface puisque l'argument essentiel du modèle de l'ion négatif intermédiaire réside dans la stabilisation de son niveau d'énergie par le champ coulombien créé par la lacune laissée sur la surface (Sec. 6.3). En revanche, il est clair que la capture et le détachement doivent alors avoir lieu sur un même site puisque l'ion Ne^- n'est stabilisé qu'à proximité de la lacune portée par un site halogène. En ce sens, l'émission électronique peut être qualifiée de directe (sur un seul site). Expérimentalement, ce mécanisme est indiscernable d'un mécanisme où l'émission électronique se ferait à partir de l'ion F^-. Nous allons donc en profiter pour présenter ici l'autre approche quasi-moléculaire permettant d'expliquer une forte réduction du défaut électronique au cours d'une collision, à savoir, le modèle de promotion d'orbitales moléculaires.

[1] Que le mécanisme invoqué fasse ou non intervenir un ion négatif transitoire ou une promotion électronique directe.

[2] Plus le temps de collision est réduit et moins l'énergie des états est définie avec précision.

8.1 Description diabatique des collisions inélastiques

Lors de collisions violentes, les processus qui conduisent à l'échange de charge entre partenaires de la collision peuvent se comprendre sur la base du modèle établi par Fano, Lichten et Barat pour décrire les collisions atomiques en phase gazeuse [94][95][96]. Ce modèle permet de décrire qualitativement la collision sur la base de la formation d'une quasi-molécule. Lors de collisions proches, une interpénétration des couches électroniques des partenaires de la collision se produit. On observe alors une grande variété de processus issus de la création et de l'évolution énergétique des orbitales quasi moléculaires à mesure que la distance entre les partenaires diminue. Des transitions électroniques à partir d'orbitales quasi-moléculaires initialement pleines vers des orbitales de Rydberg vacantes sont favorisées par le processus de "promotion d'orbitales". Ces promotions d'orbitales pleines peuvent favoriser leur couplage avec le continuum et conduire ainsi à l'émission d'un électron.

Les diagrammes de corrélations diabatiques des orbitales moléculaires construits sur la base de règles de conservation des nombres quantiques [96] permettent d'avoir une description simplifiée des mécanismes de promotion de l'énergie des couches électroniques au cours de la collision dans le domaine d'énergie de quelques keV. L'extension de ce modèle de promotion des orbitales moléculaires aux collisions avec des cibles d'isolants ioniques, semble raisonnable dans la mesure ou l'interaction rasante sur un isolant peut être vue comme une somme de collisions binaires individuelles avec des cibles relativement bien isolées (ions halogène).

8.2 Emission électronique induite par des projectiles de Ne^0

La figure 8.1 représente le rendement d'émission électronique γ mesuré pour les particules Ne^0 diffusées pour des projectiles de Ne^0 de 2 et 3 keV en fonction de l'énergie perpendiculaire. On voit qu'à partir d'une énergie perpendiculaire de 4 à 5 eV, le rendement d'émission électronique croit rapidement pour atteindre plus d'un électron émis par ion vers 10 eV. En reprenant le potentiel calculé par A. Borisov (utilisé aux chapitres 4 et 5), cette énergie perpendiculaire correspondrait à une distance minimale d'approche d'environ 2.2 u.a. En comparant les pertes d'énergie corrélées avec l'émission de 0, 1 ou 2 électrons (Fig. 8.2), on peut évaluer la perte d'énergie associée à l'émission d'un électron. La figure 8.3 montre une valeur proche de 15 eV qui évolue peu ni avec l'angle d'incidence ni avec l'énergie de collision. Cette valeur correspond à l'énergie nécessaire pour arracher un électron de la bande de valence et pour l'émettre avec une énergie cinétique moyenne de 2eV. Ceci indique en outre qu'en moyenne, le projectile de Ne^0 diffusé ne se trouve pas dans un état excité après la collision.

Le diagramme de corrélation du système Ne^0 - F^- n'a pas été calculé mais on sait que les orbitales externes ($2p^6$) du Néon sont plus profondes que celles du F^- en matrice ($2p^6$ également). Le diagramme de promotion du système Ne_2 représenté à gauche sur la figure 8.4 peut éclairer la discussion qualitative. Bien que les orbitales considérées dans ce diagramme soient plus compactes que celles qui nous intéressent, ce diagramme montre que vers 2 u.a., l'orbitale $4f\sigma$ est promue de l'ordre d'une demi unité atomique soit près de 13 eV. Pour le système Ne^0 - F^- ce diagramme de corrélation doit être antisymétrisé. Un diagramme équivalent est présenté à droite de la figure 8.4 pour le système Na-Ne. En substituant Na par Ne et Ne par F, on peut s'attendre à une promotion de l'orbitale moléculaire externe corrélée à l'orbitale $2p_z$ du fluor.

La figure 8.5 représente les distributions angulaires associées aux particules Ne^0 diffusées en fonction du nombre d'électrons émis. On note une augmentation régulière de l'angle de diffusion d'environ 0,5 deg. par électron émis[3]. Bien que la relation entre une déviation produite sur un site et la déviation finale ne soit pas triviale on voit ici encore (Fig. 7.8) que le profil de diffusion garde mémoire des paramètres d'impact de la collision.

[3]Soit un angle réduit r =1 keV.deg par électron émis.

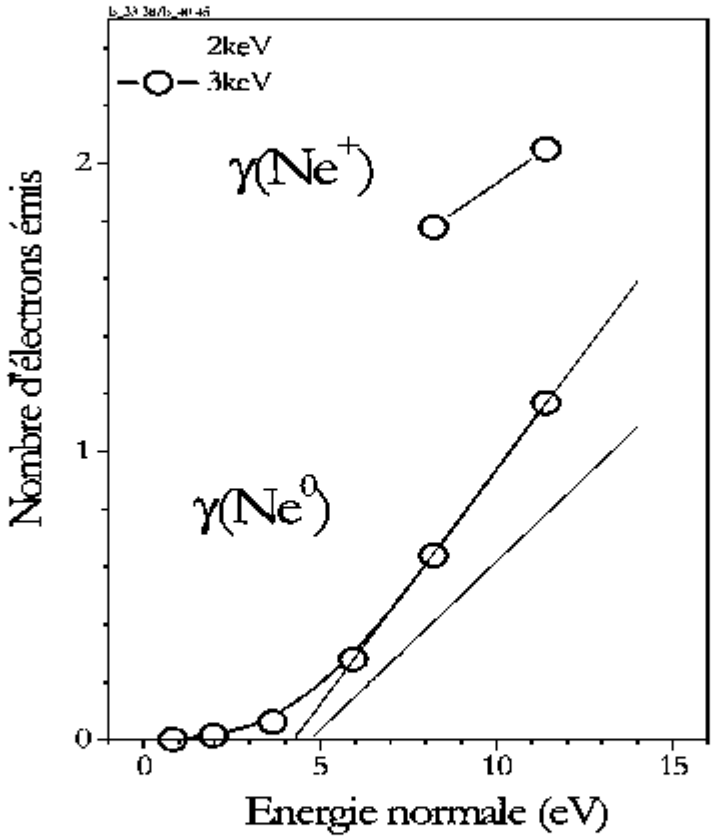

FIG. 8.1 – *Mesures du rendement électronique γ associé aux particules Ne^0 et Ne^+ diffusées lors de collisions d'atomes de Néon à 2 keV (carrés) et 3 keV (cercles) en fonction de l'énergie normale du projectile. On notera la présence d'un seuil vers 5 eV.*

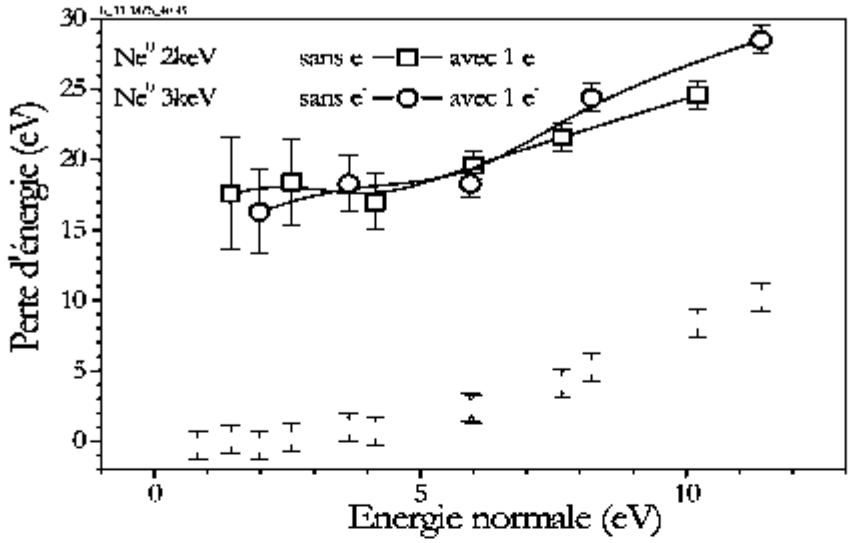

FIG. 8.2 – *Mesures des pertes d'énergie des particules Ne^0 diffusées et corrélées avec l'émission de 0 ou 1 électron lors de collisions de Ne^0 à 2 et 3 keV en fonction de l'énergie normale du projectile.*

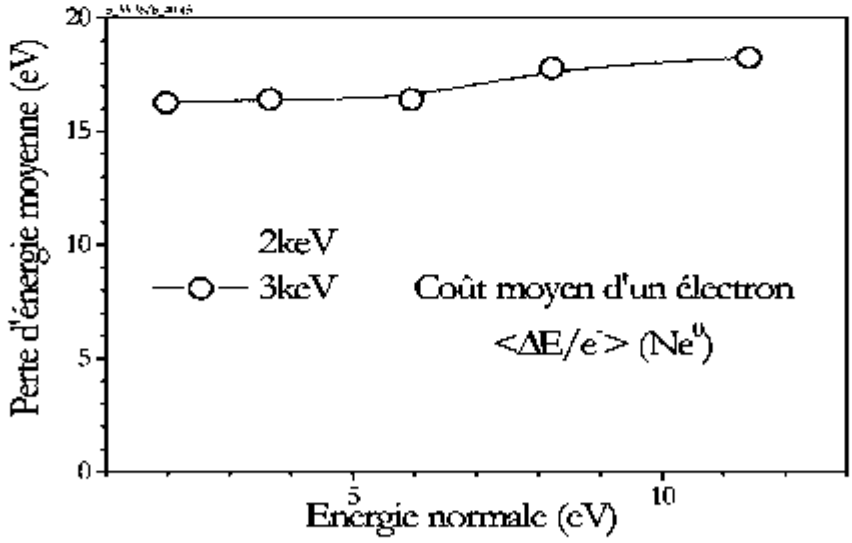

FIG. 8.3 – *Différence de perte d'énergie des Ne^0 diffusées selon qu'un électron ait été émis ou non (courbes du haut et du bas sur la Fig. 8.2) lors de collisions de Ne^0 à 2 et 3 keV en fonction de l'énergie normale du projectile.*

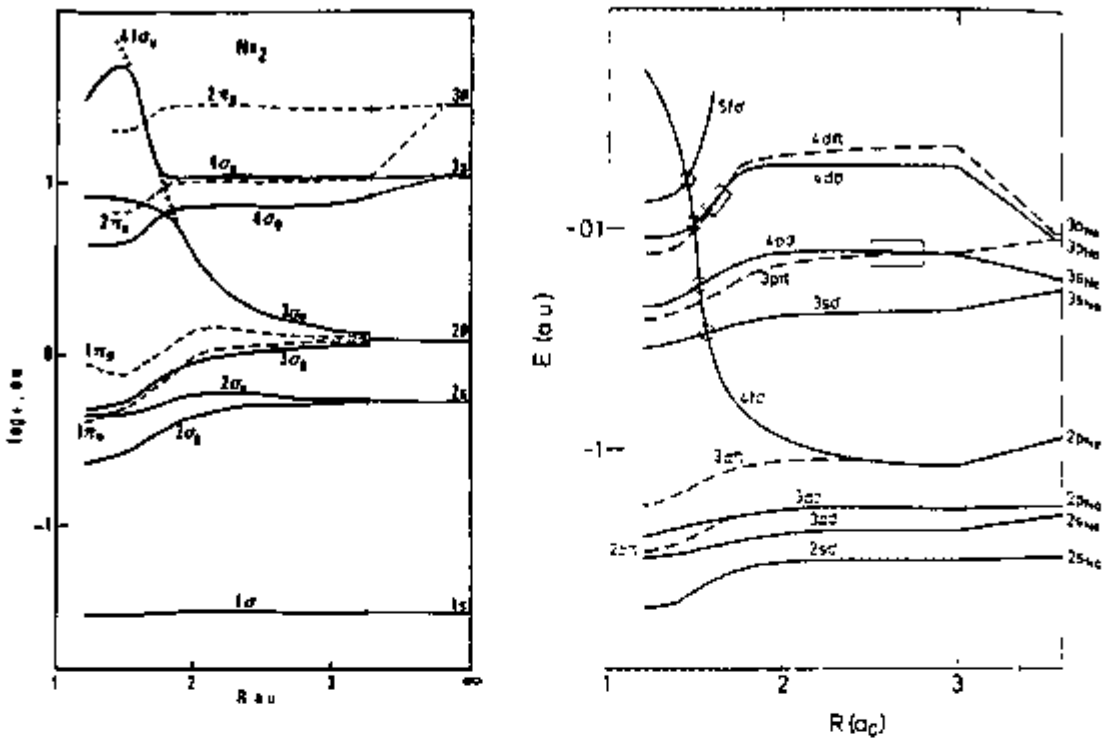

FIG. 8.4 – *A gauche : diagramme de corrélation adiabatique d'orbitales moléculaires calculé pour Ne_2 (d'après J.C. Brenot et al [97]). A droite : diagramme de corrélation diabatique des orbitales moléculaires pour le système Na-Ne (d'après J. Ostgaard Olsen et al [98]). Ces deux diagrammes montrent la promotion diabatique de l'orbitale $4f\sigma$ ($4f\sigma_u$ en trait pointillé sur la figure de gauche).*

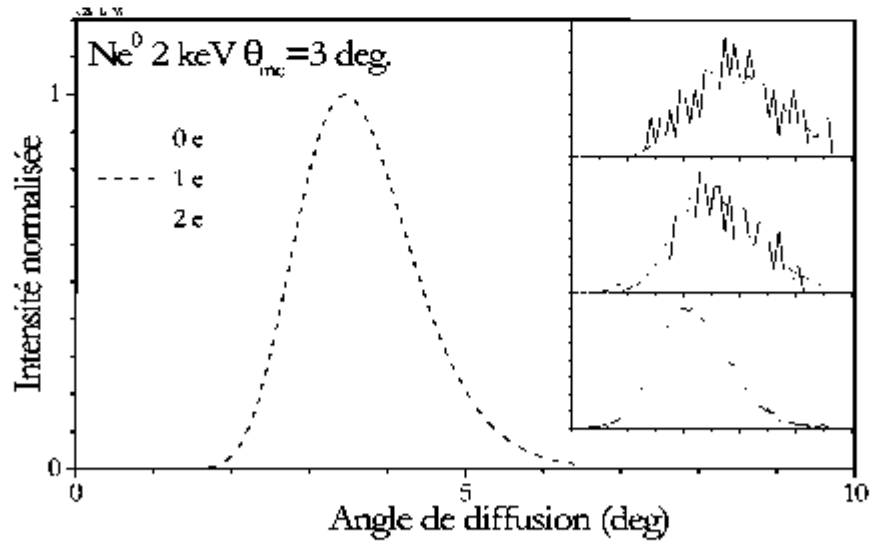

FIG. 8.5 – *Profils angulaires des particules Ne^0 diffusées et corrélées avec l'émission de 0, 1 ou 2 électrons émis lors de collision de Ne^0 de 2 keV pour un angle d'incidence de 3 deg. ($E_\perp \simeq 5$ eV). Les distributions brutes sont reportées en encart avec l'ajustement par une loi Log_normale. Ces ajustements analytiques normalisés sont superposés à gauche.*

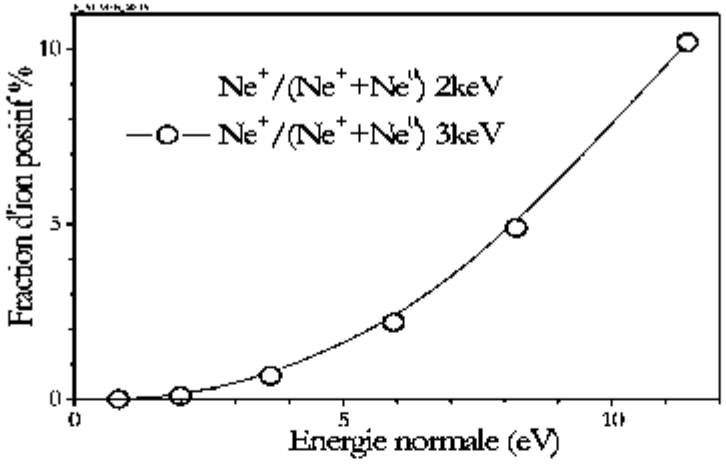

FIG. 8.6 – *Fraction d'ions Ne^+ diffusés lors de collisions d'atomes de néon à 2 keV (carrés) et 3 keV (cercles) en fonction de l'énergie normale du projectile. On notera le présence d'un seuil vers 5 eV.*

Bien que faible, nous observons aussi des ions Ne^+ diffusés. La fraction de charge représentée sur la figure 8.6 augmente rapidement avec l'angle d'incidence un peu de la même manière que le rendement électronique des Ne^0 diffusés. Au chapitre précédent, l'observation d'une fraction même faible d'ions H^+ diffusés nous avait conduit à suspecter une *forte* implication dynamique de ces ions car nous savons que les ions H^+ recapturent très rapidement un électron de la bande de valence. Ce n'est pas le cas pour les ions Ne^+ qui se neutralisent difficilement sur la surface de LiF (Chap. 5 et 9), la faible fraction observée est sans doute représentative de l'équilibre de charge sur la surface.

Pour ces ions Ne^+ diffusés, le nombre moyen d'électrons émis est proche de 2 (Fig. 8.1). Il se peut même que l'écart à deux soit dû à une mauvaise correction du niveau de bruit lorsque le canal Ne^+ est trop faible. En effet, la distribution du nombre d'électrons émis indique une valeur marginale pour la probabilité d'émettre zéro, un ou trois électrons. La perte d'énergie associée à l'émission des deux électrons est ainsi très difficile à évaluer puisque nous n'avons pas de spectre de référence associé aux ions Ne^+ diffusés sans électron émis. La perte d'énergie absolue est de $\Delta E_{Ne^0 \to Ne^+} \sim 56$ eV et comprend toutes les contributions : électronique, élastique et d'interaction avec les phonons optiques en voie de sortie. La perte d'énergie électronique s'élève au moins au potentiel d'ionisation du néon plus le travail d'extraction d'un électron de la bande de valence, soit 21.6 + 13 eV. A partir des sections 5.2.3 et 5.1, on peut estimer une valeur de 8 eV pour la perte d'énergie élastique et de 7 eV pour la perte d'énergie vers les phonons optiques. Il reste donc 5-6 eV à se partager entre les deux électrons émis ce qui semble une valeur raisonnable. Cette valeur indique en sus qu'il n'y a pas d'excitation supplémentaire ni sur la surface ni sur l'ion Ne^+.

8.3 Emission électronique induite par des projectiles de Ne^+

Pour des collisions d'ion Ne^+, on observe aussi une faible émission électronique associée aux ions Ne^+ diffusés (l'émission électronique associée aux Ne^0 diffusés provient de la neutralisation Auger qui sera détaillée dans le chapitre suivant). Pour comparer à la situation précédente avec des projectiles de Ne^0, nous avons reporté sur la figure 8.7 les rendements électroniques en prenant soin de corriger l'énergie normale des ions Ne^+ d'un électron Volt pour tenir compte de l'accélération par la charge image (Sec. 5.2.1). On observe un rendement électronique environ trois fois plus faible qu'avec un projectile de Ne^0. Nous ne pouvons affirmer que les deux courbes ont le même comportement puisque le domaine d'énergie normale

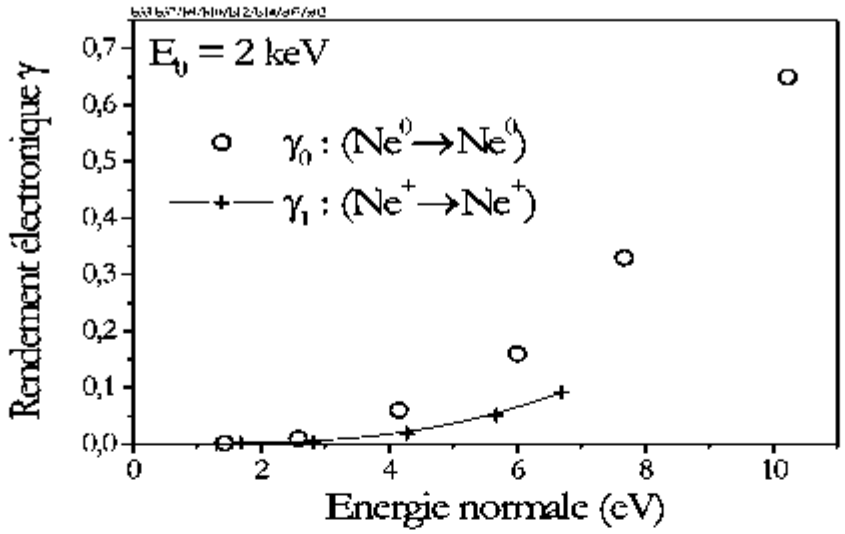

FIG. 8.7 – *Evolution du rendement électronique en fonction de l'énergie normale pour les collisions à 2keV $Ne^0 \rightarrow Ne^0$ et $Ne^+ \rightarrow Ne^+$.*

exploré est trop restreint. La différence de perte d'énergie entre un ion Ne^+ associé ou non à l'émission d'un électron est reportée sur la figure 8.8. La valeur du coût énergétique vers 15-16 eV est voisine de celle obtenue avec des projectiles de Ne^0 et signale simplement qu'un seul électron est finalement arraché de la bande de valence.

8.4 Conclusion

Le modèle de promotion prédit que les électrons 2p du fluor sont rapidement promus. On s'attend donc à ce que lorsque deux électrons sont émis ceux-ci proviennent du fluor. Nous observons au contraire un ordre d'éjection conforme à l'ordre des potentiels d'ionisations, le premier électron provient du fluor mais le deuxième provient du néon. Dans le modèle de promotion, tous les électrons 2p du fluor sont équivalents et cette présentation décrit mal les relaxations qui peuvent intervenir aux cours de la collision. La double ionisation n'est pas résolue pour l'instant.

Pour l'ionisation simple, la modélisation des données présentées est en cours. Pour chaque système, on peut extraire de l'évolution angulaire une forme simple de la probabilité d'ionisation en fonction de la distance internucléaire. Par exemple un taux $\tau = cst$ pour $R < R_p$ et nul autrement, où R_p représente le rayon auquel l'orbitale externe se retrouve promue au dessus du niveau du vide. La deuxième étape plus compliquée consiste à calculer des potentiels d'interactions suffisamment simples pour être instructifs mais suffisamment réalistes pour supporter la comparaison avec l'expérience.

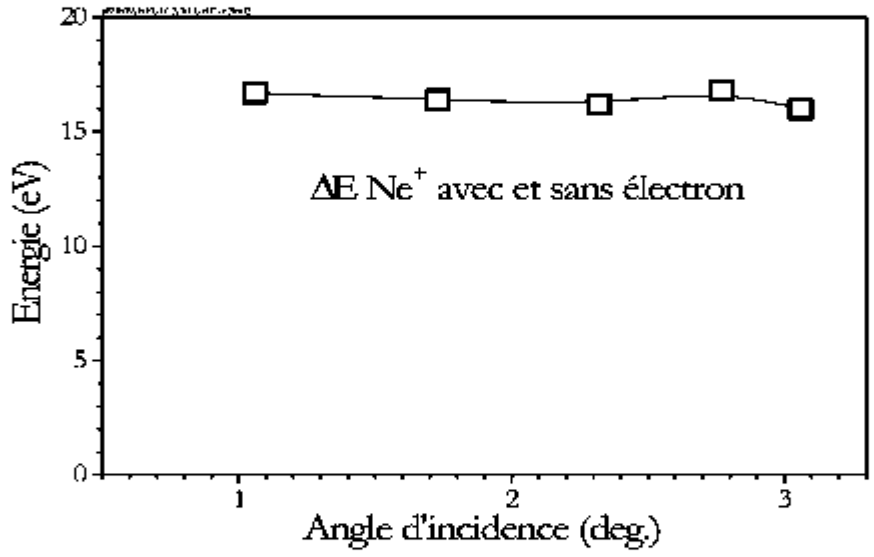

FIG. 8.8 *Différence de pertes d'énergies des particules Ne^+ diffusées selon qu'un électron ait été émis ou non lors de collisions de Ne^+ à 2 keV en fonction de l'énergie normale du projectile.*

Chapitre 9

Neutralisation Auger

La neutralisation Auger d'un ion positif est le prototype même de processus faisant intervenir deux électrons de la cible. Un électron vient combler la lacune de l'ion tandis qu'un autre électron de la cible est éjecté. On parle d'émission potentielle dans la mesure ou l'énergie potentielle de l'ion incident est suffisante pour arracher ces deux électrons de la cible[1]. Pour une cible métallique, on considère souvent que les électrons arrachés sont équivalents en ce sens que les énergies nécessaires pour arracher successivement plusieurs électrons sur un métal sont identiques. Au contraire, sur une cible atomique, les potentiels d'ionisation successifs augmentent très rapidement. Pour une surface isolante ou une molécule, ces potentiels d'ionisation successifs ne sont pas bien définis car l'état final n'est pas non plus bien défini. Pour le processus multiélectronique exposé dans ce chapitre, l'état final est constitué de deux trous dans la bande de valence. Ce processus diélectronique sur un isolant pose donc le problème fondamental de l'énergie d'interaction E_{h-h} entre lacunes voisines. Cet aspect pourtant essentiel est souvent négligé dans l'interaction d'ions (multichargés)/ surfaces isolantes[2]. La situation est encore plus riche car nous allons voir que ces états à deux trous peuvent accommoder un électron et former ainsi des états excités singuliers. La suite de cette section décrit la formation de tels états liés dans l'interaction rasante d'ion Ne^+ (et He^+) avec une surface de LiF(100). Comme pour la mise en évidence du peuplement d'excitons de surface, nous verrons que les mesures en coïncidence de la perte d'énergie du projectile et du nombre d'électrons émis sont un outil original et bien adapté.

9.1 Résultats expérimentaux

9.1.1 Fractions de charges

En étudiant le couplage avec les phonons optiques et l'effet ricochet (Sec. 5.3), nous avons vu que l'ion Ne^+ se neutralise assez peu sur une surface de LiF. Cette difficulté de neutralisation semble être due à l'emplacement du niveau fondamental des ions Ne^+ très en dessous de la bande de valence et bien au dessus des niveaux plus profonds de la cible (états de coeurs du fluor). L'exclusion définitive de la possibilité de neutralisation résonnante viendra un peu plus loin avec l'étude détaillée des bilans énergétiques. Si les processus monoélectroniques sont bloqués, les processus diélectroniques sensiblement plus lents peuvent

[1]La neutralisation peut aussi être indirecte si un premier électron de la cible est capturé dans un état excité et que l'atome (ou l'ion) excité retourne dans son état fondamental par effet Auger en capturant un deuxième électron de la cible pendant que le premier électron capturé est ejecté (ou l'inverse). Dans les deux cas deux électrons sont arrachés de la cible mais dans le deuxième cas de figure, qui nécessite un état intermédiaire excité de l'ion, ces deux électrons ne proviennent pas forcément de la même localisation.

[2]Notons que nous avons nous même négligé cet effet pour les processus mono-électroniques multiples, car nous nous sommes intéressé à des situations où la probabilité de réaction par site reste faible, en conséquence les trous sont formés en moyenne relativement loin les uns des autres

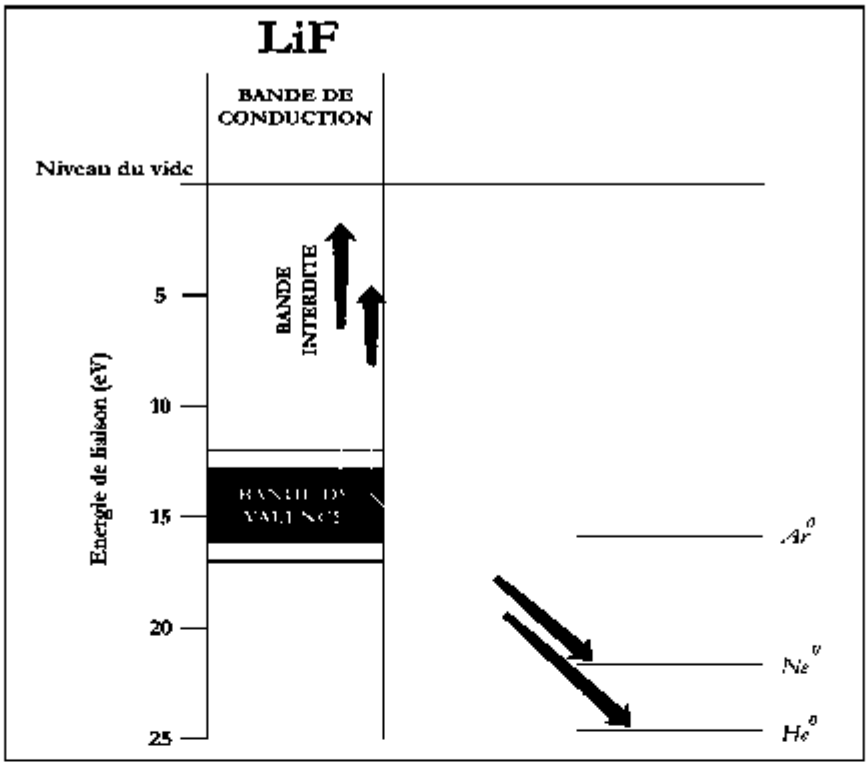

FIG. 9.1 – *Diagramme électronique de LiF et niveaux électroniques de l'argon (E_i=15,76 eV), du néon (E_i=21,56 eV) et de l'hélium (E_i=24,59 eV). Les probabilités de neutralisation "Auger " sont également représentées.*

alors être observés facilement (Fig. 9.1).

Pour des projectiles Ne^+ de 2 keV, la fraction de Ne^0 formée est représentée sur la figure 9.2 en fonction de l'angle d'incidence. La légère remontée aux petits angles est sans doute imputable à l'effet ricochet (Sec. 5.3) qui augmente notablement le temps d'interaction avec la surface mais qui n'est significatif qu'aux faibles énergies perpendiculaires. Pour le reste on voit que la fraction de neutre augmente rapidement de 30 à 55% à mesure que l'ion Ne^+ peut s'approcher un peu plus de la surface (lorsque l'angle d'incidence augmente). Le taux de neutralisation est donc particulièrement sensible à la distance minimale d'approche qui, à partir du potentiel[3] décrit au chapitre 5 est estimé entre 2,5 et 3 u.a. selon l'énergie normale initiale. Cette sensibilité est particulièrement visible sur la dépendance avec la température de la cible représentée sur la figure 9.3. L'augmentation de la fraction de neutres avec la température de la cible observée sur la figure 9.3 pourrait être due aux fluctuations thermiques (Eq. 37) qui, en élargissant la distribution de paramètres d'impact permettent d'augmenter la probabilité qu'un ion Ne^+ s'approche des ions F^- de la cible.

La coïncidence avec l'émission d'électrons révèle un autre aspect très surprenant, la plupart des Ne^0 formés (Fig. 9.4) ne sont pas corrélés avec l'émission d'un électron!. Il existe donc deux processus de neutralisation, l'un associé à l'émission d'un électron et l'autre non. Tout comme dans le cas des collisions de H^+ de basse énergie (Chap. 7) où le bilan d'énergie corrélé à l'absence d'électron émis nous a permis d'identifier le peuplement des excitons de surface, nous verrons plus loin que deux électrons ont été arrachés de la bande de valence mais que l'un de ces électrons est resté sur la surface dans un état qui reste à définir.

La figure 9.4 nous montre aussi que l'augmentation de la fraction de Ne^0 avec l'angle d'incidence est presque entièrement imputable à la neutralisation accompagnée de l'émission d'un électron tandis que la neutralisation sans émission électronique ne varie que très peu.

[3]Il s'agit du potentiel Hartree-Fock calculé par A.G. Borisov (Tab.4.1, page 36)

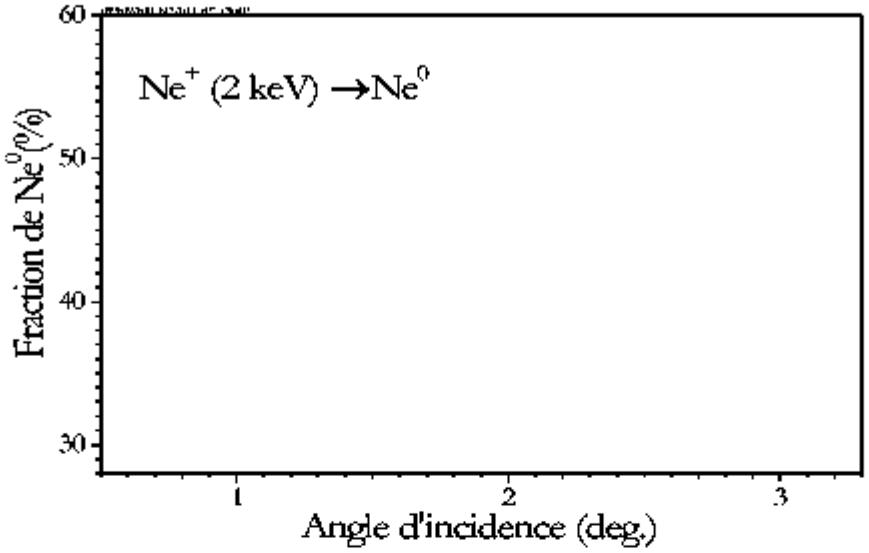

FIG. 9.2 – *Dépendance angulaire de la fraction de neutre observée dans la neutralisation d'un faisceau de Ne^+ de 2keV.*

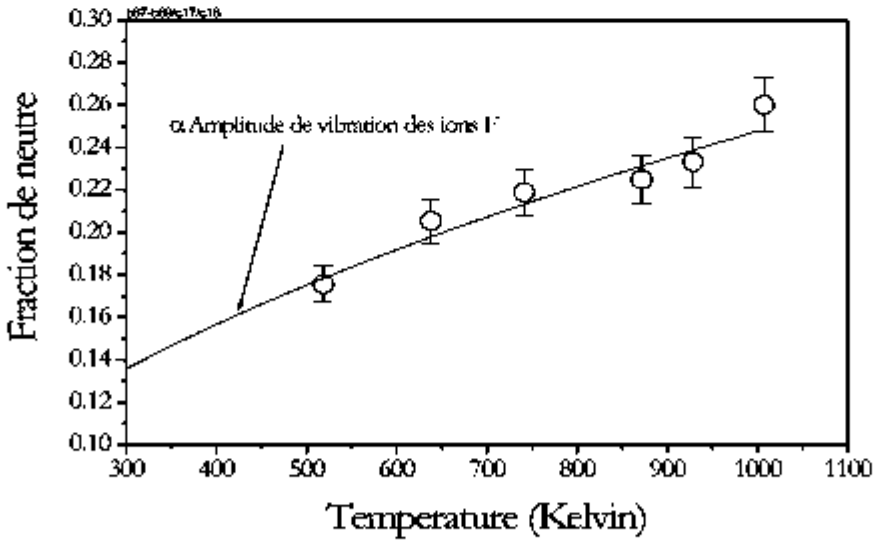

FIG. 9.3 – *Fraction de particules neutres diffusées en fonction de la température de la cible pour des ions Ne^+ à une énergie de collision de 1 keV et à un angle d'incidence de 1 degré. L'augmentation de la probabilité de neutralisation est proportionnelle à l'amplitude de vibration des ions de la surface.*

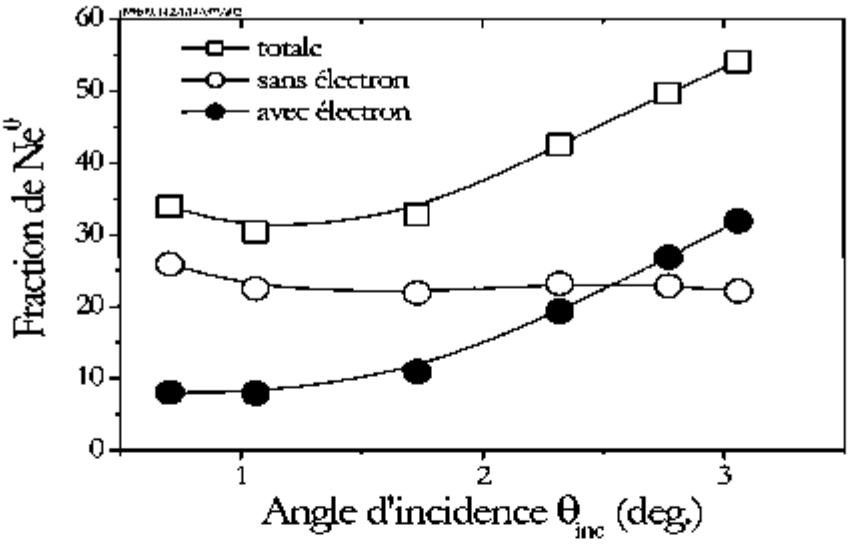

FIG. 9.4 – *La fraction de particules neutres observée dans la neutralisation Auger d'un faisceau de Ne^+ de 2keV de la figure 9.2 (carrés) est décomposée en deux populations de Ne^0 diffusés selon qu'elle est corrélée (disques) ou non (cercles) à l'émission d'un électron. Les lignes pleines sont ajustées à travers les points expérimentaux, tandis que les lignes pointillées correspondent au résultat de la simulation (voir texte).*

9.1.2 Bilan énergétique

L'information énergétique est reportée sur la figure 9.5. On observe pour les ions Ne^+ diffusés une perte d'énergie de 22 eV due principalement au couplage avec les phonons optiques (Sec. 5.2.2).

(i) La perte d'énergie des Ne^+ sans émission électronique s'écrit :

$$\Delta E = \Delta E_{phonons} + \Delta E_{bin}$$

On voit également que les deux processus de neutralisation sont associés à un excès de perte d'énergie par rapport à la moitié de la perte d'énergie des ions Ne^+ diffusés. En effet, puisque la probabilité totale de neutralisation reste faible, les ions sont neutralisés, en moyenne, à l'apex de la trajectoire, la perte d'énergie par couplage aux phonons optiques est donc, en moyenne, moitié moindre. La perte d'énergie élastique par collision binaire ΔE_{bin} est évaluée à partir des mesures du chapitre 5.1 (Fig. 5.2), celle ci peut être négligée aux plus petits angles. A chaque angle d'incidence, on déduit le défaut d'énergie *électronique* ΔE_1 et ΔE_2 associé aux deux processus de neutralisation.

(ii) La perte d'énergie des Ne^0 avec émission d'un électron s'écrit :

$$\Delta E = \Delta E_{phonons}/2 + \Delta E_{bin} + \Delta E_1$$

(iii) La perte d'énergie des Ne^0 sans émission électronique s'écrit :

$$\Delta E = \Delta E_{phonons}/2 + \Delta E_{bin} + \Delta E_2$$

Le comportement angulaire de ces trois pertes d'énergie est reporté sur la figure 9.6.

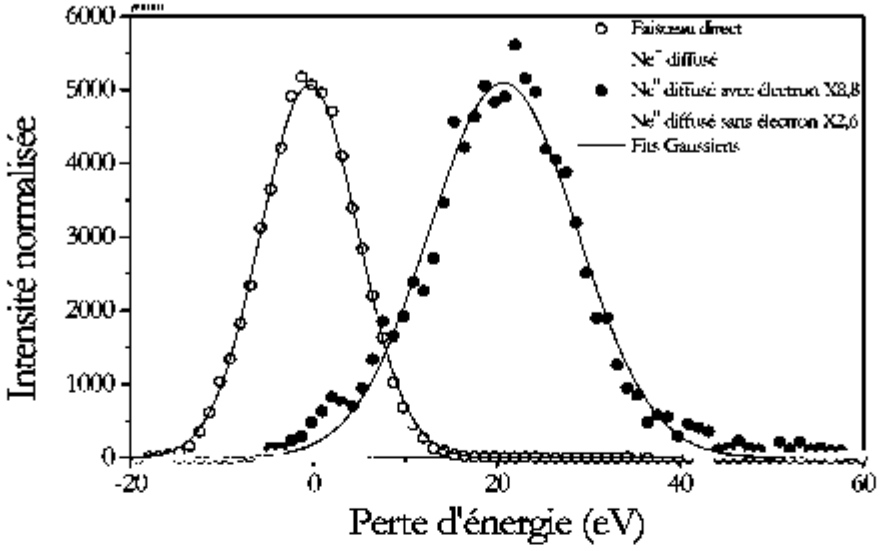

FIG. 9.5 – *Spectre de perte d'énergie des ions Ne^+ diffusés (disques noirs), des atomes neutres Ne^0 sans émission électronique (disques gris) et des Ne^0 avec émission électronique (cercles gris) pour un faisceau de Ne^+ (cercles noirs) de 2 keV sous un angle d'incidence de 1.5 deg. sur LiF(100). Les intensités ont été normalisées.*

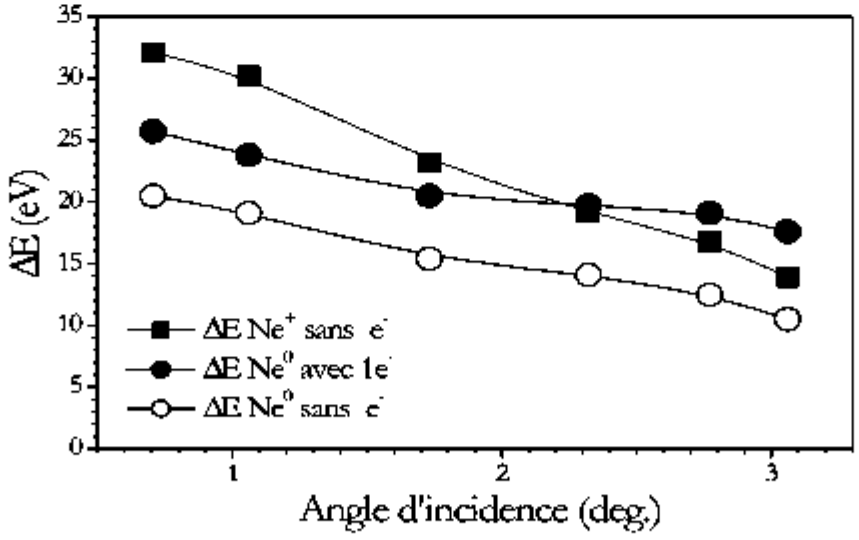

FIG. 9.6 – *Evolutions angulaires des pertes d'énergie associées aux ions Ne^+ diffusés (carrés noirs) et aux atomes neutres Ne^0 sans émission électronique (cercles) et avec émission électronique (disques noirs).*

Pour le processus de transfert ionisation où un électron est capturé et un autre est émis, le défaut d'énergie $\Delta E_t = \Delta E_{seuil} + E_e$ contient l'énergie cinétique de l'électron émis E_e dont on peut s'affranchir facilement en soustrayant l'énergie des électrons[4]. Avec ces précautions, la valeur calculée ne dépend pas de l'angle d'incidence comme le montre la figure 9.8. La valeur élevée de $\Delta E_{seuil} = 7.5 \pm 1$ eV signifie que la neutralisation n'est pas du tout résonante et nécessite un couplage avec l'énergie cinétique du projectile. On pouvait, en partie, s'y attendre puisque le potentiel d'ionisation du néon (IP_{Ne}= 21.6 eV) est de ~4 eV inférieur au double de l'énergie de liaison E_{vb} d'un électron de valence ($E_{vb} \simeq$13 eV en moyenne) et qu'il faut tenir compte de l'énergie E_{h-h} d'interaction entre les deux lacunes créées. En résumé, les contributions qui interviennent dans ce défaut d'énergie électronique ΔE_{seuil} associé à l'émission d'un électron de seuil sont :

$$\Delta E_{seuil} = 2 \times E_{vb} + E_{h-h} - IP_{Ne}$$

Pour un processus de désexcitation[5] Auger où un seul électron de la cible est impliqué, on considère que toute la largeur de la bande de valence intervient. Or dans un isolant la largeur de la bande est liée à la mobilité des lacunes. Si un seul électron est arraché, la lacune est libre de se déplacer et cette approche semble justifiée. Dans le cas présent, deux électrons sont arrachés et les lacunes interagissent entre elles. La mobilité de ces lacunes se trouve fortement réduite car tout déplacement doit être associé à un échange d'énergie avec le réseau. En conséquence, il semble plus raisonable de considérer que l'énergie des électrons arrachés correspond au centre de la bande de valence mesurée à E_{vb}=13 eV en surface (Chap. 7.3). On arrive ainsi à une valeur de 3.6 ± 1 eV pour l'énergie E_{h-h} d'interaction des trous.

$$E_{h-h} = 3.6 \pm 1\text{eV}$$

Cette valeur correspond à la valeur de la répulsion coulombienne entre deux charges non-ecrantées séparées d'une distance de 7,5 u.a. très proche de la valeur du paramètre de maille a. Pourtant la distance la plus courte séparant deux sites halogènes dans le réseau cristallin est de 5,4 u.a. (Annexe IV), la valeur de la répulsion coulombienne trouvée correspondrait alors à une constante d'écran proche de 0,7. Sans pouvoir conclure ici quant à la provenance des deux électrons[6], on voit néanmoins que l'interaction entre les trous est très importante dans le bilan d'énergie de ce processus.

Ce processus où deux électrons sont impliqués fait vraisemblablement intervenir l'interaction diélectronique, il s'agirait alors d'une neutralisation Auger quasi-moléculaire dans la mesure où la résonance énergétique n'est obtenue qu'à l'aide de l'énergie cinétique des partenaires. Par exemple, l'énergie électronique du système variant avec la distance internucléaire, la résonance énergétique peut se réaliser à certaines distances projectile-cible.

Pour le processus qui n'est pas corrélé à l'émission d'électron, le défaut d'énergie ΔE_2 ne dépend pas non plus de l'angle d'incidence. La valeur mesurée $\Delta E_2 = 4$ eV permet d'exclure un processus de neutralisation résonante. Il ne correspond pas au défaut d'énergie associé à une capture d'un électron de la bande de valence ($\Delta E \simeq 13 - 21.6 = -8.6$eV) ni même à partir des états de coeur (2s) du fluor ($\Delta E \simeq 30 - 21.6 = 8.4$ eV). Il s'agit donc d'un processus de transfert excitation où un électron est capturé et une excitation de plus de dix eV est laissée sur la cible[7]. On peut aussi aborder le problème en terme d'énergie de liaison en comparant le défaut d'énergie ΔE_2 avec celui associé au processus de transfert ionisation ΔE_{seuil}. La figure 9.7 montre que cette différence d'énergie $E_t = \Delta E_{seuil} - \Delta E_2$ s'élève à 3.5 - 4 eV et varie peu avec l'angle d'incidence. Puisque l'on compare avec l'énergie du seuil pour l'émission d'un électron, cette

[4]On peut aussi mesurer le defaut d'énergie au seuil de l'émission électronique ΔE_{seuil} en sélectionnant uniquement les électrons d'énergie inférieure à 0.2 eV.

[5]par exemple en MIES (Métastable Induced Electron Spectroscopy)

[6]Proviennent t'ils de deux fluors situés en surface ou sur deux plans adjacents ?

[7]En supposant que l'électron capturé provienne de la bande de valence.

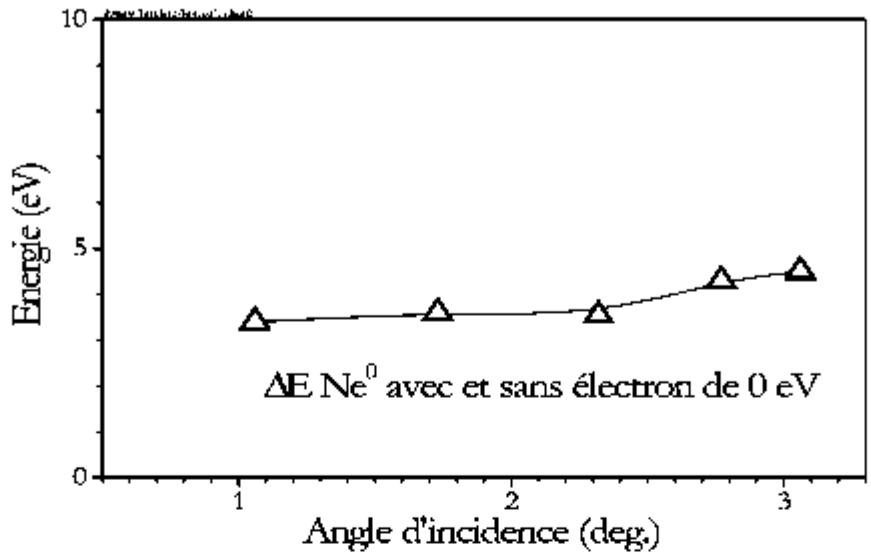

FIG. 9.7 – *Différence de perte d'énergie entre le processus de neutralisation qui n'est pas associé à l'émission d'électron et le processus conduisant à l'émission électronique. Les cercles correspondent à la différence brute (quelle que soit l'énergie de l'électron émis) tandis que les triangles correspondent à l'émission d'électrons d'énergie quasi nulle.*

différence d'énergie correspond à l'énergie de liaison de l'état excité en question[8]. Nous avons observé au chapitre 7 l'existence d'exciton de surface situé à 1 eV sous le niveau du vide. La différence importante entre la valeur moyenne de l'énergie de liaison de l'exciton "simple" identifié alors et celle de l'état qui nous interesse ici est due au fait que deux électrons ont été arrachés de la bande de valence, l'électron excité peut ainsi être délocalisé sur ces deux lacunes, c'est en quelque sorte un exciton quasi-moléculaire. On trouve mention de cette sorte d'exciton à deux centres dans la littérature sous le nom de *trion* [99]. La seule observation expérimentale provenant de l'analyse détaillée des raies satellites dans les spectres de photoélectron dans des halogénures de cuivre [100]. Le problème devient assez original si on considère ce trion comme une quasi molécule excitée dont les noyaux sont des lacunes. En effet l'énergie totale du système est quasi nulle puisque l'énergie de liason électronique est voisine de l'énergie de répulsion entre les lacunes. La durée de vie de cet état est en fait liée à la mobilité des lacunes dans un contexte où ce déplacement doit s'accompagner d'un échange d'énergie.

Notons que la valeur du défaut d'énergie des atomes Ne^0 sans émission électronique est identique à celle reportée (sans coïncidence avec les électrons) par Borisov *et al* [50] en tant que défaut d'énergie associé à la neutralisation Auger. Comme le processus dominant de neutralisation est celui qui n'émet pas d'électron, il est normal que les valeurs soient proches, en revanche, l'interprétation de cette valeur est ici différente.

La figure 9.9 montre des résultats obtenus avec des projectiles He^+ de 1 keV qui concluent également à une valeur voisine de l'énergie du trion.

9.2 Interprétation

Comme suggéré dans la description des résultats, nous avons élaboré un modèle reposant sur une neutralisation de type Auger quasi-moléculaire à courte distance avec un peuplement des trions par la

[8]Rappelons qu'il n'existe pas d'états libre qui se situerait dans la bande interdite (Mertens *et al* [72]).

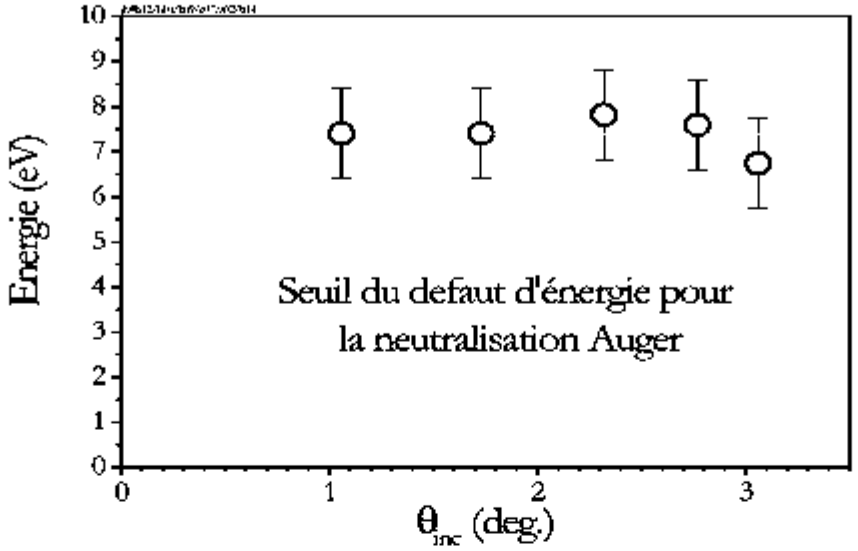

FIG. 9.8 – *On définit la perte d'énergie inélastique ΔE_{seuil} au seuil de l'émission électronique comme la perte d'énergie mesurée dont on a soustrait les contributions élastiques (obtenue à 2keV).*

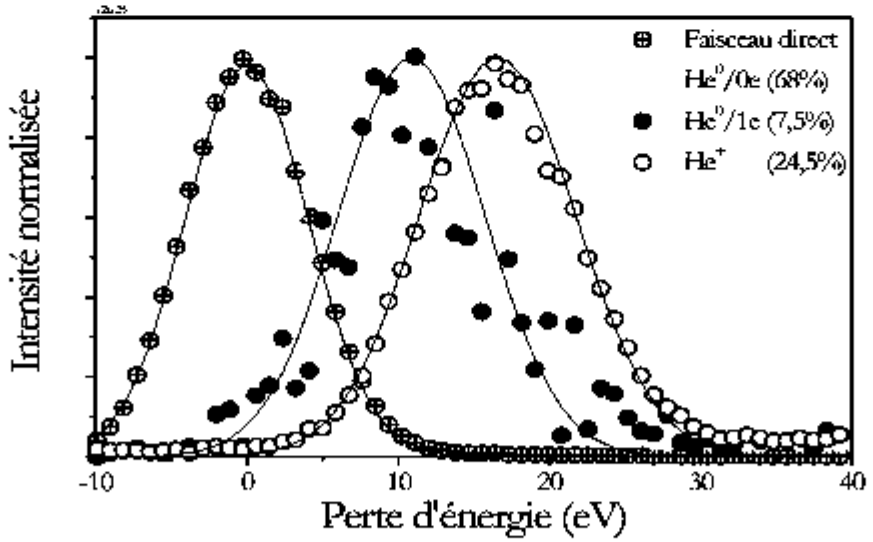

FIG. 9.9 – *Spectre de perte d'énergie des particules He^0 et He^+ diffusés. Par comparaison avec la figure 9.5, on voit que le défaut d'énergie associé à la neutralisation Auger (ΔE_{He^0}- $\Delta E_{He^+}/2$) est presque nul. L'énergie de liaison du trion obtenue est voisine de celle évaluée avec les projectiles de Ne^+.*

même interaction diélectronique.

9.2.1 Modélisation de l'évolution angulaire des fractions de charge

Afin de reproduire la fraction de particules neutres observée de la figure 9.2, nous avons adopté un modèle de diffusion[9] des ions sur la surface qui suppose un taux de neutralisation de forme exponentielle centrée sur les ions F^- de la cible : $\Gamma(R) = \Gamma_0 exp(-R/R_0)$. L'ajustement avec l'expérience donne une distance caractéristique d'atténuation $R_0 = 0,4$très petite qui justifie *a posteriori* la forme locale : $\Gamma(R)$ plutôt que planaire $\Gamma(Z)$ du taux de neutralisation[10].

La relative indépendance de la variation de la fraction de neutralisation en fonction de l'angle d'incidence lorsqu'aucun électron n'a été émis suggère que ce processus a lieu plus loin de la surface. Si la trajectoire était linéaire, le temps passé dans une couche superficielle loin de la surface évoluerait en $\frac{1}{\theta}$. Cependant l'accélération par la charge image augmente l'énergie normale d'environ 1 eV, rendant cette variation imperceptible aux petits angles si la couche en question est suffisamment proche de la surface mais située au dessus du point tournant. Pour étayer cette suggestion, nous avons introduit et ajusté dans le modèle de diffusion ci-dessus une distance de coupure $R_c \sim$ 2.4 u.a. en dessous de laquelle la neutralisation donne lieu à l'émission d'électron. L'accord obtenu sur la figure 9.2, conforte la supposition de départ d'une neutralisation à plus grande distance[11]. Notons aussi que dans ce modèle nous avons utilisé la même forme analytique, supposée représenter l'interaction diélectronique, pour décrire le couplage vers les états du continuum et vers les états liés (discrets) sur la surface.

9.2.2 Modèle du trion

Nous avons vu que la neutralisation Auger et le peuplement du trion sont associés à un défaut d'énergie. Cela signifie que l'énergie électronique du système évolue avec la distance internucléaire (Fig. 9.10). En prenant comme référence le continuum d'ionisation, l'énergie *électronique* associé à la voie d'entrée Ne^+-F^- doit augmenter (Fig. 9.10). Le schéma de la figure 9.11 représente les courbes de potentiel schématiques associées aux processus de neutralisation Auger et de peuplement du trion. Dans l'esprit de la théorie du défaut quantique, nous avons considéré la même forme de l'interaction au dessus et au dessous du seuil. L'émission d'un électron apparaît ainsi comme le prolongement naturel du peuplement de la bande d'états trioniques. On justifie ainsi le modèle adopté ci dessus pour décrire avec une même interaction le couplage vers les états discrets et les états du continuum. La valeur du rayon de coupure $R_c \simeq$2.4 u.a. nous indique l'endroit ou la voie d'entrée croise le niveau du vide. Dans cette perspective, la valeur de 4 eV mesurée pour l'énergie de liaison du trion doit être comprise comme la valeur moyenne de la population déposée dans la bande d'états "trioniques". Cela suggère donc qu'il existe des états trioniques encore plus liés. On pourrait être tenté de déconvoluer la largeur du pic associé aux états liés (Fig. 9.5) pour accéder à la largeur de la bande d'états trioniques, hélas la dispersion des points de neutralisation tout au long de la trajectoire introduit aussi une dispersion importante de la perte d'énergie par couplage aux phonons optiques.

9.3 Conclusion

En conclusion, pour la première fois la formation de trion est mise en évidence en utilisant des faisceaux d'ions. Ce processus qui nécessite d'arracher deux électrons de la bande de valence peut s'identifier à la

[9] En dehors des caractéristiques de neutralisation, le modèle est celui décrit dans la section 4.4.

[10] Ceci ne prouve pas que le point de référence corresponde aux ions F^-, ce pourrait être le milieu du segment joignant deux F^-.

[11] Ce comportement exclut un peu plus une hypothétique capture quasi résonante à courte distance avec les couches internes des ions F^- ou Li^+.

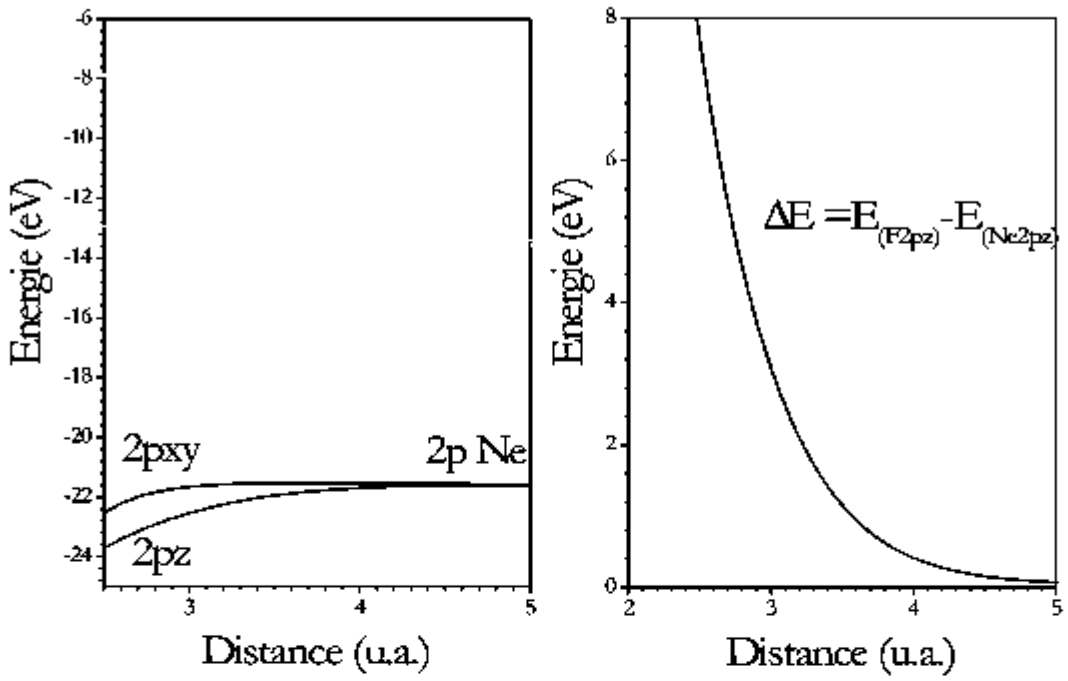

FIG. 9.10 – *A gauche : diagramme de promotion des orbitales diabatiques pour le système Ne-F(matrice), calculées par A.G. Borisov par une méthode Hartree Fock. A droite : écart énergétique entre les orbitales 2pz du Fluor et du Néon. Sur cette courbe, nous avons également placé quelques distances caractéristiques associées aux différents processus (voir texte).*

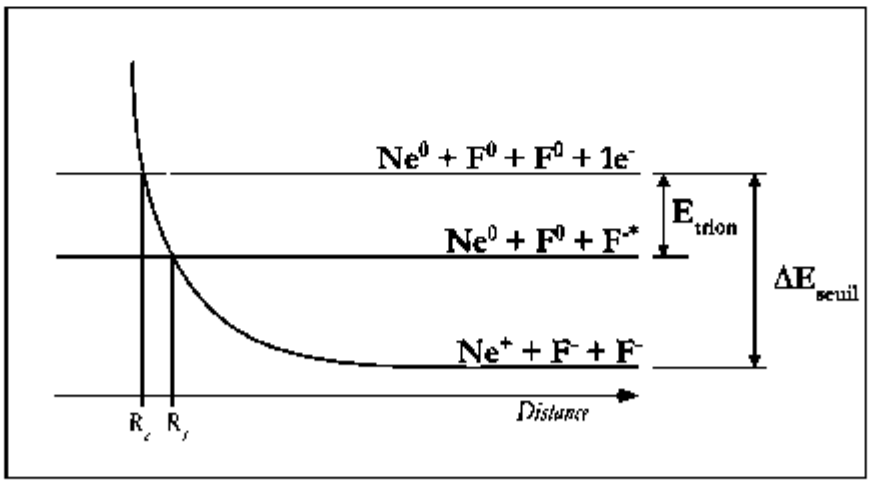

FIG. 9.11 *Schéma représentant les courbes de potentiel du système Ne-LiF.*

formation d'un exciton perturbé par une lacune électronique supplémentaire. En fait la perturbation semble suffisamment forte pour que l'on puisse parler de quasi molécule.

La nature non équivalente du coût énergétique de ces électrons de la bande de valence a été démontré, en comparant l'énergie d'ionisation de ce trion à la valeur de double ionisation non perturbée ($2 \times E_{vb}$). Nous pouvons conclure de cette comparaison que les électrons impliqués dans le processus de transfert biélectronique proviennent de site adjacent. Pour les cristaux ioniques, la cohésion est assurée par l'interaction coulombienne entre les sites ioniques, la désorption d'un ion du cristal est donc très sensible à la charge présente sur ces voisins. L'existence de tels états est d'un grand intérêt dans la description de la désorption induite par photon ou par électron sur des cristaux ioniques [101][102].

Chapitre 10

Conclusion

Les différents chapitres de ce manuscrit soulignent que les processus intervenant lors de collisions rasantes d'atomes et d'ions lents avec des surfaces d'isolants ioniques étaient loin d'être aussi bien maîtrisés qu'avec des surfaces métalliques. Depuis quelques années, la surface de LiF sert de prototype à ce type d'études et plusieurs groupes ont apporté des contributions significatives à la compréhension des spécificités de l'interaction de projectiles atomiques et ioniques avec des isolants à large bande interdite. Les résultats originaux décrits ici montrent bien que ce domaine connaît une progression très rapide.

L'idée essentielle sous tendue tout au long de ce manuscrit réside dans la forte limitation des excitations électroniques de la cible induite par la grande valeur de la bande interdite du LiF. Nous avons ainsi pu mettre en évidence les contributions "nucléaires" à la perte d'énergie par transfert de moment soit vers un seul atome de la cible lors de collisions rapprochées au niveau de chaque site soit vers les modes collectifs de phonons optiques par l'intermédiaire du champ coulombien du projectile. Ce dernier processus est particulièrement important à faible vitesse et à petit angle d'incidence tandis que les pertes d'énergie de type "recul de la cible" évoluent avec le cube de l'angle d'incidence. De façon synthétique, on peut résumer ainsi ces différents comportements angulaires :

$$\boxed{\Delta E_{phonons} \propto -\theta}$$

avec un profil en énergie $P(\Delta E_{phonons})$ de forme gaussien dont la largeur dépend de la taille des terrasses. Cette perte d'énergie dépend linéairement de la vitesse du projectile. De plus, contrairement aux prévisions obtenue par la définition du pouvoir d'arrêt, cette perte d'énergie dépend de la masse du projectile. La perte d'énergie binaire est fortement dépendante de l'angle d'incidence et de façon symétrique de l'angle de diffusion :

$$\boxed{\Delta E_{bin} \propto \theta^3}$$

avec un profil en énergie $P(\Delta E_{bin})$ de forme Log_normal dont la largeur dépend de la température. Par simulation nous avons pu montrer que cette perte d'énergie pouvait très bien se modéliser classiquement. Nous avons ainsi pu nous rendre compte qu'au premier ordre le nombre de site impliqué dans la diffusion variait en $1/\theta$.

En réalité, l'effet de la bande interdite est bien moins fort que ne le laissait penser les 12-13 eV de travail d'extraction. Même pour des énergies perpendiculaires de l'ordre de l'électron Volt (limite donnée par l'accélération due à la charge image) on observe de nombreuses excitations électroniques dès que la vitesse de collision s'approche de 0.1-0.2 u.a. (Fig. 7.12). A plus basse vitesse, les contributions électroniques se manifestent dès 4-5 eV d'énergie perpendiculaire (Fig. 8.1). Parmi les mécanismes "quasi-moléculaires" qui permettent d'expliquer comment l'énergie cinétique des projectiles contribue à réduire fortement le défaut d'énergie électronique impliqué dans ces processus, le rôle des ions négatifs est particulièrement important (Sec. 7.4). L'attraction coulombienne associée à la paire d'ion : projectile chargé négativement - site halogène ayant perdu un électron permet au mouvement parallèle du projectile de fournir les deux tiers

de l'énergie nécessaire. On peut aussi dire que près de la surface, le projectile et la cible partagent le même environnement électrostatique ou potentiel de Madelung, le défaut d'énergie est alors voisin de la différence des affinités électroniques. Quels que soient les mécanismes invoqués, les expériences décrites ici soulignent la possibilité de processus d'excitation électronique de la cible. Des états d'excitation locaux, *excitons* et *trions*, ont ainsi pu être mis en évidence grâce à la technique de coïncidence. Pour plusieurs systèmes, il s'agit de la principale contribution à la perte d'énergie des projectiles. Dans le cas de la formation de trion, la problématique s'élargit à la connaissance de l'énergie d'interaction des trous crées dans la bande de valence et donc à l'origine des électrons arrachés. le connaissance de ces énergies d'interaction revêt un caractère exceptionnelle pour les cristaux ioniques, pour lesquels la création d'une lacune doit influencer fortement la désorption ionique.

En dehors des efforts importants sur les mécanismes de perte d'énergie, nous avons approfondi quantitativement et qualitativement certains aspects essentiels tels que le processus de diffusion. Nous avons évoqué la contribution prépondérante de la température sur le profil de diffusion (Fig. 4.7). Ce dernier se modélise très bien par une distribution de type *Log_ normal* (Fig. 4.6) dont la largeur ne dépend, au premier ordre que de la température T :

$$\boxed{P(\theta_{diff}) \simeq exp\left(-\frac{ln^2(\theta_{diff}/\theta_{spec})}{2W^2}\right) \text{ avec } W \propto T}$$

Connaissant la variation du nombre de sites impliqué dans la diffusion, on est tenté d'expliquer cette asymétrie du profil de diffusion avec des considérations probabilistes. Plus la diffusion est rasante et plus elle implique d'atomes de la surface, pour être diffusé aux petits angles il ne faut pas rencontrer d'atomes trop déplacé thermiquement, cette condition d'alignement disymétrise la distribution en favorisant les angles de diffusion surspéculaires. Nous avons également montré que ce "guidage" du projectile par l'agitation thermique permettait de rendre compte des fraction d'ions piégés dans une trajectoire singulière de *ricochet*.

Dans certain cas, l'effet de la température se manifeste également sur des grandeurs macroscopiques aussi simple que la fraction de charge finale (Fig. 9.3). Pour les simulations, Il faut souligner la sensibilité du profil de diffusion à la *qualité du potentiel répulsif utilisé*. Pour cette géométrie de collision rasante où les distances internucléaires sont grandes, les potentiels ZBL sont trop répulsifs et ne permettent pas d'obtenir un accord raisonnable (Fig. 4.6). En comparant soigneusement les prédictions théoriques de perte d'énergie par couplage aux phonons optiques, nous avons pu voir qu'au-delà d'un très bon accord qualitatif, l'accord quantitatif est encore assez approximatif et ne permet pas de prédiction fiable de la valeur absolue. Nous avons néanmoins pu voir que l'interaction avec les phonons optiques est très sensible aux *défauts topologiques de grande taille* sur la surface.

De nombreux résultats présentés ici ne sont encore que partiellement analysés, mais ils mettent déjà en valeur la puissance de la technique de coïncidence utilisée. Celle ci n'est possible que si on trouve des conditions pour lesquelles la cible a une résistance de surface suffisamment faible pour éviter le chargement macroscopique. L'extension de ces études à des surfaces d'isolant de type covalent ou ionique-covalent bien que très intéressantes ne semble pas évidente. Dans cette perspective il semble souhaitable d'améliorer la qualité des faisceaux de neutres pulsés. A la vue des résultats présentés, l'étude de collision d'ions multichargés présente de nombreuses difficultés. La première est qu'il faut abandonner l'espoir initial de pouvoir supprimer les contributions inélastiques intervenant pendant et après le contact avec la surface. En effet, l'accélération par la charge image produit rapidement des énergies normales d'une dizaine d'eV bien au-delà du seuil d'émission "cinétique". L'autre aspect est que les pertes d'énergie par couplage aux phonons optiques deviennent considérables et ne semblent pas assez bien maîtrisées sur le plan théorique pour en tirer un parti immédiat. Les prochains efforts se porterons néanmoins sur les premières étapes de l'interaction et des résultats avec des ions Ne^{2+} et Ne^{3+} sont en cours d'évaluation. On espère mieux comprendre certains aspects multi-électroniques mais il n'est pas certain que ceci s'applique aux cas des ions fortement chargés. En phase gazeuse, les collisions d'ions multichargés se sont finalement montrées, à bien des égards, plus simple que les collisions d'ions faiblement chargés. L'autre perspective consiste à se

placer dans une géométrie perpendiculaire à la surface. Dans ce cas tous les électrons arrachés proviennent du même environnement, les interactions entre trous doivent jouer un rôle considérable. L'intérêt majeur de cette géométrie réside dans les applications potentielles prometteuses puisque des études au microscope à force atomique ont révélé la présence de nano-cratères (ou nano-bosses) sur la surface.

Chapitre 11

Annexes

Annexe I : les unités atomiques (u.a.)

Les unités atomiques sont basées sur les propriétés de l'électron dans l'orbitale de l'état fondamental (1s) de l'atome d'hydrogène. Ces unités et leur équivalence en unités du système international (SI) sont rappelées dans le tableau suivant [103] :

Unité atomique	Notation	Valeur
Charge	e	$1,60219 \times 10^{-19}$ C
Masse	m	$9,10956 \times 10^{-31}$ Kg
Longueur	a_0	$0,529177 \times 10^{-10}$ m
Energie	E_0	$27,2116$ eV $= 43,5981 \times 10^{-19}$ J
Vitesse	v_0	$2,1877$ mm.ns^{-1} $= 2,1877 \times 10^{6}$ m.s^{-1}
Temps		2.4189×10^{-17}s
Moment angulaire	$\hbar$	$1,05459 \times 10^{-34}$ J.s

D'autres constantes fondamentales et relations importantes, exprimées avec les unités du système international, sont détaillées dans le tableau suivant :

Quantité	Notation	Valeur (SI)
La masse du proton (uma)	M_p	$1,67261 \times 10^{-27}$ Kg
masse du proton/masse de l'électron	M_p/m	$1836,1$
La constante de Planck	h	$6,6262 \times 10^{-34}$ J.s
La vitesse de la lumière dans le vide	c	$2,997925 \times 10^{8}$ m.s^{-1}
L'électron Volt	eV	$1,60219 \times 10^{-19}$ J

Un proton se déplaçant à une unité atomique de vitesse possède une énergie de 25 keV. La relation suivante permet d'obtenir la vitesse en unité atomique v d'un projectile si son énergie E est exprimée en keV et sa masse M en uma :

$$v = 0,2\sqrt{E/M}$$

Que l'on peut également écrire en unités plus communes :

$$v = 0,44\sqrt{E/M} \text{ mm/ns ou m/}\mu\text{s}$$

Annexe II : calcul des temps de vol et incertitudes associées

Calcul de la perte d'énergie des ions et de l'énergie des électrons.

En définissant différentes zones sur le PSD (Fig. 3.5) on peut identifier la nature de la particule qui a heurté le détecteur. En particulier on peut distinguer une particule appartenant au faisceau direct d'une particule appartenant au faisceau diffusé. Si l'analyseur électrostatique n'est pas enclenché, les distances L parcourues par ces deux particules sont très voisines (nous verrons un peu plus loin comment tenir compte de la différence de trajet). La différence Δt des temps de vol entre les particules du faisceau diffusé et les particules du faisceau direct (servant de référence), nous renseigne directement sur la perte d'énergie ΔE des particules diffusées. Au premier ordre, cette équivalence peut être calculée en différenciant chaque membre de l'équation $E = \frac{1}{2}M\left(\frac{L}{T}\right)^2$ ce qui conduit à :

$$\Delta E(eV) = 2E(eV) \times \frac{\Delta t}{t_0} \tag{11.1}$$

où t_0 représente le temps de vol d'une particule qui n'aurait pas interagit avec la surface : $t_0(ns) \simeq 2,3 \times L(mm)/\sqrt{E(keV)/M(uma)}$.

Correction des aberrations géométriques

En réalité, il existe des différences dans les longueurs des trajectoires des particules jusqu'au détecteur à localisation, ces différences sont regroupées dans ce que l'on appelle les aberrations géométriques. Il s'agit en fait de tenir compte du fait que la longueur de trajectoire effective L_{eff} dépend de la position X,Y du point d'impact sur le PSD et du mode d'analyse (avec ou sans analyse de charge). Ces aberrations sont de trois types : la première est liée à la planéité des galettes que l'on doit comparer à la sphère définissant une trajectoire de longueur constante (Fig. 11.1). Le temps de vol moyen dépend alors légèrement de la position d'impact sur le détecteur et l'on obtient des corrélations entre l'angle de diffusion et la perte d'énergie. La deuxième correction est liée à l'inclinaison relative du détecteur par rapport à la position aligné. La troisième est liée à l'utilisation du déflecteur pour séparer les états de charge, le centre du rayon de courbure se situe au niveau du déflecteur D (Fig. 11.2). Pratiquement, ces aberrations (mis à part la première) sont quantifiées en balayant un faisceau pulsé bien défini en énergie sur toute la surface du PSD. Les différents paramètres de correction empiriques ou issus de cette mesure sont intégrés dans le logiciel d'analyse (Sec. 3.4.2).

Temps de vol des électrons

L'ensemble des mesures de temps de vol repose sur la détermination précise du moment de l'impact. Outre la connaissance du pulse de référence donné par le choppeur, l'ensemble des temps mesuré peut être recalé grâce à l'utilisation du détecteur d'électron polaire, situé au sommet de l'hémisphère à 105 mm de la cible. Les autres détecteurs d'électrons du détecteur 2π sont situé à 60 mm de la cible. Soit t_{POLE} le temps pour atteindre le détecteur polaire et t_{HAUT} le temps pour atteindre un détecteur de la rangé du haut, le temps d'impact t_0 est déterminé par une homothétie de pivot t_0 :

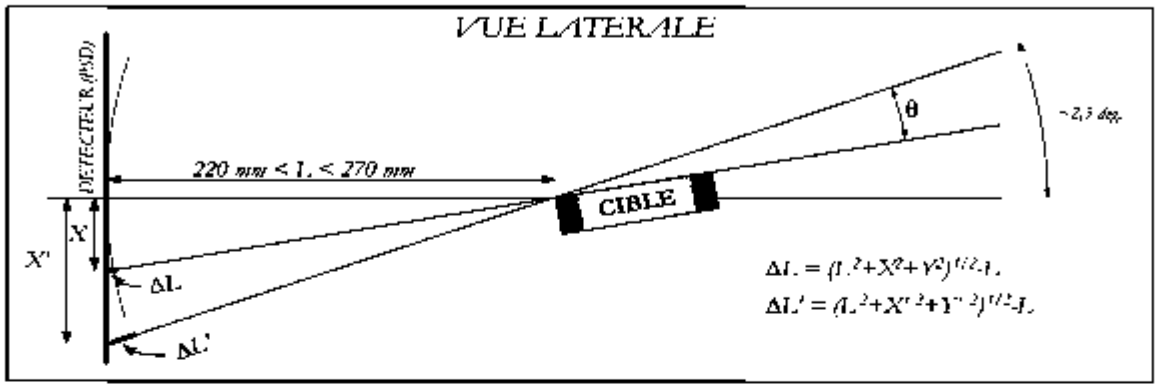

FIG. 11.1 – *Aberrations introduites par la différence de trajet des faisceaux direct et diffusés.*

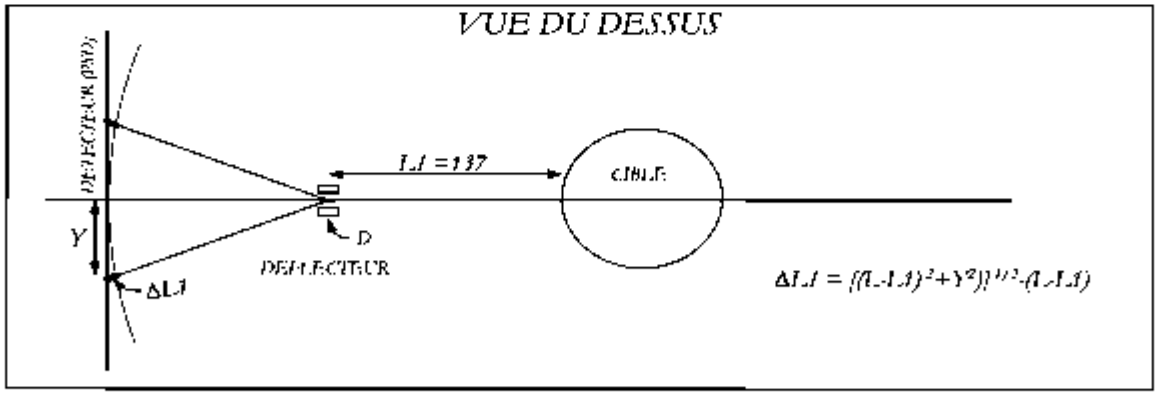

FIG. 11.2 – *Aberrations introduites par le déflecteur électrostatique.*

$$t_0 = \frac{(105 \times t_{POLE}) - (60 \times t_{HAUT})}{60 - 105} \tag{11.2}$$

La technique consiste à faire coïncider les spectres de temps de vol associés à chacun des détecteurs, ceux-ci ne correspondent que lorsque la valeur correcte t_0 est introduite. L'hypothèse faite ici concerne la similitude des spectres sur un détecteur de la rangée du haut et du détecteur polaire.

La principale source d'incertitude sur le temps d'impact provient de l'extension spatiale du faisceau sur la cible. Par exemple cette extension représente 3 mm pour un faisceau sous 1 degré d'incidence ce qui peut représenter des différences de l'ordre de la nanoseconde pour un faisceau d'une unité atomique de vitesse entre les temps d'impact d'une particule tapant en début de tache est d'une particule tapant en fin de tache. Cette incertitude δt liée au temps que mets le faisceau pour parcourir la distance de la tache est donné par :

$$\delta t = \frac{\delta l}{v} = \frac{\Phi}{v \tan(\theta)} \tag{11.3}$$

où δl représente l'extension de la tache qui s'exprime en fonction du diamètre apparent du diaphragme d'injection Φ et de l'angle d'incidence du faisceau. Plus précisément, il peut être nécessaire de déconvoluer les distributions de temps de vol de cette largeur. En pratique, pour des faisceaux de l'ordre du keV avec une incidence de l'ordre du degré, cette incertitude reste négligeable devant la résolution des TDC.

Résolution du système de hachage

Le chopper est constitué de deux lames formant une fente qui sélectionne la dimension du faisceau et d'un condensateur formé de deux plaques parallèles entre lesquelles on applique un champ alternatif. Le faisceau de particules chargées passant dans ce champ est ainsi balayé devant le diaphragme d'injection des ions dans la chambre de collision, situé à une quarantaine de centimètres. La résolution énergétique du faisceau est fixée principalement par le temps de passage du faisceau devant cet orifice d'un diamètre de 100 μm. Les plaques du pulseur sont amenées finement à des distances inférieures au millimètre l'une de l'autre et alimentées alternativement par une tension de quelques Volts à une fréquence de l'ordre de 10 MHz. Soit E_{chop} le champ régnant entre les plaques du condensateur, L la distance de vol avant l'orifice d'injection de la chambre, E_0 l'énergie du faisceau, D_1 est le diamètre du faisceau et D_2 est le diamètre du diaphragme d'entrée. La déviation α acquise dans le chopper par une particule y ayant séjourné un temps Δt est $\alpha = qE_{chop}/\sqrt{2mE_0}$. La vitesse de passage devant le diaphragme d'entrée dans l'enceinte, c'est-à-dire la vitesse de balayage est alors définie par $v = qE_{chop}L/\sqrt{2mE_0}$. Le temps de base varie donc comme :

$$\Delta t \simeq \frac{2D_1 + D_2}{qE_{chop}L}\sqrt{2mE_0} \tag{11.4}$$

On comprends l'intérêt d'avoir motorisé les plaques du choppeur car en les approchant on peut obtenir une forte vitesse de balayage même avec de faibles tensions. Typiquement le temps de passage vaut de l'ordre de quelques nanosecondes. Pour exemple, le temps de vol t_0 d'un ion Ne^+de 1keV, jusqu'au PSD placé à $\simeq$270 mm vaut $\simeq$4000 ns, une résolution de Δt=10 ns nous permettrait donc de voir des détails dans la perte d'énergie du projectile de l'ordre de $\Delta E = \frac{2 \times \Delta t \times E_0}{t_0} \simeq 5$ eV. Cette résolution évolue en $\Delta E \propto \Delta t \times E^{3/2}$.

Il faut souligner la difficulté particulière associée à la production de faisceau de neutre. Ces particules sont obtenues par neutralisation résonnante ou quasi résonnante sur une cible gazeuse. Même résonnante, cette neutralisation peut dégrader fortement la résolution car elle introduit un léger élargissement angulaire du faisceau. Cet élargissement permet à certaines particules, qui auraient du être "écartées" de revenir et de passer le diaphragme. Ce qui entraîne quelques aberrations : corrélations angle énergie, disymétrie des

trajets électrostatiques des deux bras de choppeur (passage du diaphragme sur le front montant ou sur le front descendant).

Annexe III : calibration, efficacité angulaire et matrice de correction du détecteur 2π

Afin de collecter un maximum de particules secondaires, le détecteur 2π dispose d'un grand nombre d'unités détections. Dans le but de tester l'homogénéité de l'efficacité de détection de ce dispositif, nous avons développé une procédure originale de calibration *in situ*, qui utilise la bouffée d'électrons générée par la traversée d'une feuille de Mylar aluminisé par une particule α de 5.4 MeV.

Dispositif

Durant la calibration seul le détecteur 2π est impliqué (Fig. 11.3). L'échantillon est remplacé par une source radioactive scellé d'américium 241. Le matériau radioactif est déposé par évaporation de solvant au fond d'un trou cylindrique de 1mm de diamètre sur 2mm de profondeur percé dans un matériau amagnétique[1]. Un fine feuille de Mylar épaisse de 1,5 μm, recouverte d'une couche d'aluminium de 0,1 μm, est tendue sur l'entrée du cylindre. L'échantillon d'américium 241 dont l'activité est de 2000 ± 1000 Becquerel (Bq) décline en émettant principalement des particules α de 5443 et 5485 keV et un rayonnement gamma de 59,50 keV[104]. Bien que de tels sources soient communément utilisées, par exemple comme source portable de radiographie gamma et aussi comme source ionisante dans les détecteurs d'incendies commerciaux, certaines précautions liées à la manipulation et au stockage doivent être prisent. Ainsi, lorsqu'il n'est pas utilisé cette échantillon est conservé dans un étuis épais blindé au plomb. Le choix de l'américium 241 est justifié par le fait que les noyaux radioactifs issus de la désintégration ne sont pas assez énergétique (92keV) pour traverser la feuille de Mylar et ainsi accidentellement contaminer l'enceinte de collision. De plus, le temps de demi-vie relativement long de l'américium (432,7 années) nous assure de la reproductibilité de la calibration.

La configuration géométrique en puits cylindrique impose que la plupart des particules α émises soient absorbées par les murs du cylindre. Seul la fraction de ce flux qui est émise colinéairement à l'axe du cylindre frappe la feuille de Mylar. Cette interaction ayant lieu de façon normale, la distribution angulaire des particules secondaires générées doit révéler une symétrie de révolution autour de cette axe.

Le film aluminisé ne stoppe pas les particules α qui peuvent alors donner le signal de départ lorsqu'elle atteindrons le détecteur polaire[2]. De façon classique, les temps de vol des électrons jusqu'aux différents détecteurs sont enregistrés simultanément. La comparaison des spectres de temps de vol (TOF) des électrons permet de déterminer l'efficacité relative de chaque détecteur.

Distribution angulaire

La figure 11.4 présente les spectres de temps de vol mesurés sur les trois séries de détecteurs. Tous les spectres de chaque série sont facilement superposables et présentent la même caractéristique, c'est a

[1] L'AP4 est un alliage amagnétique cupronickel.

[2] Un calcul utilisant le code TRIM[41] permet de se convaincre que les particules α ne perdent que 120 keV/μm dans le Mylar et 155 keV/μm dans l'aluminium. La perte d'énergie conduit à une incertitude négligeable dans l'origine du déclenchement. Ce détecteur est polarisé à -500V de façon à rejeter les déclenchements intempestifs qui pourraient être dus aux électrons.

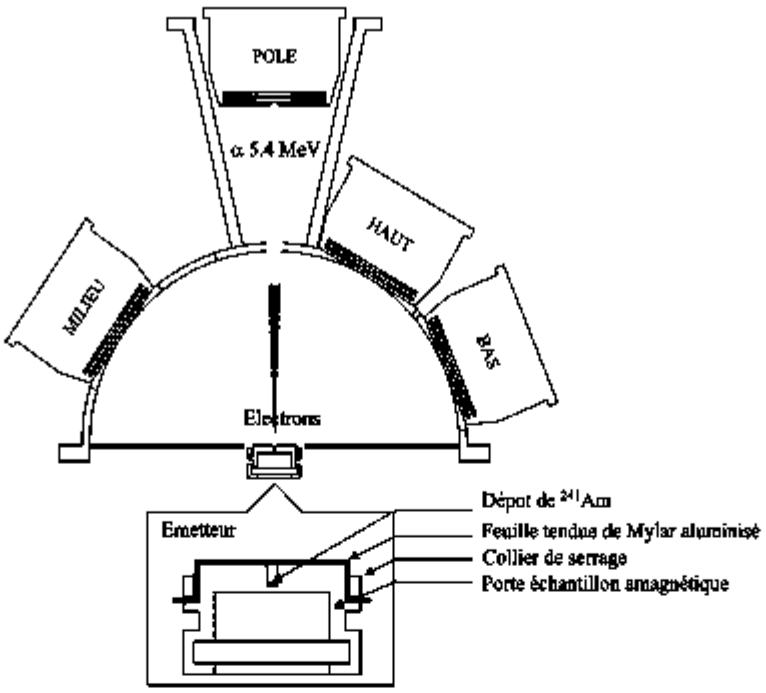

FIG. 11.3 – *Vue en coupe du détecteur 2π montrant un détecteur de chacune des trois rangées (HAUT, MILIEU et BAS) de cinq détecteurs. On distingue le détecteur polaire additionnel (POLE), placé au sommet de l'hémisphère. En encart se trouve une vue agrandie de la source radioactive scellée. L'échantillon radioactif est enfermé dans un porte échantillon cylindrique couvert par une feuille de Mylar aluminisé tendue par un collier de serrage.*

dire qu'ils sont composés de trois structures distinctes dénotés A, B, et C. Cette dernière correspond aux électrons de plus basse énergie, dont la structure large laisse penser qu'il résulte de la dégradation d'énergie (par un phénomène de cascade dans le solide) de processus plus énergétiques. Tandis que la finesse des deux pics à plus haute énergie permet plus probablement de les attribuer à la désexcitation de résonances atomique ou d'états du solide. L'interprétation physique des différents pics sera évoquée plus loin.

Seules les particules α, qui frappent le Mylar dans une direction proche de l'axe normale, peuvent atteindre le détecteur polaire et ainsi déclencher l'acquisition. La symétrie cylindrique de l'émission des particules secondaires est confirmé par la figure 11.4. Les spectres de temps de vol associés aux détecteurs appartenant à la même rangée se superposent simplement sans aucune correction d'intensité. Toutefois le recouvrement est encore amélioré en utilisant un facteur d'échelle (coefficient multiplicatif sur l'intensité) pour chaque détecteur qui est interprété comme l'efficacité de détection *relative* de ce détecteur. Pour tous les détecteurs sauf un, la déviation de cette efficacité relative de détection n'excède pas 10 % par rapport à la valeur moyenne de sa rangée. Cette uniformité n'est observé que lorsque les taux de comptage sont analysés en coïncidence avec les particules α, c'est à dire lorsque le bruit de chaque détecteur est complètement éliminé. Cette faible dispersion du taux de comptage justifie *a posteriori* la procédure d'ajustement des tensions d'alimentation individuelle de chaque détecteur (le réglage des tensions de polarisation des détecteurs est réalisé par des ponts diviseurs ajustables situés à l'extérieur de la "gamelle"). Cette première constatation sur l'efficacité des détecteurs d'une même rangée permet dès lors d'effectuer des études de distributions de dépendances azimutales. Il faut aussi noter que les mesures des efficacités relatives sont les seules grandeurs que l'on peut extraire de cette calibration. Cependant la très faible dispersion observée parmi les détecteurs des trois rangées est encourageante et nous permet de penser que celle-ci peut raisonnablement s'étendre à des détecteurs n'appartenant pas aux mêmes rangées. Afin de réaliser ces comparaisons inter-rangée, nous avons supposé que le détecteur qui présentait le meilleur taux de comptage dans chaque rangée atteignait une efficacité *absolue* de 80%. Cette valeur bien que

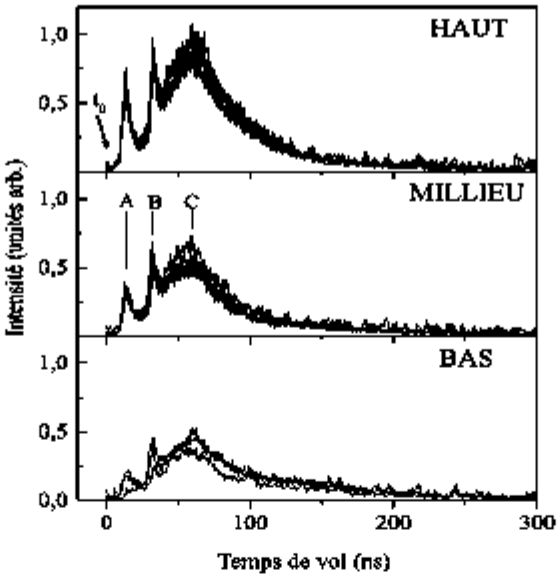

FIG. 11.4 – *Temps de vol des électrons enregistrés sur les rangées haute (HAUT), intermédiaire (MILIEU) et basse (BAS) du détecteur 2π. Chaque boite contient les spectres superposés associés aux cinq détecteurs de la rangée (exception faite de la rangée du bas, pour laquelle deux détecteurs étaient éteint). Une flèche pointe l'origine des temps (temps d'impact) t_0, où un pic de photon est observé.*

arbitrairement fixée, est raisonnablement atteinte en utilisant un champs de rétention (Sec. 3.3.1). Une efficacité absolue de détection ε_i peut être alors attribuée à chaque détecteurs i, permettant la définition d'une section efficace doublement différentielle d'émission. Pour chaque détecteur i défini par ces angles polaires φ_i et θ_i , cette section efficace partielle est simplement donnée par :

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\omega(\theta_i,\varphi_i)} = \frac{I_i}{\Omega_i N_{ev}\varepsilon_i} \tag{11.5}$$

Où I_i, Ω_i et ε_i représentent respectivement l'intensité intégrée sur la surface du détecteur, l'angle solide couvert par celui-ci et l'efficacité de détection associée, enfin N_{ev} est le nombre total de déclenchement. La variation azimutal ayant été utilisée pour la calibration, nous nous intéressons maintenant, à la dépendance vis à vis de l'angle polaire $\partial\sigma_p/\partial\omega(\theta_i)$ associée aux trois structures p=A,B,C observées dans les spectres de temps de vol (Fig. 11.4). Celle-ci est obtenue en multipliant le poids relatif des trois structures dans les spectres de temps de vol, par l'intensité moyenne totale mesurée pour chaque rangée (Fig. 11.5).

La distribution d'intensité des pics de hautes énergies semble suivre une distribution en cosinus, tandis que l'intensité des électrons de basse énergie présente une distribution angulaire plus fermée, plus proche d'un cosinus carré. A partir de ces distributions angulaires grossières ou de leurs formes analytiques approchées, il est possible d'intégrer la section efficace totale. Le résultat se comprend comme le taux moyen d'émission associé à un processus donné par impact d'une particule α. Pour les trois pics A,B et C ce taux représente respectivement 0,3, 0,3 et 8 électrons émis. Une incertitude globale de 15% peut être attribuée à ces valeurs compte tenu de la dispersion d'efficacité sur l'ensemble des détecteurs et de l'incertitude sur les 80% d'efficacité de détection associée au meilleur détecteur de chaque rangée.

Les distributions observées ne reflètent pas les distributions angulaires initiales dans le solide puisque le transport jusqu'à la surface et la réfraction sur celle ci affectent les trajectoires des électrons [105][106][107]. Pour des électrons créés dans le solide, une distribution ayant une dépendance en cosinus est communément rencontrée [35][108]. Celle-ci est due aux différences de distances pour atteindre la surface. L'observation de la distribution en cosinus pour les électrons associés aux pics A et B semble valider notre calibration inter-rangée. La trajectoire pour des électrons dont l'énergie est comparable au travail de sortie est encore plus lourdement affectée par la réfraction sur la barrière de surface. Les angles de sortie les plus normaux

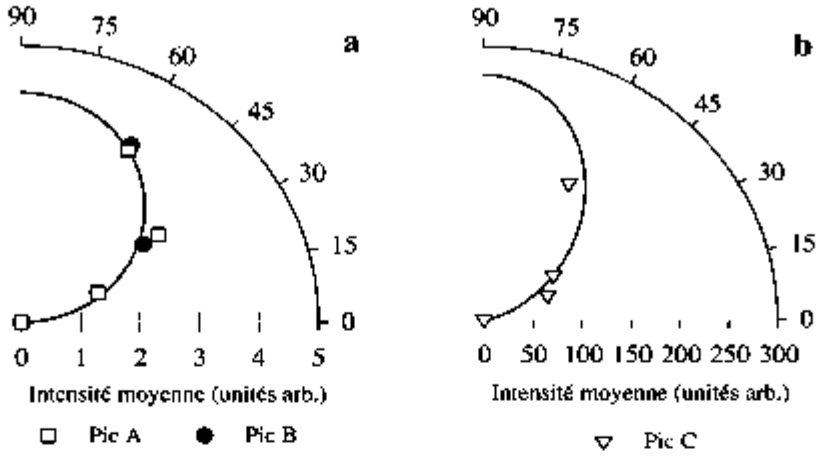

FIG. 11.5 – *Distributions angulaires correspondant aux trois structures présentes dans les spectres de temps de vol*
a) pics A (carré vide) et B (cercle plein). b) pic C (triangle vide). Pour une lecture plus facile, des distributions angulaires typiques en cosinus (pics A et B) et en cosinus carré (pic C) sont également représentées.

seront plus favorisés comme c'est le cas pour les électrons de basses énergies (pic C).

Spectre d'énergie des électrons

La transformation des temps de vol en énergie est particulièrement sensible sur la détermination du temps d'origine t_0 (Annexe II). Dans l'expérience présente, une particule α de 5,4 MeV mets 1,2 ns pour atteindre le détecteur polaire et ainsi délivrer le signal de départ de l'acquisition. Ceci est confirmé par la présences d'un pic faible (flèche dans la figure 11.4) sur la partie gauche du spectre qui est interprété comme étant du aux photons émis durant la traversé de la feuille. La calibration temps-vers-énergie est alors directement réalisable connaissant la distance (60mm) qui sépare la feuille de la grille hémisphérique placé devant les détecteurs.

La figure 11.6 présente le spectre moyenné sur la rangée du haut en échelle d'énergie, avec a) ou sans b) la correction due à la pondération par le Jacobien en $E^{-\frac{3}{2}}$ introduite par la transformation temps-vers-énergie. La figure 11.6b ressemble au spectre de temps de vol et n'est présenté que pour souligner l'importance du pic de haute énergie, tandis que la figure 11.6a peut directement être comparée avec des spectres obtenus à l'aide d'analyseur électrostatique dans d'autres expériences [105][109][110][111][17][112].

Les deux structures fines apparaissent maintenant à 66 ± 12 eV et 10,5 ± 1,1 eV tandis que le spectre continu présente un maxima autour de 3 eV. Le pic de haute énergie peut être sans ambiguïtés attribué aux électrons Auger LVV de l'aluminium, souvent observé lors de d'interactions impliquant des électrons ou des ions avec une cible d'aluminium [113][114][115]. Le pic à 10,5 eV peut être attribué à la desexcitation d'un *plasmon* de volume, ($\hbar\omega$ = 15,3 eV [109][110][111][17][112]) dont l'énergie est transmise à un électron unique qui doit ensuite vaincre le travail de sortie $W = 4,3$ eV. L'énergie finale de l'électron est alors $E_c \leq \hbar\omega - W$. Les plasmons de volume ont déjà été observés par de nombreux auteurs par spectroscopie d'électron [105][108][110][111][109]. Cependant dans toutes ces expériences le pic de plasmon n'apparaissait

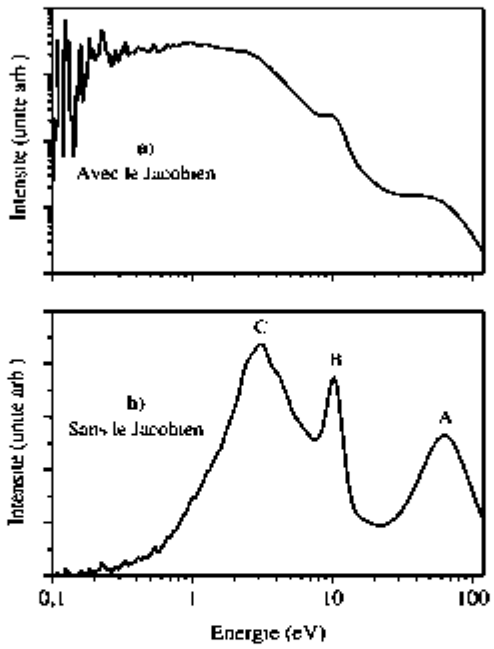

FIG. 11.6 *Les spectres de temps de vol enregistrés sur la rangée du haut sont moyennés et représentés sur une échelle en énergie. Sur le graphe b) les coups enregistrés pour un temps t sont simplement reportés sur le spectre pour l'énergie correspondante, tandis que dans le graphe a) les coups sont corrigés en tenant compte du Jacobien de la transformation de façon à reproduire correctement les rapports d'intensité. Les deux spectres présentent les trois structures A, B, et C identifiées dans les spectres de temps de vol de la figure 11.4 correspondant respectivement aux électrons Auger LVV (66 eV), au plasmon de volume (10.5 eV) et aux électrons de basse énergie (3 eV).*

que comme un changement de pente dans le fond constitué par les électrons de 3 eV. A notre connaissance c'est la première fois qu'une spectroscopie électronique offre un si bon contraste du pic de plasmon.

En conclusion, en exploitant la symétrie spécifique du processus d'émission, nous pouvons déterminer l'efficacité relative des trois groupes de détecteurs. A partir de l'uniformité de détection intra-rangée, nous avons étendu la calibration aux différentes rangées, cette approche semble être validé par l'observation de distribution angulaire typique associée à certains processus. Bien que la détermination de l'efficacité absolu de détection repose sur un paramètre de normalisation, ce type d'expérience nous permet de vérifier simplement et sûrement l'homogénéité de notre système de détection.

Matrice de correction du détecteur 2π

Le détecteur 2π se compose de 16 détecteurs individuels répartis sur une hémisphère entourant l'échantillon. Quinze de ces détecteurs sont placés à 60 mm de l'échantillon et répartis suivant trois rangées (référées comme HAUT, MILIEU et BAS) situées respectivement à 30, 55 et 67.5 degrés par rapport à la normale à la surface cible (Fig 11.3). Un détecteur additionnel (POLE) est localisé au sommet de l'hémisphère à 105 mm de l'échantillon. Chacun de ces détecteurs possède une surface active (visible par les particules secondaires) d'un diamètre de 31 mm. Ainsi chaque détecteur couvre approximativement un angle solide de 0,2 stéradian, exception faite du détecteur polaire dont l'éloignement plus important implique un angle solide plus faible : 0,067 stéradian. L'ensemble du dispositif offre une *couverture géométrique* globale de 48,7% du demi-espace situé au dessus de l'échantillon. La répartition des détecteurs n'est pas homogène, au contraire l'arrangement a été choisi initialement de manière à optimiser la couverture vers le haut de l'hémisphère [86]. La densité en détecteurs étant plus forte dans cette région, l'efficacité de collection des particules secondaires augmente pour les distributions angulaires qui sont maximales dans cette direction. Ainsi des distributions en cosinus ou cosinus carré conduisent respectivement à des efficacités géométriques de 59% et 62%. La probabilité de détection P d'une particule secondaire émise dépend de cette efficacité de collection et de l'efficacité de détection de l'ensemble des détecteurs (voir plus haut). Connaissant la probabilité de détection, on transforme aisément le nombre moyen d'électrons détectés n_d en un nombre moyen d'électron émis n_e puisque $n_d = P \times n_e$. Plus généralement, on cherche à avoir une idée précise de la statistique du nombre d'électron émis. Pour un électron *émis*, on à une chance P de le détecter, et donc une chance $(1-P)$ de le rater. Pour n électrons les probabilité d'en détecter n et d'en rater $(n-m)$ sont simplement données par les coefficients du binôme $(P+(1-P))^n$qui peuvent être représentés sous forme d'une matrice transformant la distribution des électrons *émis* en distribution des électrons *détectés*.

$$M = \begin{pmatrix} 1 & (1-P) & (1-P)^2 & (1-P)^3 \\ 0 & P & 2(1-P)P & 3(1-P)^2P \\ 0 & 0 & P^2 & 3(1-P)P^2 \\ 0 & 0 & 0 & P^3 \end{pmatrix} \tag{11.6}$$

Ainsi un élément de matrice est donnée par le nombre de i tirage parmi j multiplié par la probabilité de détecter i électrons et d'en rater $(j-i)$:

$$M_{ij} = \frac{j!}{(j-i)!} \times P^i \times (1-P)^{j-i}$$

En réalité on cherche à déterminer la distribution des électrons *émis* connaissant la distribution des électrons *détectés*. La matrice inverse transformant la distribution mesurée en distribution initiale s'écrit :

$$M^{-1}_{ij} = \frac{i!}{(i-j)!} \times \frac{1^i}{P} \times (P-1)^{j-i}$$

Les limitations liées à l'utilisation de cette matrice de correction sont détaillées dans le mémoire de thèse de J.P. Atanas [28]. Un exemple pratique de l'utilisation de cette matrice de correction est donnée page 88.

Annexe IV : Structure cristallographique de LiF

La surface (100) du cristal de LiF corresponds à un réseau alterné d'anions F^+ et de cations Li^+. Plus précisément, la maille cubique d'un cristal de LiF peut être représentée par le recouvrement de deux mailles cubique faces centrées (cfc), l'une contenant les sites anioniques F^- et la seconde contenant les sites cationiques Li^+. Ces deux mailles élémentaires sont décalées d'une demi-maille suivant une direction parallèle au bord du cube (Fig. 11.7).

Les dimensions des rayons ioniques de F^- et Li^+ dans le solide peuvent être évaluées à partir des fonctions d'ondes calculées par Shibata [99]. Pour $F^-(2p)$ le rayon est de l'ordre de 1,3 u.a. et pour Li^+ de l'ordre de 0,8 u.a.

Définition du potentiel de diffusion moyen

Pour faciliter la modélisation de la trajectoire de l'ion, on a parfois recourt à la définition d'un potentiel moyen. Ce potentiel effectif est calculé comme une moyenne de toutes les contributions des atomes de la surface dont les positions sont définis par le réseau cristallin. Ce potentiel est dit planaire car il ne dépend plus des différentes distances interatomiques R mais uniquement de la distance à la surface Z. Le passage d'un potentiel radiale à un potentiel planaire s'effectue par une intégration sur les atomes de la surface. Le système de coordonnées présenté dans la figure 11.8 montre la symétrie cylindrique du problème. Le potentiel planaire est donc défini par :

$$V(Z) = N \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} V(R)\rho d\rho \tag{11.7}$$

où N représente la densité d'atomes sur la surface (pour LiF la densité de Fluor est $N = 0.0346/\text{u.a.}^2$, Fig. 11.8). Pour un potentiel du type :

$$V(R) = \sum_i \frac{A_i}{R} e^{-B_i R}$$

En effectuant le changement de coordonnées $R = \sqrt{Z^2 + \rho^2}$ et donc $dR = \frac{1}{2}\frac{\rho d\rho}{\sqrt{Z^2+\rho^2}}$ on obtient le potentiel de diffusion planaire

$$V(Z) = N2\pi \sum_i A_i \int_Z^{\infty} e^{-B_i R} dR$$

$$V(Z) = 2\pi N \sum_i \frac{A_i}{B_i} e^{-B_i R} \tag{11.8}$$

On peut étendre ce type d'intégration moyenne à d'autres types d'interactions binaires pour lesquelles la distance à chacun des atomes de la surface régit principalement l'interaction, par exemple la probabilité de neutralisation résonnante.

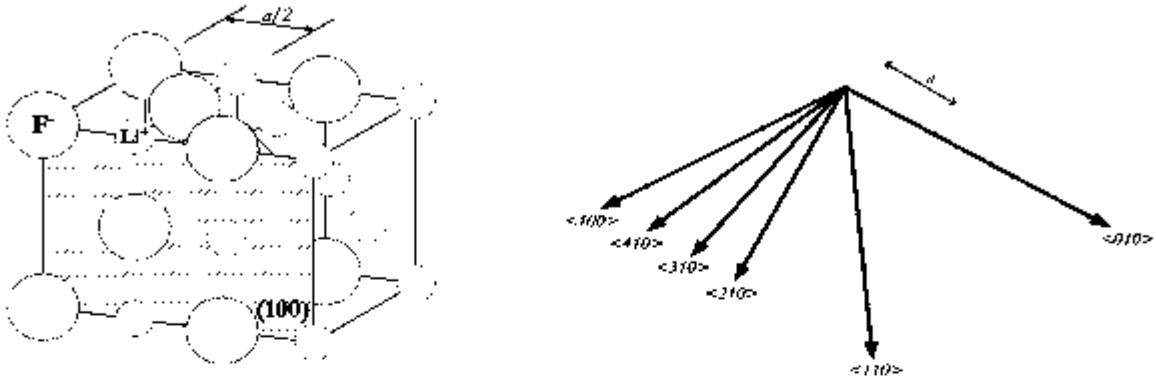

FIG. 11.7 – *A gauche : structure cristallographique du LiF définie par deux mailles cubique faces centrées (contenant respectivement les sites anioniques F^- et les sites cationiques Li^+) décalées l'une de l'autre de $a/2$, où a représente le paramètre de maille, pour LiF $a = 7,6$ u.a.. Cette figure permet également de définir la face (100) du cristal. A droite : définition de certains axes cristallographiques par les indices de Miller sur une surface (100) de LiF.*

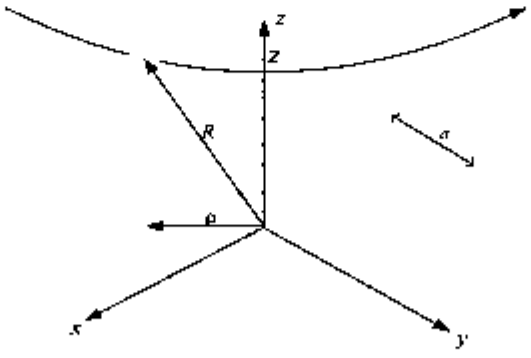

FIG. 11.8 – *Système de coordonnées choisi pour calculer le potentiel moyen. La zone grisée représente une maille du cristal, chaque maille contient deux atomes de chaque espèce.*

Définition du potentiel de Madelung

Les interaction électrostatiques dans un cristal ionique résulte de la somme de potentiels coulombiens entre les ions négativement et positivement chargés. L'interaction de Madelung entre sites ioniques peut s'écrire $-\frac{Mq_0^2}{d}$, où $\pm q_0$ défini la charge des ions du réseau, d représente la plus courte distance entre deux ions, M est appelé la constante de Madelung et elle est spécifique de la structure cristalline [103]. Pour un cristal de type LiF cette constante vaut 1,75 dans le solide et 1,68 à la surface (pour la surface (100)) [116]. La distance d pour LiF correspond à la demi maille du réseau ($d = a/2 \simeq 3,8$ u.a.). Pour reproduire les valeurs expérimentales des propriétés thermodynamiques obtenues à l'équilibre des halogénures d'alcalin, Wang *et al* introduisirent la notion de charge fractionnelle ($q_0 \leq 1$)[117]. Pour LiF, ils en conclurent que $q_0 \simeq \pm 0,86$. On obtient le potentiel de Madelung en effectuant la somme de ces potentiels sur l'ensemble des ions du réseau[3]. Pour LiF cette valeur vaut $\simeq 8,9$ eV. On peut noter que si on additionne cette valeur à l'affinité électronique de l'ion F^- dans le vide ($\sim 3,4$ eV), on obtient une énergie totale nécessaire pour extraire un électron de LiF (12,3 eV) proche de la valeur expérimentale du travail d'extraction (Chap. 7).

[3]Il suffit de prendre en compte un nombre raisonnable d'ions compte tenu de la convergence de cette suite.

Annexe V : Publications concernant les ions multichargés

Physica Scripta. Vol. T80, 243–244, 1999

Molecular Ion Desorption Induced by HCI at Grazing Incidence

J. Villette,* J. P. Atanas, M. Barat and P. Roncin

Laboratoire des Collisions Atomiques et Moleculaires (CNRS UMR 8625), Université Paris-Sud 91405 Orsay Cedex France

Received September 15, 1998; revised version received October 23, 1998; accepted November 19, 1998

PACS Ref: 36.40.c, 79.20.Nc, 82.65.Yh

Abstract

The desorption of negative secondary ions from vacuum evaporated layers of decacyclene and phenylalanine deposited on surface upon the impact of HCI is investigated by time-of-flight SIMS. The relative yield of small and large sputtered species is measured for different charge states. A special attention is brought to the desorption of the monomer anion.

1. Introduction

Highly Charged Ion impacts on solid surfaces cause not only the release of many electrons but also the sputtering of atoms, molecules and clusters in various charge states. Many experiments [1–3] performed in a wide collision energy range, have demonstrated that a large fraction of the ejected species are positively or negatively charged. Analysis of the sputtered ions is at the basis of the secondary ion mass spectrometry (SIMS). The interest in the macromolecule desorption, in particular the possibility of a release of intact bio-molecules led to the study of the role of the energy deposited by the projectile on the desorption yield. In this respect, the large potential energy of highly charged ions, up to several hundreds of keV, can be deposited into a surface near target volume during a very short time. In the present paper, both emission of cluster anions and desorption of biorganic molecular negative ions under highly charged ions bombardment of vacuum evaporated deposit layers are investigated.

2. Experimental

The experimental set-up has been described in detail elsewhere [4] and only a brief description is presented here. Highly charged ions extracted from the electron cyclotron resonance (ECR) ion source available at the CENG-CEA (Grenoble) hit at small incidence angle the sample target placed in a UHV chamber. Two different targets were used: vacuum-evaporated 1000 Å thick layers of decacyclene (DC) and of phenylalanine (PA) deposited on a stainless steel surface [5]. The sample holder allows azimuthal orientation of the target and control of the incident beam around 5°. The sample is biased in order to accelerate the desorbed ions towards the entrance grid of a 2 multi-channel-plate (MCP) detector situated at 10.5 cm above the sample. Typical bias of few hundreds volts are sufficient for a reasonable mass resolution. The ions are then post-accelerated by a 10 kV voltage between the grid and the first MCP sufficient to have a detection efficiency rather independent of the cluster mass [6,7]. Time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF SIMS) is used to identify the negative desorbed species and to measure their yields [8]. TOF SIMS spectra are triggered by a burst of electrons in order to select reliable events and reduce the background. TOF Spectra of 64 μs were recorded with a multi-hit multichannel scaler.

3. Results and discussion

3.1. *Decacyclene target (DC)*

Figure 1 shows the negative ion spectra emitted from the decacyclene ($C_{36}H_{18}$) sample produced by 104 keV Xe^{26+} and Xe^{13+} ions. Negative cluster ions with up to $n = 21$ Carbon atoms are observed with the 104 keV Xe^{26+} ions. Mass spectra exhibit n-dependent even-odd oscillations of the relative intensities. This behaviour which has already been observed for impact of slow (keV range) Th^{70+} ions on HOPG [2] and of high energy ions (MeV range) on coronene ($C_{24}H_{12}$) for example [11], is assumed to be due to the n-dependence of the cluster ion electronic affinities [9]. Notice that the monomer ($M = 450$) is not observed as anion but only in the cathion data consistently with the observation on similar polycyclic systems [11]. HC_n^- clusters also show up on the side of the even C_n^- cluster peaks. It is interesting to make a connection between this finding and the observation of Gnaser *et al.* [12]. These authors found that the n-even CsC_n^- desorbed clusters produced by a 14.5 keV Cs^+ primary ion beam are roughly one or two orders of magnitude more abundant than the neighbouring odd numbered clusters. It is readily seen that the cluster yield ($n > 2$) drastically drops with decreasing charge state of the incident ion (Fig. 1b).

The C_n^- clusters intensity expressed as a function of the cluster size (*i.e.* the number of C atoms in the cluster) again

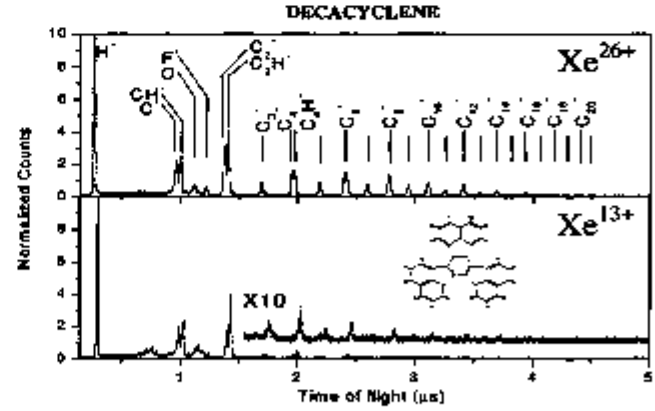

Fig. 1. TOF SIMS mass spectra of negative ions desorbed from decacyclene (DC) layers under 104 keV Xe^{26+} (a) and Xe^{13+} (b) impacts. The relative C_n^- counts are normalised to H^- intensity. The target is biased at −800 Volts.

*E-mail villette@lcam.u-psud.fr

© *Physica Scripta 1999*

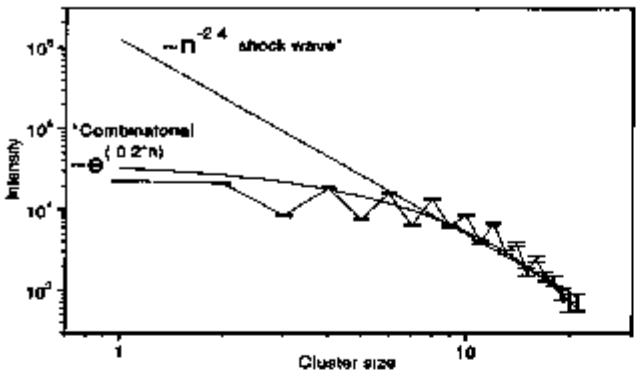

Fig 2 Relative C_n^- cluster ion abundance as a function of the cluster size n for 104 keV Xe^{26+} ion impact These data are compared with the prediction of the "combinatorial" and "shock wave" models

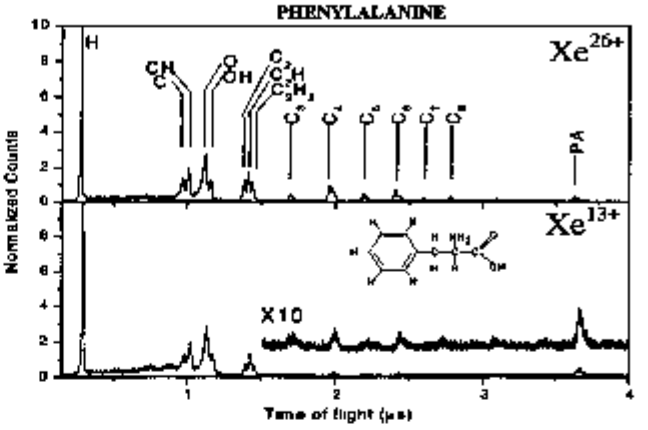

Fig 3 TOF SIMS mass spectra of negative ions desorbed from phenylalanine (PA) layers under 104 keV Xe^{26+} (a) and Xe^{13+} (b) impacts The relative intensities are normalised to H intensity The arrow indicates the monomer PA anion mass

shows the odd-even oscillations (Fig 2) The combinatorial model predicts that the cluster yield Ydecreases exponentially with the cluster size n ($Y \sim e^{-n}$) while the shock wave model [2] predicts a power law dependency ($Y \sim n^{a}$ with $a \sim -2$) It should be noticed that the experimental data are reasonably well fitted by an n^{a} ($a \sim 2$) law for large cluster sizes, a finding which favours the shock wave model

3 2 *Phenylalanine target (PA)*

Figure 3 shows the TOF-SIMS spectra of anions desorbed from vacuum evaporated deposit PA ($C_9H_{11}O_2N$) under Xe^{26+} and Xe^{13+} impacts As for the DC case, the charge of the incident ion has no significant influence on the relative distribution intensity of light sputtered ions, whereas this charge state strongly enhances the production of large cluster However the most interesting feature concerns the relative desorption yield of the monomer ion ($M = 164$) which decreases with increasing charge state of the incident ion

In such experiments performed at small incident angle, it has been shown that the secondary ion yield is very sensitive to the incident angle at least for desorption of positive ions [5] Therefore the comparison between data taken at different charge states may be affected by the angular change introduced by the constant voltage applied to the sample This drawback will be removed in future by using a pulsed extraction voltage applied after the ion impact

4. Conclusion

These results show the different behaviours of the desorption yield depending upon the nature and the size of the desorbed species The emission rate of light ions (i e H^-,C^-,CH^-,C_2^-,) is barely influenced by the incident charge state of the projectile [5] at variance with that of the C_n^- ($n > 2$) clusters Finally, while this conclusion holds for both PA and DC samples, desorption of the monomer anion is only seen with the PA sample and its rate decreases with the projectile charge state in contrast with the C_n^- emission

Acknowledgements

The authors are indebted to Dr S Della Negra for suggesting this study and for enlightening discussions

References

1 Della-Negra, S , Depauw, J , Joret, H Le Beyec, Y and Schweikert, E A , Phys Rev Lett **60**, 948 (1988)
2 Schenkel, T , Barnes, A V , Hamza, A V and Schneider, D H , Eur Phys J D **1**, 297 (1998), Schenkel, T *et al* , Nucl Instr Meth **B125**, 153 (1997)
3 Baudin, K *et al* , Nucl Instr Meth **B112**, 59 (1996)
4 Morozov, V A , Kalinin, A , Szilagyi, Z , Barat, M and Roncin, P , Rev Sci Instrum **67**, 2163 (1996)
5 Joret, H , These Universite Paris – Sud (1990) unpublished
6 Brunelle, A , Chaurand, P , Della-Negra, S , Le Beyec, Y and Parilis, E , Mass Spectrometry **11**, 353 (1997)
7 Baptista, G B *et al* , Mass Spectrometry **5**, 632 (1991)
8 Ens, W , Beavis, R and Standing, K G , Phys Rev Lett **50**, 27 (1982)
9 Hofer, W O , in "Sputtering by Particles Bombardement III", (eds by Behrish, R and Wittmaack, K) (Springer-Verlag, 1991) p 15
10 Monart, B , These Universite Paris VII (1988) *unpublished*
11 Grasser, H and Oechsner, H , Nucl Instr Meth **B82**, 518 (1993)

© *Physica Scripta 1999*

Physica Scripta Vol T80, 231–233, 1999

Energy Loss and Secondary Electron Measurements in Collisions at Grazing Angle of 10 keV O^{q+} Ions on LiF Surface

P Roncin,* M Barat, J P Atanas, J Villette and V Morozov

Laboratoire des Collisions Atomiques et Moleculaires (CNRS UMR 8625), Bat 351, Universite Paris Sud, F-91405, Orsay Cedex France

Received September 14 1998 revised version received October 28 1998 accepted November 19 1998

PACS Ref 34 50 Dy, 34 70 +e, 79 20 Rf

Abstract

The energy loss and the mean number of secondary electrons are measured as a function of the projectile scattering angle for 10 keV O^{q+} ions (q = 2–7) colliding on LiF target at grazing angle These data are interpreted in terms of trajectory dependant properties, which are essentially governed by the neutralisation dynamics on the way in of the collision The relative role of potential and kinetic emission is evaluated and discussed

1. Introduction

The relative role played by the "potential" and "kinetic" mechanisms [1] in the secondary electron emission is not yet fully understood due to the complexity of the multi-collision processes close to the surface and inside the bulk Experiments performed at a grazing incidence angle somewhat simplify the problem due to the negligible penetration of the projectile In addition, in most cases the projectile is reflected out of the target and can be detected Very detailed information can then be obtained by measuring the electron energy spectra in coincidence with the reflected ion, probing processes occurring, in principle, along a well-defined trajectory However such information is obtained at the expense of being able to well identify the approaching and receding phases of the collision In this paper projectile energy losses, secondary electron yields and electron energy spectra corresponding to well defined scattering angles are presented for 10 keV O^{q+} ions (q = 2–7) colliding on a LiF single crystal target at a 1 6 deg incident angle (8 eV "normal" energy) The description of the multi-coincidence spectrometer can be found elsewhere [2]

2. Experimental results

In this collision geometry, the interaction time with the surface is long enough to allow full relaxation as demonstrated by the large negative ion fraction (40%) independent of the initial charge state To push further the analysis developed by Morozov *et al* [3] in this conference, the dependence over the two scattering parameters θ and ϕ are reduced to a simpler θ dependence by integration over the full ϕ range The projection of the outgoing trajectory onto the incidence plane (containing the incident trajectory and the normal to the surface) defines the angle θ, while the angle to this plane defines the angle ϕ The evolution with the scattering angle θ of the intensity profile, of the energy loss and of the mean number of detected secondary electrons is displayed in Fig 1 It is seen that the intensity profile shifts to larger scattering angles and broadens with the incident charge state as expected from the effect of the image charge acceleration [4] before the impact on the surface (see below) As already noted [3], the energy loss curves show a common general behaviour characterised by a shallow minimum located close to the geometric specular reflection angle followed by a linear section extending over a large range of scattering angles It is noteworthy that, for all primary charge states, this linear section seems to extrapolate towards small energy losses at zero scattering angle, defined as the deflection from the incident beam direction, $\theta_{scat} = \theta_{in} + \theta_{out}$ A linear fit restricted to

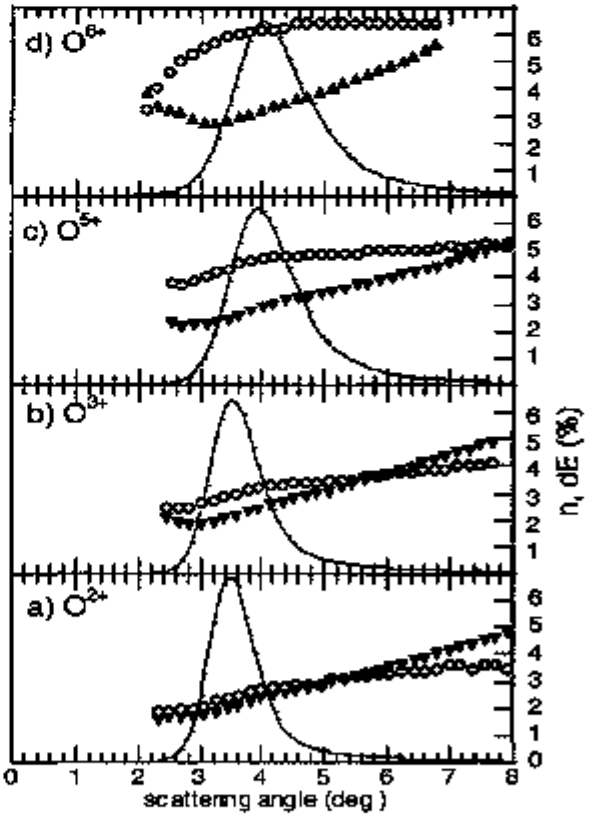

Fig 1 Intensity (full curve), projectile energy loss (triangles) and mean number of secondary electrons detected (Circles) as a function of the scattering angle θ for O^{2+} (a), O^{3+} (b), O^{5+} (c) and O^{6+} (d) incident ions All spectra are obtained for the same 10 keV collision energy and the same 1 6 deg incident angle

*E-mail roncin@lcam u-psud fr

© *Physica Scripta 1999*

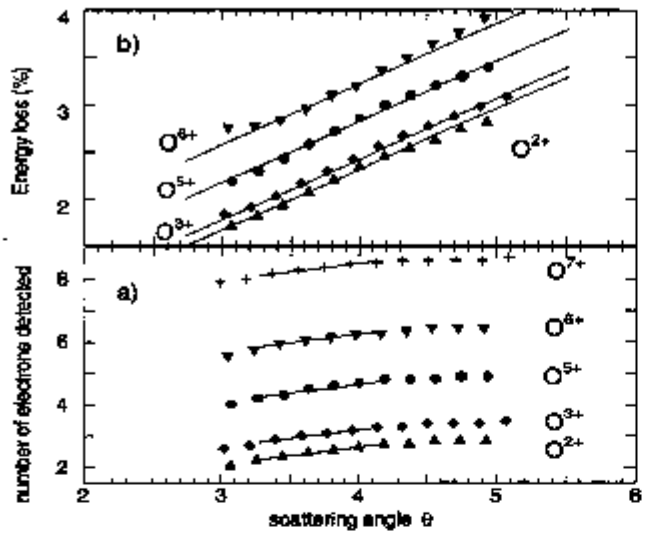

Fig. 2. Mean number of secondary electrons detected a) and mean energy loss b) as a function of the scattering angle. From bottom to top, the projectile ion is O^{2+}, O^{3+}, O^{5+} O^{6+} and O^{7+}. The lines drawn between the data correspond to a linear fit through the O^{2+} data appropriately shifted for the other charge state data sets.

the region of maximum intensity indicates a rather constant slope of 70 eV/deg ± 5% for all charge states (Fig. 2b). Considering this common slope, the three curves associated with O^{3+}, O^{5+}, and O^{6+} ions are shifted respectively by 10, 47 and 86 eV (± 5 eV) with respect to that of O^{2+}. At variance, the curves reporting the mean number of detected secondary electrons seem to have a different behaviour for the various primary charge states. For low charge states such as O^{2+}, the mean number of secondary electrons increases more or less linearly with the scattering angle, like the energy loss, whereas a more complex behaviour approaching saturation at large scattering angle is observed with O^{6+} ions. However, as for the energy loss data, if the analysis is restricted to the region of significant intensity, for instance to that localised around the FWHM of the scattering profile, all four curves appear to be simply shifted one from the other (Fig.2a). The common slope is determined from a linear fit through the O^{2+} data and corresponds to 0.5 ± 0.05 additional detected electron per degree of scattering angle. Taking the 30% [2] detection efficiency into account yields almost 1.75 electron emitted with only 70 eV of kinetic energy therefor around 40 eV per emitted electron.

3. Interpretation

For this set of experiments, the 1.6 deg. grazing incidence angle corresponds to an initial perpendicular energy of 7.8 eV. Following Auth *et al.* [4], the scattering angle corresponding to the maximum intensity is converted into the perpendicular energy gained due to the image charge acceleration before neutralisation. The outgoing angle is then equal to that determined at the neutralisation point. The present data are in good agreement both with their measurements using Xenon projectiles and with their calculations derived from a Coulombic barrier model (CBM) [5]. The argument can be developed suggesting that the observed increased broadening of the scattering profiles with increasing projectile charge state, reflects the neutralisation dynamics during the way-in. The CBM in its simplest version as a staircase model only gives the most probable distances at which successive electron captures may occur. This model has no built-in dynamics and capture events always occur at well-determined inter-nuclear distances. However, if an ion is neutralised sooner, it will experience a reduced image charge acceleration and will be detected at a smaller scattering angle, while a "late" neutralisation will give rise to a larger acceleration resulting in a larger scattering angle. Therefore the actual scattering intensity profile reflects the "history" of the successive neutralisation steps. This aspect requires a rate equation formulation of the COB as developed by Lemell *et al.* [6] for instance.

After the rapid neutralisation and despite the image charge acceleration, the normal energy remains small enough (typically below 30 eV for $\theta_{scatt} < 5$ deg.) for the projectile to suffer reasonably smooth collisions with the target surface atoms leading to a quasi-specular reflection. Each collision event is characterised by the length of the trajectory that stays close to the surface and by the distance of closest approach, both very sensitive to the incidence angle. We therefore we suggest that this kinetic emission process is dominantly responsible for the increase with θ of the energy loss and of the electron yield. This is supported by the fact the slopes in Fig. 2b do not depend on the initial charge state and by the fact that the O^{2+} ions carry only limited potential energy. If indeed the energy loss mainly depends on the scattering angle rather than on the initial charge state, the curves in Fig. 2b can be corrected for the increased incidence caused by image charge acceleration. Such corrections are displayed in Fig. 3, the shift between the curves is strongly reduced and is now of the order of the accuracy our absolute angular position close to 0.1 degree. Comparable conclusion was derived at higher energy by Winecki *et al.* [7] for collisions on conducting graphite target where the relative energy loss is on the order of 10%. Looking at a true incidence angle dependence will further check this assumption. In Fig. 4, the angle dependent part of the electron spectra is put in evidence by subtracting two coincident electron TOF spectra corresponding to neighbouring scattering angles around θ_{max}

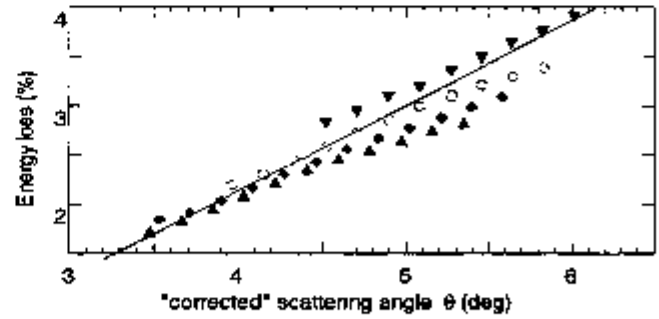

Fig. 3. Mean energy loss as in Fig. 2b but the scattering angle associated with each projectile charge state (O^{2+} ▲, O^{3+} ◆, O^{5+} ○, O^{6+} ▼) is increased to account for the image charge acceleration before the impact. The lines drawn between the data is only to guide the eye.

© *Physica Scripta 1999*

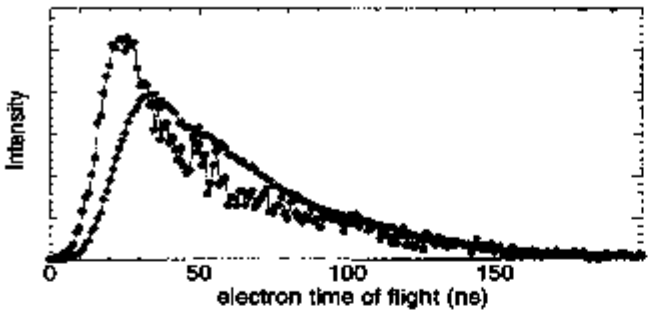

Fig. 4. Electron time-of-flight spectra for an O^{2+} primary beam. Diamonds are for electrons measured in coincidences with the ions scattered around θ_{max}, the maximum of the intensity profile. Circles is the difference between two spectra associated with ions scattered at $\theta = \theta_{max} \pm 0.2$ deg. Both electron spectra are normalised to yield the same integrated electron intensity. The subtracted spectrum highlights the different nature of the additional electrons created in this region of scattering angle. The average distance from target to detector is 6 cm.

($\theta = 3.8$ from 3.5 deg). For comparison, the TOF spectrum corresponding to θ_{max} is shown. Examination of these spectra suggests that the energetic electrons (smaller TOF) preferentially originate from "kinetic emission". Note that this "differential" electron TOF spectrum corresponds only to the additional electrons produced at a small minimum distance of approach (Z_0). Improving this method might allow a Z_0 dependant analysis of the collision properties.

After correction of the image charge acceleration, the potential contribution may be evaluated as a linear fit of the number of electron detected versus the potential energy of the projectile. This evaluation gives an efficiency of 120 ± 10 eV of potential energy per detected electron hardly dependent on the scattering angle.

4. Conclusions

We have measured in coincidence secondary electron emission and energy losses for grazing collision of highly charged 10 keV, O projectiles on LiF. After corrections due to the image charge acceleration, the energy loss appears more or less independent of the initial charge state but rather sensitive on the scattering angle. The remaining electron emission depends linearly on the total potential energy of the projectile for charge states below 7. Though associated to rather different physical processes, the energetic efficiency of these two contributions to the secondary electron emission is found comparable. In average 130 ± 15 eV of energy loss or 120 ± 15 eV of potential energy are associated to the detection of an electron. Taking into account the detection efficiency close to 30%, the energy balance averages to 38 eV per emitted electron. Work is still in progress to provide more details on the mechanisms involved and to characterise the electron spectra and statistics associated with these processes.

Acknowledgements

The authors are grateful to H. Winter for drawing their attention on the angular corrections and on ref [7].

References

1. Kurz, H., Töglhofer, K., Winter, H. P., Aumayr, F. and Mann, R., Phys. Rev. Lett 69 1140 (1992).
2. Morozov, V., Kalinin, A., Szilagyi, Z., Barat, M. and Roncin, P., Rev. Sci. Inst. 67, 2163 (1996).
3. Morozov, V. *et al.*, this conference.
4. Auth, C., Hecht, T., Igel, T. and Winter, H., Phys. Rev. Lett 74 5244 (1995).
5. see e.g. Burgdörfer, J., Lerner, J. P. and Meyer, F., Phys. Rev. A 44 5674 (1991).
6. Lemell, C., Winter, H. P., Aumayr, F., Burgdörfer, J. and Meyer, F., Phys. Rev. A 53 880 (1996).
7. Winecki, S., Stöckli, M. P. and Cocke, C. L., Phys. Rev. A 55 4310 (1997).

© *Physica Scripta 1999*

Liste des publications

La plupart des chapitres de cette thèse sont basés sur les publications suivantes :

P. Roncin, J. Villette, JP. Atanas, et H. Khemliche
" Energy loss of low energy protons on LiF(100) : Surface excitation and H^- mediated electron emission " *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 864, (1999).

J. Villette, A. Borisov, H. Khemliche, A. Momeni et P. Roncin
"Subsurface-Channeling-Like Energy Loss Structure of the Skipping Motion on an Ionic Crystal" *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3137, (2000).

H. Khemliche, J. Villette, A. Momeni et P. Roncin
"Electron-bihole complex formation in Auger neutralization of Ne^+ on LiF(100)" *Phys. Rev. Lett.*, soumis.

J. Villette, JP. Atanas, H. Khemliche, M. Barat, et P. Roncin
"Grazing collisions of keV protons on LiF : correlation between energy loss and electron emission" *Nucl. Instr. and Meth. B*, **157**, 92, (1999).

H. Khemliche, J. Villette, P. Roncin et M. Barat
"Surface exciton population in proton impact with LiF(100)" *Nucl. Instr. and Meth. B*, **164**, 608, (2000).

J. Villette, M. Barat et P. Roncin
"Calibration of a multiple MCP detectors system by α-induced secondary electrons" *Rev. Sci Inst.*, **71**, 2367, (2000).

P. Roncin, M. Barat, JP. Atanas, J. Villette et V. Morozov
" Energy loss and secondary electron measurements in collisions at grazing angle of 10 keV O^{q+} ions on LiF surface" *Phys. Scripta.*, **T80B**, 231, (1999).

J. Villette, JP. Atanas, M. Barat, et P. Roncin
"Molecular ion desorption induced by HCI at grazing incidence" *Phys. Scripta.*, **T80B**, 243, (1999).

Bibliographie

[1] H. Winter, *18th Int. Conf. Phys. El. At. Coll. (18th ICPEAC), Aarhus, Denmark,* (1993)

[2] H. Winter et M. Sommer, *Phys. Lett. A*, **168**, 409, (1992)

[3] H. Winter, *J. Phys. Condens. Matter*, **5**, 295, (1993)

[4] H. Winter *et al*, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 1939, (1993)

[5] C. Auth *et al.*, *19th Int. Conf. Phys. El. At. Coll. (19th ICPEAC), Wistler, Canada,* (1995)

[6] A.G. Borisov, D. Teillet-Billy et J.P. Gauyacq, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 2842, (1992)

[7] R. Brako et D.M. Newns, *Rep. Prog. Phys*, **52**, 655, (1989)

[8] J. Los et J.J.C. Greelings, *Phys. Rep.*, **190**, 133, (1990)

[9] J. Burgdörfer, *Review of fundamental processes and applications of atoms and ions*, Singapore, C.D. Lin, World Scientific, (1993)

[10] *Low-Energy Ion-Surface Interactions*, J.W. Rabalais, Wiley, New York, (1994)

[11] H. Winter, *Comm. At. Mol. Phys.*, **26**, 287, (1991)

[12] J.P. Gauyacq, A.G. Borisov et H. Winter, *Comm. Mod. Phys., Comm. At. Mol. Phys.*, **2**, D29, (2000)

[13] I. Juaristi *et al*, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, (2000)

[14] H.D. Hagstrum, *Phys. Rev.*, **89**, 254, (1953)

[15] H.D. Hagstrum, *Phys. Rev.*, **96**, 325, (1954)

[16] H.D. Hagstrum, *Phys. Rev.*, **104**, 672, (1956)

[17] R. Baragiola et C. Dukes, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 2547, (1996)

[18] C. Auth, A.G. Borisov et H. Winter, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 2292, (1995)

[19] A.G. Borisov, V. Sidis et H. Winter, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 1893, (1996)

[20] A.G. Borisov et V. Sidis, *Phys. Rev. B*, **56**, 10628, (1997)

[21] M. Vana *et al.*, *Europhysics Letter*, **29**, 55, (1995)

[22] P.M. Echenique, F. Flores et R.H. Ritchie, *Solid State Phys.*, **43**, 229, (1990)

[23] K. Eder *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 4112, (1997)

[24] C. Auth *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 4831, (1998)

[25] E.G. Eguiluz et W. Hanke, *Phys. Rev. B*, **39**, 10433, (1989)

[26] J. Burgdörfer, J.P. Lerner et F. Meyer, *Phys. Rev. A*, **44**, 5674, (1991)

[27] J.J. Ducrée, F. Casali et U. Thumm, *Phys. Rev. A*, **57**, 338, (1998)

[28] J.P. Atanas, Thèse de l'université Paris VI, (1999)

[29] R. Geller *et al.*, *Proceeding of the second International Conference on Ion Sources*, Vienne, (1971)

[30] R. Geller et B. Jacquot, *Nucl. Instrum. Methods*, **202**, 399, (1982)

[31] G.A. Somorjai et M-P. Delplancke, *Chimie des surfaces et catalyse*, Ediscience international, Paris, (1995)

[32] H.O. Funsten *et al.*, *Rev. Sci. Inst.*, **67**(1), 145, (1996)

[33] B. Brehm. *et al.*, *Meas. Sci. Technol.*, **6**, 953, (1995)

[34] R. Cordia Taylor, M.C. Hettrick et R.F. Malina, *Review of Scientific Instruments*, **54**, 171, (1983)

[35] B.L. Doyle *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, **158**, 6, (1999)

[36] Pashmann *et al.*, *Rev. Sci. Inst.* , **41**, 1706, (1970)

[37] R.R. Goruganthu et W.G. Wilson, *Rev. Sci. Inst.* , **55**, 2030, (1984)

[38] J. Villette *et al.*, *Rev. Sci. Inst.*, **71**, 2367, (2000)

[39] R. Pfandzelter *et al.*, *Surf. Sci.*, **411**, L894, (1998)

[40] P.J. Van Den Hoek, A.W. Kleyn et E.J. Baerends, *Comm. At. Mol. Phys.*, **23**, 93, (1989)

[41] J.F. Ziegler, J.P. Biersack et U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, New York, (1985)

[42] R. Smith *et al.*, *Atomic and ion collisions in solids and at surfaces*, Cambridge University Press, (1997)

[43] R. Smith, D.J. O'Connor et E.I. Von Nagy Felsobuki, *Vacuum*, **44**, 311, (1993)

[44] E.D. Palik et W.R. Hunter, *Handbook of optical constants of solids*, 675, Academic Press, New York, (1985)

[45] R. Pfandzelter *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, **83**, 469, (1993)

[46] W. Eckstein, *Computer Simulation of Ion-Solid interactions*, Springer, Berlin, (1991)

[47] S. Winecki, M.P. Stöckli et C.L. Cocke, *Phys. Rev. A*, **55**, 4310, (1997)

[48] F.J. Garcia de Abajo et P.M. Echenique, *Phys. Rev. B*, **46**, 2663, (1992)

[49] P.M. Echenique et A. Howie, *Ultramicroscopy*, 16, 269, (1985)

[50] A.G. Borisov *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 5378, (1999)

[51] N. Arista, *Phys. Rev.* A, (1996)

[52] Y.H. Ohtsuki, K. Koyama et Y. Yamamura, *Phys. Rev. B*, **20**, 5044, (1979)

[53] K.J. Snowdon, D.J. O'Connor et R.J. MacDonald, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 1760, (1988)

[54] F. Stölzle et R. Pfandzelter, *Phys. Lett. A*, **150**, 315, (1990)

[55] F. Stölzle et R. Pfandzelter, *Surf. Sci.*, **251**, 883, (1991)

[56] R. Pfandzelter et F. Stölzle, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, **67**, 355, (1992)

[57] K. Narumi *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, **90**, 266, (1994)

[58] K. Narumi *et al.*, *Surf. Sci.*, **303**, 187, (1994)

[59] K. Kimura, M. Hasegawa et M. Mannami, *Phys. Rev. B*, **36**, 7, (1987)

[60] H. Sakai, T. Iitaka et Y.O. Ohtsuki, *Phys. Lett. A*, **161**, 467, (1992)

[61] M. Wilke, *Diploma Thesis Universität Münster*, (1994)

[62] H. Winter, *J. Phys. Condens. Matter*, **8** ,10149, (1996)

[63] Y.H. Ohtsuki, R. Kawai et K. Tange, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B.*, **13**, 193, (1986)

[64] Réponse de B.W. Dodson, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 2421, (1989)

[65] Réponse de K.J. Snowdon, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 2422, (1989)

[66] D.J. O'Connor et K.J. Snowdon, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, **58**, 360, (1991)

[67] M. Kato, T. Iitaka et Y.H. Ohtsuki, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, **33**, 432, (1988)
[68] M. Mannami, Y. Fujii et K. Kimura, *Surf. Sci.*, **204**, 213, (1988)
[69] R. Pfandzelter *et al.*, *Phys. Rev. B*, **57**, 15496, (1998)
[70] T. Hecht *et al.*, *Phys. Lett. A*, **220**, 102, (1996)
[71] Druetta, S. Martin et Desesquelles, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, **23**, 268, (1987)
[72] A. Mertens *et al.*, *Phys. Rev. A*, **55**, R846, (1997)
[73] F. Wiegershaus *et al.*, *Surf. Sci.*, **345**, 91, (1996)
[74] C. Auth *et al.*, *Phys. Rev. A.*, **57**, 351, (1998)
[75] H. Winter *et al.*, *Phys. Rev. A.*, **54**, 2486, (1996)
[76] H. Winter, C. Auth et A.G. Borisov, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, 115, 133, (1996)
[77] F.W. Meyer *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, **125**, 138, (1997)
[78] H. Winter *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, **157**, 32, (1999)
[79] C. Auth *et al.*, *Phys. Rev. B*, **57**, 12579, (1998)
[80] S. Ustaze *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 3526, (1997)
[81] A.G. Borisov et V.A. Esaulov, *J. Phys. Condens. Matter*, **12**, R177, (2000)
[82] Y.N. Demkov, *Sov. Phys. JETP*, **18**, 138, (1966)
[83] N. Lorente *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, **125**, 277, (1997)
[84] V.V. Okorokov, *JETP Lett*, **2**, 111, (1965)
[85] C. Auth *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 4477, (1997)
[86] V.A. Morosov *et al.*, *Rev. Sci. Inst.*, **67(6)**, 2163, (1996)
[87] D. Ochs *et al.*, *Surf. Sci.*, **383**, 162, (1997)
[88] L. Hägg, C.O. Reinhold, et J. Burgdörfer, *Phys. Rev. A*, **55**, 2097, (1997)
[89] P. Wurz *et al.*, *Phys. Rev. B*, **43**, 6729, (1991)
[90] P.A. Cox et A.A. Williams, *Surf. Sci.*, **175**, L782, (1986)
[91] W. Esaulov, D. Dhuick et J.P. Gauyacq, *J. Phys. B*, **11**, 1049, (1978)
[92] P. Stracke *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, **125**, 67, (1997)
[93] T. Hecht et H. Winter, *Phys. Lett. A*, **243**, 306, (1998)
[94] U. Fano et W. Lichten, *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 627, (1965)
[95] W. Lichten, *Phys. Rev. B*, **164**, 131, (1967)
[96] M. Barat et W. Lichten, *Phys. Rev. A*, **6**, 211, (1972)
[97] J.C. Brenot *et al.*, *Phys. Rev.*, **11**, 1245, (1975)
[98] J. Ostgaard Olsen *et al.*, *Phys. Rev. A*, **19**, 1457, (1979)
[99] M. Shibata, Y. Kuramoto et T. Watanabe, *Phys. Rev. B*, 42, 2432, (1990)
[100] T. Ishii *et al.*, *Phys. Rev. B*, **33**, 5664, (1986)
[101] M.L. Knotek et P.J. Feibelman, *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 964, (1978)
[102] P.H. Bunton *et al.*, *Surf. Sci.*, **243**, 227, (1991)
[103] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley and sons, New York, (1986)
[104] E. Browne et R.B. Firestone, *Table of Radioactive Isotopes*, John Wiley and Sons, New York, (1986)
[105] C.G. Drexler et R.D. DuBois, *Phys. Rev. A*, **53**, 1630, (1996)

[106] S. Hufner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer Series in Solid State Sciences, **82**, (1995)

[107] P. Sigmund et S. Tougaard, *Inelastic Particle-Surface collisions*, Springer Series in Chemical Physics, **17**, 2 (1981)

[108] A. Jablonski, I.S. Tilinin et C.J. Powell, *Phys. Rev. B*, **54**, 10927, (1996)

[109] J. Pillon, D. Roptin et M. Cailler, *Surf. Sci.*, **59**, 741, (1976)

[110] D. Hasselkamp et A. Scharmann, *Surf. Sci.*, **119**, L388, (1982)

[111] D. Hasselkamp, *Comm. At. Mol. Phys.*, **21**, 241, (1988)

[112] S.M. Rizau, R. Baragiola et R.C. Monreal, *Phys. Rev. B*, **59**, 15506, (1999)

[113] M. Herteux *et al.*, W. Hink, J.P Biersack et E. Scherck, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, **48**, 621, (1990)

[114] A. Koyama *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, **75**, 86, (1993)

[115] A. Bonanno *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, **71**, 161, (1992)

[116] J.D. Levine et P. Mark., *Phys. Rev.*, **144**, 751, (1966)

[117] Y. Wang, P. Nordlander et N.H. Tolk, *J. Chem. Phys.*, **89**, 4163, (1988)

Etude expérimentale de l'interaction rasante d'atomes et d'ions sur des surfaces isolantes

Ce manuscrit rapporte différentes études expérimentales de collisions sous incidence rasante rasantes (<3 deg.) d'atomes et d'ions de H^+, Ne^+, Ne^0 , Na^+ ... à des énergies voisines du keV avec une surface mono-cristalline d'isolant ionique, le fluorure de lithium LiF(100). Le faisceau incident est pulsé et les particules diffusées sont recueillies sur un détecteur sensible en position procurant les sections efficaces différentielles tandis que temps de vol détermine la perte d'énergie. L'analyse de l'état de charge se fait par un déflecteur électrostatique. Les électrons secondaires sont détectés en coïncidence permettant une mesure de leur temps de vol et donc de leur énergie. On mesure également le rendements d'émission électronique et la distribution angulaire. La structure électronique de ce type de cible, caractérisée par la présence d'une large bande interdite, affecte profondément les mécanismes d'échange de charge, d'excitation électronique et d'émission électronique. Ces études mettent en évidence la création de d'états excités de la cible "excitons de surface" qui contribuent fortement au pouvoir d'arrêt. La neutralisation Auger des ions He^+ et Ne^+ est accompagnée de la population d'excitons délocalisés sur deux lacunes électroniques : des "trions". L'énergie de liaison de ces états est directement déterminée à partir des bilans d'énergie. Deux mécanismes de perte d'énergie nucléaire sont également mesurés. Ces processus impliquent un transfert de moment soit vers un seul atome de la cible lors de collisions rapprochées (collisions binaires) soit, si le projectile est chargé, vers les modes collectifs de phonons optiques par l'intermédiaire du champ coulombien du projectile. L'effet observé de la température sur le profil de diffusion, la contribution des défauts topologiques de la surface au profil de perte d'énergie et a l'effet ricochet sont analysés par des simulations de trajectoire classique.

Mots clés : interaction ion surface, phonons optiques, ricochet, perte d'énergie, excitons, trion, neutralisation Auger, isolant ionique, diffusion élastique.

Experimental studies of ions and atoms interaction with insulating surface

Grazing collisions (<3 deg.) of keV ions and atoms : H^+, Ne^+, Ne^0 , Na^+ on LiF (001) single crystal, an ionic insulator, are investigated by a time of flight technique. The incident beam is chopped and the scattered particles are collected on a position sensitive detector providing differential cross section while the time of flight gives the energy loss. Deflection plates allow the charge state analysis. Secondary electrons are detected in coincidence allowing direct measurements of electron emission yield, angular and energetic distribution through time of flight measurements. The target electronic structure characterized by a large band gap, governs the collisional processes : charge exchange, electronic excitations and electron emission. In particular, these studies show that the population of local target excitations "surface excitons" is the major contribution to the kinetic energy transfer (stopping power). Auger neutralization of Ne^+ and He^+ ions reveals the population of quasi-molecular excitons, an exciton bound on two holes. Referenced in the literature as "trion". A direct energy balance determines the binding energy associated with these excited states of the surface. Besides these electronic energy loss processes, two nuclear energy loss mechanisms are characterized. These processes imply momentum transfer to individual target atoms during close binary collisions or, if the projectile is charged, to collective mode of optical phonons induced by the projectile coulomb field. The effect of the temperature on the scattering profile, the contribution of topological surface defects to the energy loss profile and to skipping motion on the surface are analyzed in view of classical trajectory simulations.

Key words : ion surface interaction, optical phonons, skipping motion, energy loss, surface excitons, trion, Auger neutralization, ionic insulator, elastic scattering.