



HAL
open science

Etude de la pulvérisation du dioxyde d'uranium induite par des ions lourds multichargés de basse et très basse énergie cinétique; effet de la charge du projectile

Fabien Haranger

► **To cite this version:**

Fabien Haranger. Etude de la pulvérisation du dioxyde d'uranium induite par des ions lourds multichargés de basse et très basse énergie cinétique; effet de la charge du projectile. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université de Caen, 2003. Français. NNT: . tel-00006150

HAL Id: tel-00006150

<https://theses.hal.science/tel-00006150>

Submitted on 27 May 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT

présentée à l'UFR de Sciences, en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE de CAEN

Spécialité milieux denses et matériaux

(Arrêté ministériel du 25 Avril 2002)

par

Fabien HARANGER

Etude de la pulvérisation du dioxyde d'uranium induite par des ions lourds multichargés de basse et très basse énergie cinétique ; effet de la charge du projectile.

Soutenue le 19 Décembre 2003

Composition du jury :

M ^{me} B. Ban-d'Etat	Chargée de Recherche au CNRS, CIRIL, Caen	<i>Directrice de thèse</i>
M ^f G. Lozes	Ingénieur au CEA, Saclay	<i>Examineur</i>
M ^f G. Petite	Ingénieur au CEA, LSI, Palaiseau	<i>Rapporteur</i>
M ^f B. Tamain	Professeur de l'université de Caen, LPC, Caen	<i>Président du jury</i>
M ^f L. Thomé	Directeur de Recherche au CNRS, CSNSM, Orsay	<i>Rapporteur</i>
M ^{me} D. Vernhet	Directeur de Recherche au CNRS, GPS, Paris	<i>Examinatrice</i>

*A mes parents,
à Caroline*

Remerciements

Je remercie Jean-Pierre Grandin et Serge Bouffard, directeurs successifs du CIRIL, pour m'avoir permis de réaliser ma thèse au sein du laboratoire et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail au cours de ces trois ans et quelques mois.

Je remercie tout particulièrement Brigitte Ban d'Etat, pour sa disponibilité de tous les instants, la confiance qu'elle m'a très rapidement accordée et la justesse avec laquelle elle a su orienter et encadrer ce travail. Qu'elle trouve dans ces quelques lignes l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie Guillaume Petite et Lionel Thomé pour m'avoir fait l'honneur de rédiger un rapport sur mon travail de thèse, bien que le délai leur ayant été demandé fut particulièrement court. Je remercie Dominique Vernhet et Georges Lozes pour leur participation à mon jury de thèse, ainsi que Bernard Tamain qui a accepté de le présider.

Un grand merci à Henning Lebius qui, dès son arrivée au laboratoire, s'est immédiatement intéressé et impliqué sur le sujet, notamment lors des expériences réalisées à Grenoble et à Berlin. Merci également à Hermann Rothard pour sa disponibilité et sa générosité, qui ont été très précieuses pour ce travail. Nos nombreuses conversations m'ont souvent apporté un regard différent et enrichissant. Merci à Philippe Boduch pour sa bonne humeur contagieuse et pour sa participation, souvent nocturne, aux expériences à Caen.

Je remercie Frédérico Garrido pour la préparation très délicate et la qualité (et quantité) des pastilles d'UO₂ qu'il nous a procurées.

Merci également à Jean Marc Ramillon et Daniel Lelièvre, pour leur compétence et leur diligence. Leur capacité d'interprétation, pour le monde réel, de mes schémas (c'est un bien grand mot!) et de mes demandes a permis à ce travail de ... pouvoir exister!

Merci à Laurent Maunoury et Jean Yves Paquet pour les heures consacrées aux réglages de la source et de la ligne LIMBE et pour leur patience envers des expérimentateurs exigeants (vous pourrez remplacer ce dernier mot à votre convenance...). Je remercie Catherine Clerc, Odile Kaïtasov et Sébastien Gautrot pour leur aide et leur sympathie durant les analyses RBS et les expériences sur ARAMIS. Merci à Sandrine Schlutig pour le temps qu'elle nous a accordé à l'ESRF sur une expérience qui s'est avérée trop difficile pour pouvoir obtenir des résultats, mais au cours de laquelle j'ai beaucoup appris.

Merci à Nikolaus Stolterfoht pour nous avoir permis de réaliser nos expériences au HMI ainsi qu'à Rolf Hellhammer et Zoran Pešić qui nous ont remarquablement assisté durant cette période d'expériences à Berlin. Merci également à Wolfgang Bohne et Jörg Röhrich qui ont réalisé les analyses Hi RBS et beaucoup contribué à leur dépouillement. La collaboration avec ces collègues de Berlin fut très fructueuse, qu'ils en soient ici remerciés.

Enfin, *last but not least*, merci à tous ceux du CIRIL et d'ailleurs, avec qui, pour la plupart, j'ai pu partager plus que de simples relations de travail durant la thèse, ils se reconnaîtront (si vous avez un doute, appelez moi, on en discutera). Une dédicace toute particulière pour Charles et Olivier : merci les gars!

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	9
1. INTERACTION ION MATIERE	13
1.1 Interactions particules chargées matière	13
1.1.1 Collisions élastiques.....	13
1.1.2 Diffusion dans un champ coulombien.....	14
1.1.3 Collisions inélastiques	16
1.1.4 Processus inélastiques élémentaires.....	16
1.2 Pouvoir d'arrêt d'un ion dans la matière	19
1.2.1 Interaction ion-noyau écranté ; pouvoir d'arrêt « nucléaire »	19
1.2.2 Interaction ion-électron ; pouvoir d'arrêt « électronique »	20
1.2.3 Pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie cinétique du projectile	22
1.3 Evolution de la charge de l'ion	24
1.3.1 Domaine des grandes vitesses.....	24
1.3.2 Domaine des basses vitesses	25
1.3.3 Charge et énergie potentielle.....	29
1.4 Excitation du solide.....	31
1.4.1 Domaine des basses énergies cinétiques ; déplacements atomiques	31
1.4.2 Domaine des hautes énergies cinétiques ; excitation électronique intense	33
1.4.3 Ions lents multichargés ; collisions nucléaires et excitation électronique	34
2. PULVERISATION PAR IMPACT D'ION ; ETAT DES CONNAISSANCES	39
2.1 Pulvérisation induite par ralentissement nucléaire	39
2.1.1 Régime de collisions simples.....	39
2.1.2 Régime de cascade linéaire	42
2.1.3 Régime de cascade non linéaire ; régime de pointe	46
2.1.4 Simulations numériques de la pulvérisation.....	47

2.2	Pulvérisation induite par ralentissement électronique	51
2.2.1	Influence de la nature du matériau	51
2.2.2	Approche thermodynamique ; pointe thermique.....	51
2.2.3	Approche hydrodynamique ; onde de choc et impulsion de pression	52
2.2.4	Pulvérisation d'UO ₂ dans le régime du ralentissement électronique ; résultats expérimentaux.....	53
2.3	Pulvérisation induite par des ions lents multichargés ; effet de la charge du projectile.....	56
2.3.1	Pulvérisation et influence de la charge du projectile ; résultats expérimentaux.....	56
2.3.2	Modèles proposés ; explosion coulombienne et désorption par migration de défauts	64
2.4	En résumé.....	68
3.	DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET TECHNIQUES D'ANALYSE.....	69
3.1	Dispositifs d'irradiation et faisceaux utilisés.....	72
3.1.1	Ligne LIMBE du GANIL	72
3.1.2	Accélérateur IRMA du CSNSM	76
3.1.3	Ligne très basse énergie du Hahn-Meitner-Institut	77
3.1.4	Dispositif de décélération des ions utilisé au HMI.....	79
3.1.5	Mesure des courants et détermination des fluences	86
3.1.5.1	Mesure différentielle du courant d'ions.....	86
3.1.5.2	Balayage du faisceau	88
3.1.5.3	Mesure de l'intensité électrique sur la cible	92
3.2	Les cibles.....	93
3.2.1	Structure cristallographique et propriétés physiques de UO ₂	93
3.2.2	Méthode de préparation des cibles	96
3.2.3	Topologie de la surface des cibles	97
3.2.4	Stoechiométrie des échantillons.....	99
3.3	Analyse des collecteurs.....	102
3.3.1	Nature des collecteurs et probabilité d'adhésion.....	102
3.3.2	Analyse des collecteurs par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford	104
3.3.2.1	Principe de l'analyse par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford.....	104
3.3.2.2	Utilisation de la RBS pour l'analyse de la surface des collecteurs.....	106

4. PRESENTATION ET ANALYSE DES RESULTATS	115
4.1 Expériences à 81 keV sous incidence normale.....	115
4.1.1 Premiers résultats	115
4.1.2 Distributions angulaires en fonction de l'état de charge du projectile	122
4.1.3 Rendements de pulvérisation en fonction de l'état de charge du projectile.	125
4.1.4 Emission d'électrons secondaires lors de la pulvérisation	128
4.2 Expériences à 81 keV sous incidence oblique	130
4.2.1 Distributions angulaires de pulvérisation dans le plan d'incidence	130
4.2.1.1 Emission d'atomes U pulvérisés vers l'avant du faisceau	131
4.2.1.2 Contribution en puissance du cosinus de l'angle d'émission	135
4.2.2 Distributions angulaires de pulvérisation dans le plan perpendiculaire au plan d'incidence.	137
4.2.3 Estimation des rendements de pulvérisation	139
4.2.4 Rendements électroniques.....	140
4.3 Expériences à 8 keV sous incidence normale.....	141
4.3.1 Distributions angulaires et rendements de pulvérisation.....	141
4.3.2 Rendements électroniques.....	144
4.4 Evolution des distributions angulaires et des rendements de pulvérisation en fonction de l'énergie cinétique du projectile.	145
4.4.1 Distributions angulaires de pulvérisation en fonction de l'énergie cinétique d'un ion Xe^{10+}	145
4.4.2 Rendements de pulvérisation en fonction de l'énergie cinétique d'un ion Xe^{10+}	148
4.5 Discussion des résultats	150
4.5.1 Evolution des rendements de pulvérisation en fonction de l'énergie cinétique.	150
4.5.2 Evolution des rendements de pulvérisation en fonction de la charge des ions.....	151
4.5.3 Comparaison aux résultats antérieurs.....	153
4.5.4 Quelques pistes et scénarii envisageables	154
4.5.5.1 Section efficace de collision et charge initiale de l'ion	155
4.5.5.2 Ionisation de la surface et énergie de liaison	158

CONCLUSION	159
ANNEXE I – PROGRAMME TRIM.....	161
ANNEXE II – DYNAMIQUE DE LA NEUTRALISATION AU DESSUS DE LA SURFACE: MODELE CLASSICAL OVER-THE-BARRIER (COB OU CBM).....	163
ANNEXE III - CASCADES LINEAIRES DE COLLISIONS : EQUATION DE TRANSPORT DE BOLTZMANN.....	169
ANNEXE IV - EFFET DE LA RUGOSITE DE SURFACE SUR LES DISTRIBUTIONS ANGULAIRES DE PULVERISATION.....	173
ANNEXE V – CORRECTION DES ANALYSES HI RBS EN FONCTION DU TAUX DE DESORPTION.....	177
BIBLIOGRAPHIE	181
Chapitre 1	181
Chapitre 2	183
Chapitre 3	187
Chapitre 4	188
Références Internet.....	188

TABLE DES FIGURES

Figure 1-1 Paramètres permettant de décrire une collision binaire élastique.....	13
Figure 1-2 Représentation équivalente de la collision dans le référentiel du centre de masse. Section efficace de diffusion.....	15
Figure 1-3 Collision proton sur hydrogène. Sections efficaces des trois processus inélastiques en fonction de la vitesse du projectile [Vernhet 1996].	18
Figure 1-4 Pouvoir d'arrêt du dioxyde d'uranium (UO_2) pour des ions Xe en fonction de l'énergie cinétique. .	23
Figure 1-5 Représentation schématique de l'évolution du projectile lors de l'interaction ion lent multichargé surface	26
Figure 1-6 Représentation schématique de la capture d'électron dans le modèle COB. a) capture par transition résonnante entre un état occupé d'un isolant et d'un métal vers un état disponible de l'ion, par franchissement du col de potentiel. BV :Bande de Valence, BI :Bande Interdite, BC :Bande de Conduction, W_{ϕ} : travail d'extraction, E_F : Energie de Fermi. b) évolution du potentiel électronique lors de l'approche de l'ion ; la hauteur du col diminue à mesure que la distance ion surface diminue.	27
Figure 1-7 Occupation des couches n à différentes distances de la surface ; calcul pour $N6^+$ sur l'or à trois différentes vitesses (colonnes de gauche à droite) : $v_{\perp} = 1.10^{-3}, 5.10^{-3}, 9.10^{-3}$ u.a.. Calcul COB classique [Burgdörfer 1991].	28
Figure 1-8 Potentiels d'ionisation et énergie potentielle de l'ion Xe^{q+} en fonction de son état de charge	30
Figure 1-9 Calcul SRIM. Cascades de collision dans UO_2 provoquées par un ion Xe de 81 keV. Projection des trajectoires sur le plan xy, ion incident selon x (Energies de déplacement : U 40 eV ; O 20 eV).	32
Figure 1-10 Calcul SRIM, ions Xe de 81 keV dans UO_2 . A gauche, profil d'implantation. A droite, nombre moyen de déplacements atomiques et dépôt d'énergie par ion incident, en fonction de la profondeur. Résultats obtenu pour 30000 ions incidents (Energies de déplacement : U 40 eV ; O 20 eV).	32
Figure 1-11 Calcul de type Monte Carlo des cascades d'électrons induites par un ion Xe de 7.6 MeV/A dans UO_2 . A gauche, distribution spatiale des processus d'ionisation dans un plan perpendiculaire à la trajectoire de l'ion. A droite, densité d'énergie déposée en fonction de la distance radiale à la trajectoire de l'ion. (effet Auger non pris en compte)	33
Figure 1-12 Collision Xe 81 keV sur U. Comparaison des sections efficaces différentielles dans le cas d'un potentiel de sphères dures et dans le cas d'un potentiel Coulombien pur (référentiel du laboratoire). A gauche, sections efficaces de transfert d'énergie T. A droite, sections efficaces de diffusion en angle.	35
Figure 1-13 Méthode des images. L'interaction d'un point chargé avec une surface à un potentiel nul et le problème équivalent.	36
Figure 2-1 Pulvérisation dans le régime de collisions simples. Distinction de quatre processus de pulvérisation. PKA : Primary Knock-on Atom ; SKA : Secondary Knock-on Atom. Ion in: Le projectile entre dans le solide; Ion out: Le projectile est diffusé à l'arrière vers la surface.	40
Figure 2-2 Calcul de type Monte Carlo, irradiation de Ni (amorphe) par H, en incidence normale. En haut, rendement de pulvérisation total en fonction de l'énergie cinétique initiale du projectile. En bas, contributions relatives des quatre processus de pulvérisation proposés par Eckstein [Biersack 1984]	41
Figure 2-3 Pulvérisation dans le régime de cascade linéaire. La pulvérisation d'atome a lieu lorsqu'une cascade de collision intercepte la surface.	43
Figure 2-4 Pulvérisation dans le régime de cascade linéaire. Volume de pointe.....	46
Figure 2-5 Xe sur UO_2 à 1.5 keV et 81keV. Distributions angulaires de pulvérisation d'atomes U, calculées d'après le code SRIM 2003 et en considérant une barrière de surface plane ($E_s = 2.68$ eV, énergies de déplacement, U : 40 eV ; O : 20 eV). Les droites correspondent à une distribution angulaire en $\cos\theta$, pour les mêmes rendements de pulvérisation.....	49
Figure 2-6 A gauche, distributions angulaires de pulvérisation de O et U calculées pour un projectile Xe de 81 keV. A droite, évolution des rendements de pulvérisation de O et U en fonction de l'énergie du projectile Xe.....	49

Figure 2-7 Distributions angulaires des atomes d'uranium pulvérisés lors de l'irradiation d'une cible d' UO_2 par des ions $^{238}U^{35+}$ de 3,4 MeV/A, $^{208}Pb^{53+}$ de 4,5 MeV/A, $^{129}Xe^{44+}$ de 7,6 MeV/A, $^{116}Sn^{36+}$ de 4,6 MeV/A, $^{78}Kr^{32+}$ de 10,8 MeV/A et $^{40}Ar^{17+}$ de 11,3 MeV/A, sous incidence normale [Schlutig 2001].	54
Figure 2-8 Distribution angulaires des atomes d'uranium pulvérisés lors de l'irradiation d'une cible d' UO_2 par des ions $^{208}Pb^{53+}$ de 4.49 MeV/A et des ions $^{129}Xe^{44+}$ de 7.6 MeV/A., sous incidence oblique à 60° par rapport à la normale à la surface [Schlutig 2001].	55
Figure 2-9 Rendements de pulvérisation d'atomes d'uranium en fonction du pouvoir d'arrêt, obtenus par intégration des courbes de tendance des distributions angulaires d'émission issue d'un modèle de flux gazeux supersonique [Schlutig 2001].	56
Figure 2-10 Distributions angulaires de pulvérisation de CsI pour différents états de charge de l'ion Ar^{q+} . Energie cinétique égale à 48, 48, 60 keV respectivement pour $q=4+$, $q=8+$ et $q=11+$ [Tombrello 1990].	57
Figure 2-11 Rendements totaux de pulvérisation, normalisés pour chaque cible par rapport au rendement correspondant à l'ion Ar^{4+} [Tombrello 1990].	58
Figure 2-12 Rendements de pulvérisation de LiF irradié par des ions Ar^{q+} ($1 < q < 9$) d'énergie cinétique comprise entre 10 eV et 1000 eV [Niedhart 1995].	59
Figure 2-13 Rendement de pulvérisation de SiO_2 , irradié par des ions Ar^{q+} ($1 < q < 9$) et Xe^{q+} ($15 < q < 25$) d'énergie cinétique comprise entre 100 et 1000 eV [Sporn 1997].	60
Figure 2-14 Rendement de pulvérisation de Al_2O_3 , et de MgO_x , irradiés par des ions Xe^{q+} ($1 < q < 28$) d'énergie cinétique comprise entre 100 et 1500 eV [Hayderer 2001].	61
Figure 2-15 Spectre TOF-SIMS des ions secondaires résultant de l'interaction d'un ion Au^{69+} avec une surface de d'oxyde d'uranium à une énergie cinétique de 220.8 keV [Schenkel 1998].	62
Figure 2-16 Rendements totaux de pulvérisation d'atomes d'uranium (carrés vides) en fonction de l'état de charge du projectile ($v = 0,3 v_{Bohr}$). Rendement d'agrégats $(UO_x)_n^+$ ($n = 1,2,3$) en fonction de l'état de charge du projectile ($v = 0,2 v_{Bohr}$), mesurés pour Xe^{17-52+} (triangles vides) et Au^{36-69+} (triangles pleins) [Schenkel 1998].	63
Figure 2-17 Représentation schématique de la pulvérisation potentielle par explosion Coulombienne.	65
Figure 2-18 Représentation schématique de la pulvérisation potentielle par migration de défauts, dans le cas de LiF.	66
Figure 3-1 Schéma du dispositif de collection des particules pulvérisées utilisé lors de nos expériences.	69
Figure 3-2 Vues du dispositif expérimental.	71
Figure 3-3 Ligne d'Ions Multichargés de Basse Energie (LIMBE) du Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL).	73
Figure 3-4 Spectres en m/q après le dipôle d'analyse, pour deux réglages de source et de tension d'extraction différents. En haut, optimisation de la production d'ions de faible d'état de charge ($U_{ext} = 9$ kV), en bas, d'état de charge élevé ($U_{ext} = 3$ kV).	75
Figure 3-5 Source de type Bernas-Nier utilisée sur l'accélérateur ARAMIS du CSNSM. Principe de fonctionnement.	76
Figure 3-6 Accélérateur IRMA du CSNSM.	77
Figure 3-7 Ligne très basse énergie du Hahn-Meitner-Institut.	78
Figure 3-8 Spectres en m/q après le dipôle d'analyse sur la ligne très basse énergie du HMI, pour trois réglages de source différents et une tension d'extraction identique (~ 10 kV). En gris, spectre sans injection de gaz Xe dans la source. En noir, spectres relatifs à l'optimisation des réglages source pour la production d'ions peu, moyennement et très chargés.	79
Figure 3-9 Schéma du principe de fonctionnement de la ligne très basse énergie du HMI. Exemple de configuration des potentiels de polarisation.	80
Figure 3-10 Vue en coupe du système de lentilles de décélération couplé à la chambre d'expérience, lors des expériences au HMI. 1 et 2 ; première et deuxième lentilles du système.	81
Figure 3-11 Représentation équivalente du dispositif de la figure 3-6 utilisée pour la simulation de la décélération des ions lors des expériences au HMI et résultat d'un calcul effectué à l'aide du logiciel SIMION. Un faisceau parallèle d'ion Xe^{10+} d'énergie 110 keV est décéléré jusqu'à une énergie de 10 keV et focalisé sur la cible.	82
Figure 3-12 Représentation graphique de la valeur de l'énergie potentielle électrostatique des ions dans le plan (xz) comprenant l'axe optique du dispositif (Energie définie nulle en $x=0$).	82
Figure 3-13 Schéma du montage de mesure de la dispersion en énergie du faisceau d'ions.	84

Figure 3-14 Résultats de la mesure de la dispersion en énergie d'un faisceau d'ions Xe^{25+} d'énergie nominale 99,75 eV/q.....	86
Figure 3-15 Schéma du principe de la mesure différentielle de courant.....	87
Figure 3-16 Intégration du profil d'intensité du faisceau en chaque point d'une surface par translation rectiligne uniforme.	88
Figure 3-17 Vues en coupe du dispositif de balayage réalisé au laboratoire	89
Figure 3-18 Vue en coupe transversale de deux simulations (SIMION) pour deux géométries différentes des électrodes de déviation.....	90
Figure 3-19 Test du dispositif de balayage du faisceau d'ions. a) et c) : wafer de SiO_2 sous irradiation avec et sans balayage du faisceau, vu par un CCD. b) et d) : Intensité lumineuse en fonction de la position.	91
Figure 3-20 Structure cristalline du dioxyde d'uranium. Atomes U aux cotes 0 et $\frac{1}{2}$, atomes O aux cotes $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$	94
Figure 3-21 Comparaison des spectres XPS de la bande de valence de UO_2 et ThO_2	95
Figure 3-22 Images obtenues par AFM de la surface d'une cible de poudre frittée d' UO_2 . a) Après polissage mécanique et avant recuit sous atmosphère contrôlée. b) Après recuit.	98
Figure 3-23 Mise en évidence des joints de grains par traitement de l'image en figure 3-22 b).	98
Figure 3-24 Représentation schématique de la diffraction selon la relation de Bragg.	99
Figure 3-25 Spectres de diffraction X de la surface des cibles d' UO_2	101
Figure 3-26 Spectres RBS de collecteurs en Al ultra pur, avec et sans dépôt d'U. En haut, collecteur pollué en surface par un élément lourd proche de U. En bas, collecteur sans pollution par un élément lourd.....	103
Figure 3-27 Schéma du principe de l'analyse en profondeur par RBS.....	105
Figure 3-28 Section efficace de diffusion Rutherford et facteur cinématique K pour une particule alpha de 1,2 MeV incidente sur des atomes Al et U.	107
Figure 3-29 Phénomène d'empilement.....	108
Figure 3-30 L'accélérateur Aramis et les lignes de faisceau	110
Figure 3-31 Schéma de la chambre d'analyse RBS.....	110
Figure 3-32 Illustration de la méthode d'analyse des spectres RBS	111
Figure 4-1 Géométrie utilisée pour la détermination des distributions angulaires de pulvérisation.	115
Figure 4-2 Distributions angulaires de pulvérisation de U depuis UO_2 mesurées auprès de la ligne d'ions lents multichargés LIMBE. Premiers résultats.	116
Figure 4-3 Distribution angulaire de pulvérisation de U depuis UO_2 obtenue pour des ions mono chargés Xe^{1+} auprès de l'implanteur Irma. Premiers résultats.....	117
Figure 4-4 Comparaison des résultats préliminaires obtenus pour les projectiles multichargés et mono chargés	119
Figure 4-5 Comparaison des résultats préliminaires obtenus pour les projectiles les plus chargés.	119
Figure 4-6 Effet de la polarisation de la cible sur la trajectoire d'ions U mono chargés d'énergie 1eV émis de façon isotrope depuis le centre de la cible.	121
Figure 4-7 Distributions angulaires de pulvérisation de U depuis UO_2 mesurées pour des projectiles Xe^{q+} ($q = 1, 10, 15$ et 25), d'énergie cinétique 81 keV en incidence normale par rapport à la surface.	123
Figure 4-8 Comparaison des distributions angulaires d'atomes U obtenues lors de la pulvérisation d'une surface d' UO_2 par des projectiles Xe^{q+} ($q=1, 10, 15, 25$) d'énergie cinétique 81 keV.	124
Figure 4-9 Rendements de pulvérisation d'atomes U depuis UO_2 induite par irradiation d'ions $Xe^{1, 10, 15, 25+}$ à une énergie cinétique de 81 keV, en fonction de la charge et de l'énergie potentielle initiales des projectiles.	127
Figure 4-10 Rendements électroniques mesurés simultanément lors des expériences de pulvérisation. Nombre d'électrons quittant définitivement la surface par ion incident en fonction de la charge initiale (gauche) et de l'énergie potentielle initiale du projectile (droite)	130
Figure 4-11 Géométrie de la mesure des distributions angulaires de pulvérisation sous incidence oblique. Un collecteur permet de mesurer l'émission d'atomes dans le plan d'incidence du faisceau d'ions. Un second dans le plan perpendiculaire au plan d'incidence.....	131
Figure 4-12 Distributions angulaires de pulvérisation de U depuis UO_2 mesurées pour des projectiles Xe^{q+} ($q = 1, 10, 15$ et 25), d'énergie cinétique 81 keV incidents selon un angle de $+60^\circ$ par rapport à la normale à la surface. Mesures dans le plan d'incidence des projectiles.....	132

Figure 4-13 Résultats de la soustraction d'une fonction puissance de cosinus ajustée sur les angles positifs des distributions angulaires mesurées, à l'ensemble des points de chaque distribution.	134
Figure 4-14 Xe 81 keV sur U. Section efficace de Rutherford en fonction des angles de diffusion (θ_1) et de recul (θ_2).....	134
Figure 4-15 Comparaison des distributions angulaires de pulvérisation d'atomes U depuis UO_2 mesurées dans le plan d'incidence d'ions projectiles Xe^{q+} ($q=1, 10, 15, 25$) de 81 keV arrivant sous un angle de 60° par rapport à la normale à la surface.....	136
Figure 4-16 Distributions angulaires d'atomes U pulvérisés depuis une surface d' UO_2 soumise à une irradiation d'ions Xe^{q+} ($q = 10, 15, 25$) parvenant selon un angle de 60° par rapport à la normale à la surface, mesurées dans le plan perpendiculaire au plan d'incidence.....	138
Figure 4-17 Valeurs des paramètres de la fonction $A.\cos(\theta+\theta_0)^n$ ajustée sur les différentes distributions angulaires mesurées dans le plan perpendiculaire au plan d'incidence.....	138
Figure 4-18 Estimation des rendements de pulvérisation d'atomes U depuis UO_2 , lors d'irradiations par des projectiles Xe^{q+} ($q = 1, 10, 15, 25$) de 81 keV, incidents sous un angle de 60° par rapport à la normale à la surface.....	140
Figure 4-19 Rendements électroniques mesurés lors des expériences de pulvérisation. Nombre d'électrons quittant définitivement la surface par ion incident en fonction de la charge initiale (gauche) et de l'énergie potentielle initiale du projectile (droite), dans les cas d'une irradiation sous incidence normale à la surface et dans les cas d'un angle d'incidence de 60° par rapport à la normale à la surface.....	141
Figure 4-20 Distribution angulaires de pulvérisation d'atomes U depuis UO_2 lors d'irradiations par des ions Xe^{q+} ($q = 10, 15, 25$) d'énergie cinétique 8 keV en incidence normale par rapport à la surface.....	143
Figure 4-21 Rendements de pulvérisation d'atomes U depuis UO_2 estimés à partir des distributions angulaires de pulvérisation mesurées lors de l'irradiation par des ions Xe^{q+} ($q=10, 15, 25$) d'énergie cinétique 8 keV sous incidence normale.....	144
Figure 4-22 Rendements électroniques mesurés lors de l'irradiation des surfaces d' UO_2 par des ions projectiles Xe^{q+} ($q = 10, 15, 25$) de 8 keV sous incidence normale.....	145
Figure 4-23 Distributions angulaires de pulvérisation d'atomes U depuis UO_2 en fonctions de l'énergie cinétique (de 1500 eV à 81 keV) de projectile Xe^{10+} incidents selon la normale à la surface.....	147
Figure 4-24 Rendements de pulvérisation d'atomes U émis depuis UO_2 lors d'irradiations par des ions Xe^{10+} de différentes énergies cinétiques, allant de 1,5 à 81 keV. Comparaison de l'évolution des rendements par rapport aux pouvoirs d'arrêts calculés à l'état de charge d'équilibre de l'ion Xe entrant dans UO_2 (SRIM).....	149
Figure 4-25 Rendements de pulvérisation en fonction de l'énergie des différents faisceaux utilisés lors des expériences sous incidence normale à la surface.....	151
Figure 4-26 Représentation des rendements de pulvérisation mesurés à différentes énergies cinétique en fonction de la charge initiale des projectiles et de l'énergie potentielle correspondante.....	152
Figure 4-27 Comparaison des rendements de pulvérisation mesurés aux rendements publiés par T. Schenkel et collaborateurs [Schenkel 19 98].....	153
Figure 4-28 Représentation schématique d'un scénario supposant une augmentation significative des sections efficaces de collision, au voisinage de la surface, avec l'état d'excitation du projectile. Les distances d_1 et d_2 représentent les distances parcourues par deux ions d'états de charge différents, avant atteindre un état d'équilibre.....	155
Figure 4-29 Distribution en perte d'énergie d'ions Au^{33+} et Au^{69+} (énergie initiale $(454,4 \pm 3)$ keV) après la traversée d'une même feuille de carbone d'épaisseur environ 10 nm [Schenkel 1997].....	156
Figure 4-30 Effet de la charge en fonction de l'angle d'incidence du projectile.....	157

Introduction

Une excitation électronique intense et très brève d'un matériau peut être réalisée à l'aide d'un faisceau d'ions lourds et rapides ($E > \text{MeV/A}$) tel que ceux produits par le Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL). L'étude d'une telle excitation et de ses conséquences sur les matériaux constitue, depuis plusieurs années, un des axes de recherche privilégié au Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions Lasers (CIRIL). Cette étude vise à une description tant des modifications structurales induites soit dans le cœur du matériau, soit en surface (traces latentes), que de l'émission d'électrons, atomes, molécules, agrégats, neutres ou chargés, au cours de l'irradiation.

Les faisceaux d'ions lents ($v < v_{Bohr} \sim 2,2 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$) et multichargés, fournis par la Ligne d'Ions Multichargés de Basse Energie (LIMBE), permettent d'accéder à un nouveau champ d'étude, où l'excitation électronique n'est plus induite par le ralentissement des ions dans le solide, mais lors de leur neutralisation au voisinage immédiat de la surface. Cette particularité, associée à la faible profondeur de pénétration des ions dans le solide aux énergies considérées, suscite un intérêt croissant, notamment dans le domaine de la micro-électronique, en ouvrant de nouvelles perspectives de structuration des surfaces à l'échelle nanométrique. Cependant, la nature et la contribution relative des processus élémentaires pouvant être impliqués lors de l'interaction avec la surface restent très difficiles à définir, tant d'un point de vue théorique qu'expérimental, en raison de la très courte durée de l'interaction et du nombre de particules (électrons, ions, atomes) mis en jeu.

L'évolution temporelle de la population électronique d'ions quasi-nus interagissant avec des surfaces métalliques, semi-conductrices ou isolantes, a fait l'objet de nombreuses études¹ et la formation d'atomes ou d'ions " creux " (couches externes pleines et couches internes vides), a pu être mise en évidence, cette observation constituant une étape majeure dans la description de l'interaction ion lent multichargé-surface. Ces expériences ont montré qu'aux faibles vitesses ($v < v_{Bohr}$), la neutralisation du projectile débute au dessus de la surface, à une distance dépendante de la nature du matériau et de l'ion considéré, par la capture d'électrons dans des couches externes et que la désexcitation du projectile se poursuit au cours de son trajet sous la surface.

L'étude du comportement du matériau, suite à la libération de *l'énergie potentielle* du projectile lors de sa désexcitation, est actuellement en plein essor. Les premières observations expérimentales d'une pulvérisation dite " potentielle ", par opposition à la pulvérisation induite par l'énergie cinétique des ions, ont été rapportées par Radzhabov *et al.*² (1976) et Morozov *et al.*³ (1979), qui ont mesuré une augmentation du nombre d'ions secondaires émis, depuis des surfaces d'halogénures d'alcalins, en fonction de la charge des ions incidents. Ceux-ci ont alors conclu qu'un processus *d'explosion coulombienne*, suivant l'ionisation de la surface par les ions projectiles, permettait d'expliquer leurs résultats. Une approche privilégiée aujourd'hui est celle de l'observation, par microscopie en champ proche, des traces latentes en surface après irradiation⁴. Les résultats obtenus par cette technique ne sont pas tous concordants ; certains résultats montrent une augmentation de la taille des défauts créés en surface avec la charge des ions incidents sur des isolants, alors que d'autres ne permettent aucune conclusion affirmative. Plus récemment, l'utilisation de microbalances à quartz, extrêmement sensibles, a permis d'observer un effet très important de la charge de projectiles très lents (qq. 10 eV à qq. keV) sur la perte de masse des cibles isolantes irradiées⁵. Suivant ces résultats, de nouveaux modèles sont proposés, impliquant la diffusion de défauts électroniques vers la surface préalablement à l'éjection des atomes, par analogie avec les processus de désorption induite par faisceau d'électrons (ESD) et par photons (PSD).

¹ Voir par exemple : J.P Briand, L. de Billy, P. Charles, S. Essabaa, P. Briand, R. Geller, J.P. Desclaux, S. Bliman et C. Ristori, Phys. Rev. Lett. 65, 159 (1990)

² S.S Radzhabov, R.R. Rakimov, P. Abdusalamov, Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Fiz. 40, 2543 (1976)

³ S.N. Morozov, D.D. Gurich, T.U. Arifov, Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Fiz. 43, 137 (1979)

⁴ Voir par exemple: E.S. Parilis Nucl. Instr. Meth. B 116, 478 (1996); I.C. Gebeshuber, S. Cernusca, F. Aumayr, HP. Winter, Nucl. Instr. Meth. B 205, 751 (2003)

⁵ T. Neidhart, F. Pichler, F. Aumayr, HP. Winter, M. Schmid, P. Varga, Phys. Rev. Lett. 74, 5280 (1995).

Le travail présenté ici, réalisé au CIRIL, montre pour la première fois, des mesures de distribution angulaire de pulvérisation induite par des ions de basse énergie cinétique (1,5 à 81 keV) pour différents états de charge et angles d'incidence des projectiles. L'étude de la pulvérisation du dioxyde d'uranium, UO_2 , dans le domaine de l'excitation électronique pure, à haute énergie cinétique, a fait l'objet d'une précédente thèse⁶ au laboratoire. Abordant pour la première fois au CIRIL l'étude de la pulvérisation à basse énergie, nous avons choisi le même matériau, UO_2 . Afin de séparer la contribution de l'énergie cinétique des projectiles de celle liée à leur charge, les expériences ont été réalisées avec les mêmes ions ($\text{Xe}^{10, 15, 25+}$) à des énergies cinétiques différentes. La méthode utilisée pour la mesure des distributions angulaires consiste à collecter les particules émises, depuis la surface irradiée, sur un support, la surface de ce dernier étant analysée lors d'une seconde étape.

Dans la première partie de ce mémoire, divisé en quatre chapitres, quelques rappels généraux sur l'interaction ion-matière sont proposés, afin d'introduire les notions de *pouvoir d'arrêt électronique et nucléaire*, qui permettent de caractériser le ralentissement d'un ion projectile dans un matériau donné. Ces paramètres sont souvent utilisés afin de quantifier l'excitation dans le matériau irradié, mais leur détermination ne tient pas compte, aujourd'hui, de l'effet de la charge initiale des ions incidents lorsque celle-ci est très différente de la charge moyenne d'équilibre dans le milieu. Elles représentent, néanmoins, une référence pour l'analyse de nos résultats. L'évolution de la charge du projectile en fonction de sa vitesse de déplacement dans le solide et lors de son approche de la surface est ensuite décrite, avant de s'intéresser à la réponse du matériau dans les différents régimes d'excitation.

L'objectif du second chapitre est de proposer une synthèse bibliographique des connaissances actuelles sur la pulvérisation par faisceau d'ions. Les modèles de pulvérisation induite par le transfert de la quantité de mouvement du projectile (*ralentissement nucléaire*) et par la dissipation de l'énergie cinétique du projectile sur les électrons de la cible (*ralentissement électronique*) sont présentés, ainsi que les résultats expérimentaux obtenus sur UO_2 dans ce dernier régime. Suit un tour d'horizon des résultats publiés dans le cas où une excitation électronique intense du matériau peut exister tandis que l'ion projectile transfère son énergie cinétique sur les atomes de la cible : la pulvérisation induite par des ions lents multichargés.

⁶ S. Schlutig, thèse de l'université de Caen, 2001

Le troisième chapitre présente l'ensemble des expériences réalisées à Caen auprès de la ligne LIMBE, à Berlin, au Hahn Meitner Institut (HMI) et à Orsay, grâce à l'accélérateur Irma du Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse (CSNSM). En vue de la réalisation de ces dernières, différents dispositifs ont été développés au laboratoire. Un dispositif de balayage du faisceau a été conçu pour la ligne LIMBE. Grâce à celui-ci, les mesures des courants d'ions incidents ont pu être effectuées avec une bonne précision permettant, ainsi, de déterminer les valeurs absolues des rendements différentiels de pulvérisation. D'autre part, une lentille de décélération conçue et réalisée au CIRIL a permis les mesures à très basses énergies (1,5 à 8 keV) menées à Berlin. La préparation et la caractérisation de la surface des échantillons utilisés, par microscopie de force atomique (AFM) et diffraction X, sont également détaillées. La dernière partie de ce chapitre concerne l'analyse de la surface des collecteurs par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS), réalisée au CSNSM sur la ligne de caractérisation d'Aramis.

La présentation et l'analyse des résultats obtenus constituent le dernier chapitre. Dans un premier temps, l'effet de la charge des projectiles est mis en évidence par les distributions angulaires mesurées lors de l'irradiation des échantillons d' UO_2 par des ions xénon de 81 keV, incidents selon la normale à la surface. Les rendements totaux de pulvérisation sont alors déduits de ces distributions différentielles et une estimation des rendements d'électrons secondaires complète ces informations. Ensuite, l'influence de l'angle d'incidence des projectiles sur l'expression de l'effet de leur charge est examinée, à partir des mesures effectuées avec les mêmes faisceaux, mais pour un angle d'incidence oblique (60°). Les résultats obtenus à très basse énergie (de 1,5 à 8 keV), lors de la série d'expériences menées à Berlin, sont présentés, permettant d'observer l'évolution de l'effet de la charge du projectile en fonction de son énergie cinétique. De plus, l'analyse de l'évolution de la forme des distributions angulaires et des rendements de pulvérisation entre 1,5 keV et 81 keV, pour un projectile d'état de charge donné, est présentée. Enfin, les résultats sont synthétisés et comparés à ceux de la littérature avant de proposer quelques nouvelles pistes de réflexion sur le rôle pouvant être joué par la charge initiale des ions projectiles dans le processus de pulvérisation.

1. Interaction ion matière

Cette première partie concerne l'étude des transferts d'énergie entre un ion en mouvement et les constituants, noyaux atomiques et électrons, d'un solide. Des rappels généraux sur les collisions binaires permettront d'introduire les notions de *pouvoir d'arrêt nucléaire* et *pouvoir d'arrêt électronique* de la matière sur un ion projectile. L'évolution de la population électronique de l'ion sera ensuite présentée, lors de son parcours dans le solide ainsi qu'à l'approche de la surface dans le cas de projectiles lents, ce dernier point concernant directement ce travail. Enfin, la réponse du solide, suite au passage d'un ion, sera abordée par la description des processus de mise en mouvement des atomes et d'excitation électronique.

1.1 Interactions particules chargées matière

1.1.1 Collisions élastiques

Les hypothèses de base du calcul des collisions élastiques sont : l'énergie cinétique du système de particules impliquées dans une collision est conservée, l'énergie interne individuelle de chaque particule est inchangée. Ceci implique que dans le cas de l'interaction d'une particule avec un atome, la population électronique de l'atome cible n'est pas modifiée lors d'une collision élastique. Les collisions ion-atome à faible énergie cinétique (keV) sont souvent traitées comme des collisions élastiques en première approximation.

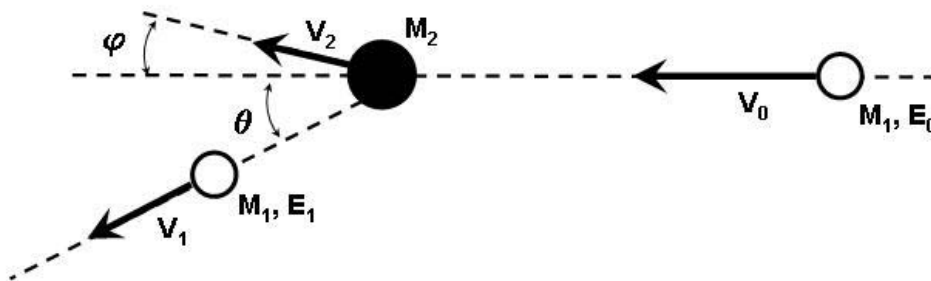


Figure 1-1 Paramètres permettant de décrire une collision binaire élastique

A chaque direction de diffusion du projectile (θ) correspond un transfert d'énergie cinétique vers l'atome cible, celui ci peut être calculé en appliquant les règles de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie lors de la collision. Ce transfert d'énergie est généralement désigné comme le *facteur cinématique K*, lequel correspond au rapport entre l'énergie du projectile après la collision (E_1) et son énergie initiale (E_0). L'équation 1-1 donne son évolution en fonction de l'angle de diffusion.

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{M_1 \cos \theta \pm \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right]^2$$

$$T_{\max} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_0$$

Équation 1-1 Facteur cinématique K et transfert maximum d'énergie cinétique

Notons quelques cas particuliers de collisions élastiques binaires. Pour une collision à paramètre d'impact nul (collision frontale), le transfert d'énergie cinétique (T) est maximum (T_{\max}). Lorsque $M_1 < M_2$, une collision à paramètre d'impact nul entraîne une *rétrodiffusion* du projectile, le transfert d'énergie cinétique est maximum pour $M_1 = M_2$ et lorsque $M_1 \geq M_2$, le projectile ne peut être diffusé qu'à des angles $\theta \leq 90^\circ$ (diffusion vers l'avant). Finalement, si $M_1 \gg M_2$ alors $T_{\max} \rightarrow (4M_2/M_1)E_0$ et l'énergie transférée depuis le projectile vers la cible est alors très faible. Ce dernier cas correspond à celui d'une collision élastique entre un noyau atomique et un électron et justifie le traitement d'une collision ion atome à basse énergie comme une collision binaire élastique, puisque la quantité d'énergie transférée aux électrons de l'atome par le projectile est très faible.

1.1.2 Diffusion dans un champ coulombien

Pour décrire complètement une collision, il faut également connaître l'angle de diffusion du projectile en fonction des conditions initiales et du type d'interaction entre les partenaires: masse, charge, vitesse, paramètre d'impact et potentiel d'interaction. En se reportant à la figure 1-2 on voit que dans le référentiel du centre de masse, si une particule

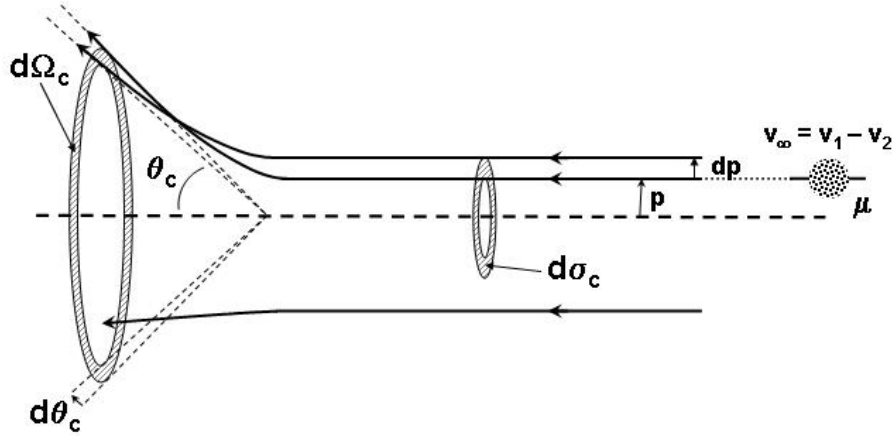


Figure 1-2 Représentation équivalente de la collision dans le référentiel du centre de masse. Section efficace de diffusion

virtuelle (masse réduite $\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$, énergie $E_{CM} = 1/2 \mu \|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2\|^2$) arrive à l'intérieur d'une couronne de rayon p (paramètre d'impact) et de largeur dp , celle-ci sera diffusée dans un angle solide élémentaire $d\Omega_c$, d'angle θ_c et d'ouverture $d\theta_c$. La surface de la couronne d'entrée $d\sigma_c$ est donnée en fonction du paramètre d'impact de la collision par $d\sigma_c = 2\pi p dp$. La surface de cette couronne d'entrée peut être vue comme une surface effective à travers laquelle toute particule virtuelle incidente sera diffusée à un angle compris entre θ_c et $\theta_c + d\theta_c$. On assimile cette surface $d\sigma_c$ à la *section efficace différentielle de collision*. Si les particules, impliquées dans la collision, interagissent à travers un champ coulombien, alors la section efficace différentielle de diffusion est donnée par la *formule de Rutherford* [Rutherford 1911] laquelle, exprimée dans le référentiel du centre de masse, s'écrit:

$$\frac{d\sigma_c}{d\Omega_c} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_{CM} \sin^2(\theta_c / 2)} \right]^2 \text{ (cgs)}$$

Équation 1-2 Section efficace différentielle de diffusion, formule de Rutherford

En opérant un changement de référentiel vers le référentiel du laboratoire et en supposant que la particule cible est au repos, on trouve alors [Darwin 1914] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left(\sqrt{1 - ((M_1 / M_2) \sin \theta)^2} + \cos \theta \right)^2}{\sqrt{1 - ((M_1 / M_2) \sin \theta)^2}} \text{ (cgs)}$$

Équation 1-3 Section efficace différentielle de diffusion exprimée dans le référentiel du laboratoire

On peut remarquer que lorsque $M_2 \gg M_1$, la section efficace s'exprime de façon identique dans les deux référentiels. En effet dans ce cas, le centre de masse des deux particules est quasi confondu avec la cible (M_2). On notera également le comportement en $1/E^2$ de la section efficace de diffusion : la probabilité d'être déviée d'un angle donné est d'autant plus faible que l'énergie de la particule est élevée.

La description des forces d'interaction par un potentiel coulombien lors de la collision d'un ion et d'un atome, donne de bons résultats sous certaines conditions. D'une part, la distance minimale d'approche (r_m) doit être grande comparée à la dimension d'un noyau atomique. D'autre part, cette même distance minimale d'approche doit être petite comparée au rayon de l'orbitale de l'électron le plus lié du système. Il a été montré précédemment que la distance minimale d'approche dépend de l'énergie totale de la collision (éq. 1-2). Le potentiel d'interaction utilisé, dans la description de la collision ion atome, devra donc être adapté en fonction du domaine d'énergie considéré.

1.1.3 Collisions inélastiques

Contrairement au cas des collisions élastiques, l'énergie cinétique total du système de particule n'est pas conservé lors d'une collision inélastique. Ainsi, l'énergie interne de chacun des participants de la collision peut être modifiée. Dans le cas d'une collision ion atome, chacun des deux partenaires peut voir sa population électronique modifiée, lors de la collision, les électrons vont ressentir simultanément le potentiel attractif des noyaux cibles et projectiles. Une partie de l'énergie cinétique perdue par le projectile peut ainsi être transférée aux électrons, les modifications de configuration électronique des deux partenaires dépendent des processus fondamentaux intervenant lors de la collision inélastique. On distinguera trois processus essentiels : la capture, l'excitation et l'ionisation.

1.1.4 Processus inélastiques élémentaires

Lors d'une collision inélastique ion atome, les configurations électroniques des deux participants peuvent être modifiées. La capture électronique par le projectile, l'excitation de l'atome cible et du projectile ainsi que l'ionisation de l'atome cible sont ici brièvement présentées.

i) La capture

La capture consiste au transfert d'un ou plusieurs électrons depuis un état lié de la cible vers un état lié du projectile. Si la capture crée un *trou* (électron manquant) dans une couche interne de la cible, alors celle-ci peut à nouveau être ionisée lors de la désexcitation par un processus auto-ionisant tel que l'effet Auger.

ii) L'excitation

Lors de la collision ion-atome, un électron de la cible peut être transféré vers un état moins lié. L'atome cible se trouve alors dans un état excité ; de même, le projectile peut être excité lors de la collision. Deux voies de désexcitation peuvent ensuite être suivies, la transition radiative ou la transition Auger. Si l'excitation concerne un électron de valence de la cible, seule une transition radiative est possible. Dans le cas d'un électron quittant une couche interne, l'importance relative des deux voies de désexcitation dépend de la couche atomique considérée et du numéro atomique de la cible [Krause 1979, Briand 1994]. Si la désexcitation s'effectue par transition Auger, la cible sera ionisée après l'excitation.

iii) L'ionisation

De même qu'une collision peut conduire à une excitation de la cible ou du projectile, il est également possible qu'un électron de la cible ou du projectile transite d'un état lié vers un état du continuum électronique. Si l'électron arraché vient d'une couche interne, alors l'atome cible ou l'ion projectile peut à nouveau être ionisé lors de la désexcitation, comme dans les cas de la capture et de l'excitation.

Ces trois processus primaires sont généralement concomitants lors d'une collision ion atome. La contribution relative de ces mécanismes dépend à la fois de la nature du projectile et de la cible ainsi que de la couche atomique considérée, mais également de la vitesse relative à laquelle la collision a lieu. On distinguera trois domaines de vitesse. A basse vitesse, la capture d'un électron par le projectile est le phénomène dominant. Aux vitesses intermédiaires, les trois processus coexistent avec des sections efficaces équivalentes. Enfin, l'excitation et l'ionisation prédominent et sont presque équiprobables aux grandes vitesses.

Les courbes de la figure 1-3 représentent les sections efficaces respectives des trois processus inélastiques, mesurées lors d'une expérience de collision proton sur hydrogène [Vernhet 1996]. On distingue nettement les domaines d'énergie mentionnés précédemment et on remarquera également que les trois processus sont quasi équiprobables lorsque la vitesse du projectile est proche de la vitesse de Bohr (vitesse de l'électron sur l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène).

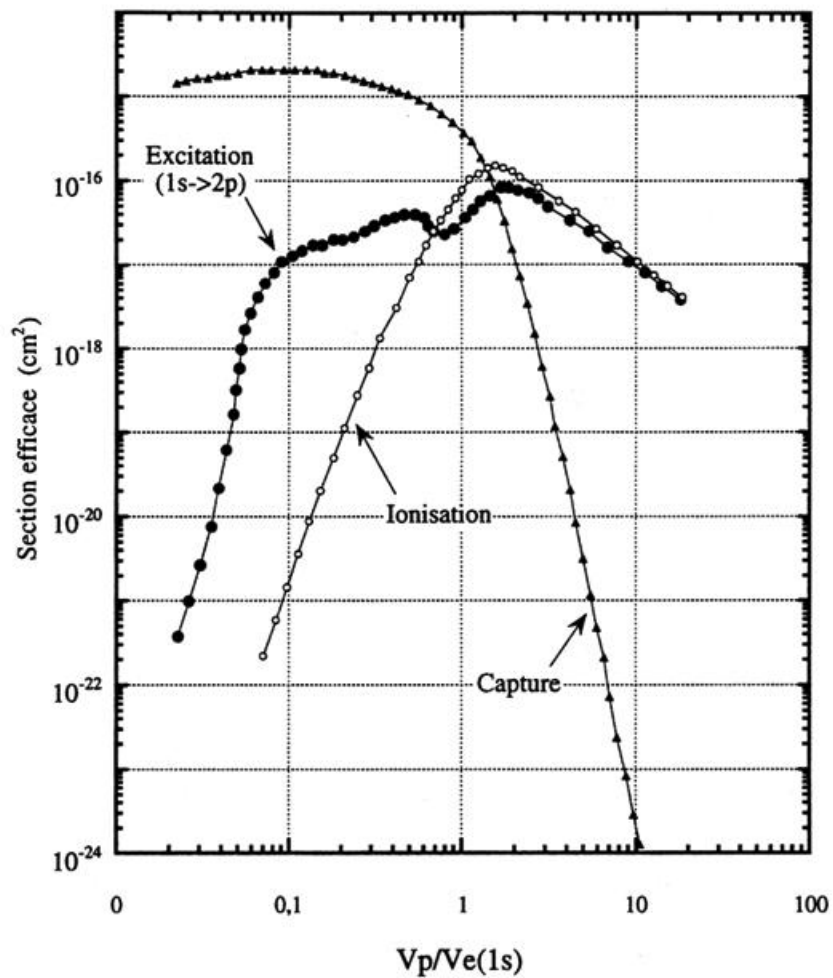


Figure 1-3 Collision proton sur hydrogène. Sections efficaces des trois processus inélastiques en fonction de la vitesse du projectile [Vernhet 1996].

1.2 Pouvoir d'arrêt d'un ion dans la matière

1.2.1 Interaction ion-noyau écranté ; pouvoir d'arrêt « nucléaire »

Dans le cas d'une collision élastique dans un champ de force coulombien, il a été montré dans la section précédente que le facteur cinématique K (éq. 1-1) permet de définir la perte d'énergie du projectile en fonction de son angle de diffusion. L'énergie T transférée à l'atome cible est alors donnée par : $T = E_0 - E_1 = E_0 (1 - K)$. Connaissant à la fois T et la section efficace de diffusion $d\sigma/d\Omega$ (éq. 1-4) pour chaque angle de diffusion, il est possible de déterminer la section efficace de collision correspondant au transfert d'énergie T .

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{\pi^2 Z_1^2 Z_2^2 e^4 M_1}{T^2 E_0 M_2} (cgs)$$

Équation 1-4 Section efficace de collision résultant en un transfert d'énergie T lors d'une collision élastique dans un potentiel coulombien

Dans un milieu contenant N particules diffusantes par unité de volume, l'énergie moyenne transmise par le projectile sur un parcours Δx est donnée par :

$$\bar{T} = N\Delta x \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} T \frac{d\sigma}{dT} dT$$

Avec $\overline{\Delta E} = -\bar{T}$ la perte moyenne d'énergie sur le parcours Δx , on peut définir la perte moyenne d'énergie par unité de longueur de parcours $\overline{\Delta E}/\Delta x = -\bar{T}/\Delta x$, soit le *pouvoir d'arrêt* usuellement écrit comme $-dE/dx$. Toujours dans le cadre de collisions élastiques intervenant dans un potentiel coulombien ($U(r) = Z_1 Z_2 / r$), le pouvoir d'arrêt est donné par :

$$-\frac{dE}{dx} = 2\pi N \frac{M_1}{M_2} \frac{Z_1^2 Z_2^2 e^4}{E_0} \ln\left(\frac{T_{\max}}{T_{\min}}\right) = 4\pi N \frac{Z_1^2 Z_2^2 e^4}{M_2 V_1^2} \ln\left(\frac{T_{\max}}{T_{\min}}\right) (cgs)$$

Équation 1-5 Pouvoir d'arrêt lors de collisions élastiques dans un potentiel coulombien

Dans cette expression, T_{max} correspond à la quantité maximale d'énergie transférable lors d'une collision (éq.1-1). T_{min} correspond à l'énergie minimale transférable qui ne peut être nulle car si tel est le cas, alors le pouvoir d'arrêt défini précédemment tend vers l'infini.

Le pouvoir d'arrêt, ainsi calculé, correspond à une description du ralentissement d'un projectile chargé dans un milieu où seules des collisions élastiques indépendantes avec des particules chargées dans un champ d'interaction coulombien peuvent avoir lieu. Dans le cas d'une interaction ion-atome, cette description ne tient pas compte des nuages électroniques de la cible et du projectile, qui écrantent les charges des noyaux atomiques, particulièrement aux grands paramètres d'impact. Afin de tenir compte de cette atténuation de la force de répulsion, un potentiel coulombien *écranté* peut être utilisé :

$$U(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \Phi\left(\frac{r}{a}\right) (cgs)$$

En utilisant un potentiel écranté de type *Thomas-Fermi*, Biersack [Biersack 1968] proposa une expression plus réaliste du pouvoir d'arrêt nucléaire.

$$-\frac{dE}{dx} = 4\pi N a_{TF} \frac{M_1}{M_1 + M_2} Z_1 Z_2 e^2 \frac{\ln(\varepsilon)}{2\varepsilon (1 - \varepsilon^{-1.49})} (cgs)$$

$$a_{TF} = \frac{0.4685}{(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{2/3}}$$

$$\varepsilon = \frac{M_2}{M_1 + M_2} \frac{E_0 a_{TF}}{Z_1 Z_2 e^2}$$

Équation 1-6 Pouvoir d'arrêt nucléaire pour un potentiel écranté de type *Thomas-Fermi*

Dans cette expression du pouvoir d'arrêt nucléaire, a_{TF} correspond au rayon d'écrantage en Å.

1.2.2 Interaction ion-électron ; pouvoir d'arrêt « électronique »

Le pouvoir d'arrêt *électronique* correspond au ralentissement de l'ion projectile par interaction avec les électrons de la cible. Pour des projectiles de grande vitesse ($V_1 \gg e^2/h$) et en première estimation, le ralentissement électronique résulte de collisions élastiques avec les électrons du solide dans l'approximation coulombienne. Ainsi, à grande vitesse l'expression du ralentissement électronique est donné d'après l'équation 1-6, en prenant comme cible les

électrons du solide (NZ_2 : densité volumique d'électrons, m_e : masse de l'électron). L'expression du ralentissement électronique, ainsi obtenue et établie par Bohr [Bohr 1915].

$$-\frac{dE}{dx} = 2\pi(NZ_2) \frac{M_1}{m_e} \frac{Z_1^2 e^4}{E_0} \ln\left(\frac{T_{\max}}{T_{\min}}\right) = 4\pi(NZ_2) \frac{Z_1^2 e^4}{m_e V_1^2} \ln\left(\frac{T_{\max}}{T_{\min}}\right) \text{ (cgs)}$$

Équation 1-7 Ralentissement électronique à haute vitesse dans l'approximation coulombienne

Une formulation plus complète de la perte d'énergie électronique tenant compte des effets relativistes, du potentiel d'ionisation, de l'effet de couche et de l'effet de densité, fut établie par Bethe et Bloch [Bloch 1933].

$$-\frac{dE}{dx} = 4\pi(NZ_2) \frac{Z_1^2 e^4}{m_e V_1^2} \left[\ln \frac{2m_e V_1^2}{I(1-\beta^2)} - \beta^2 - \sum_i \frac{c_i}{Z_2} - \delta \right] \text{ (cgs)}$$

Équation 1-8 Formule de Bethe et Bloch pour le ralentissement électronique à haute vitesse

Où:

I: potentiel d'ionisation moyen

$\beta = V_1/c$

$\sum_i c_i/Z_2$: correction de l'effet de couche électronique

δ : Correction de l'effet de densité (solide)

L'estimation du pouvoir d'arrêt électronique à plus faible vitesse ($V_1 \leq e^2/\hbar = v_{Bohr}$) doit tenir compte du fait que la majorité des électrons du solide ont une vitesse orbitale plus grande que celle de l'ion incident. Or, si la durée de collision devient très grande comparée à la période de révolution de l'électron autour de l'atome, l'électron ne peut plus être considéré comme libre.

Lors de l'interaction, les niveaux électroniques sont modifiés et le système projectile cible s'apparente à une *quasi-molécule*. A l'extrême, le champ électrique du projectile influencera adiabatiquement l'électron dans son mouvement, et le bilan net de transfert d'énergie sera nul. Ainsi dans ce domaine d'énergie, Lindhard et Scharff [Lindhard 1961] ont donné une expression du pouvoir d'arrêt électronique proportionnel à la vitesse V_1 de l'ion dans le solide:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{N8\pi e^2 a_0 Z_1^{7/6} Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}} \frac{V_1}{V_{Bohr}}$$

Équation 1-9 Formule de Lindhard et Scharff pour le ralentissement électronique à basse vitesse

Avec:

$a_0 = \hbar^2 / me^2$ ($5,29 \cdot 10^{-11} \text{m}$); le rayon de Bohr

$V_{Bohr} = e^2 / \hbar$ ($2,2 \cdot 10^6 \text{m.s}^{-1}$); la vitesse de l'électron de l'atome de Bohr

1.2.3 Pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie cinétique du projectile

Pratiquement, la précision des calculs de pouvoir d'arrêt reste, dans une grande gamme d'énergie, insuffisante. Les effets de couche électronique, les potentiels d'ionisation dans le solide, les effets d'écrantage d'un milieu dense ou plus simplement, les potentiels d'interaction réels, sont autant de paramètres qu'il n'est pas encore possible de déterminer *ab initio* dans tous les cas. Cependant, de très bonnes estimations du pouvoir d'arrêt sont disponibles soit, sous forme de tables soit, sous forme de programmes informatiques. Ces estimations consistent en une extrapolation du résultat de l'ajustement des modèles présentés précédemment, sur les données expérimentales existantes. Ainsi, une partie du programme *Stopping and Range of Ions in Matter* (SRIM) [Ziegler 1985] est dédiée à la tabulation des pouvoirs d'arrêt. Ce programme et ses évolutions récentes (SRIM 2003) intègre la quasi totalité des pouvoirs d'arrêt mesurés expérimentalement à ce jour.

La figure 1-4 donne, d'après le programme SRIM, le pouvoir d'arrêt du dioxyde d'uranium (UO_2) pour un ion xenon Xe. Dans un milieu polyatomique tel que UO_2 , l'estimation du pouvoir d'arrêt doit tenir compte du ralentissement des ions induit par chaque constituant du composé. Si le solide est assimilé à un gaz dilué, alors la perte d'énergie moyenne est simplement la somme de la perte d'énergie induite par chacun des constituants ; c'est la règle d'additivité de Bragg.

$$\overline{\Delta E} = N_U \Delta x \int T d\sigma_U + N_O \Delta x \int T d\sigma_O = \overline{\Delta E}_U + \overline{\Delta E}_O$$

Équation 1-10 Règle d'additivité de Bragg pour les milieux polyatomiques

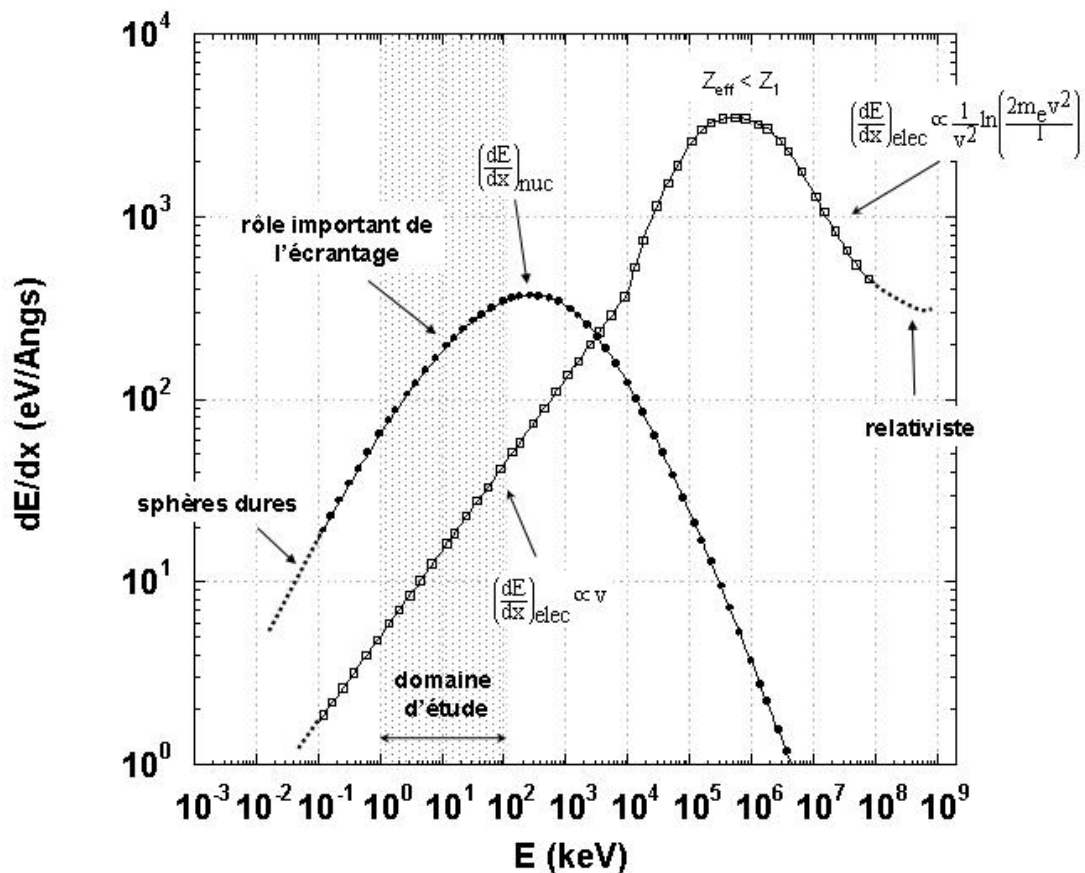


Figure 1-4 Pouvoir d'arrêt du dioxyde d'uranium (UO_2) pour des ions Xe en fonction de l'énergie cinétique.

Pour un solide réel, cette règle doit être corrigée car les orbitales de valence de chaque élément du solide ne sont pas les orbitales atomiques (effet de densité).

En observant les courbes de la figure 1-4, il apparaît clairement que le pouvoir d'arrêt nucléaire est largement prépondérant à basse énergie et le ralentissement électronique domine à haute énergie. La partie grisée correspond au domaine d'énergie cinétique dans lequel ont été menées nos expériences. Aux alentours de 100 keV, les ions Xe sont très proches du maximum du ralentissement nucléaire dans UO_2 . Entre 1 et 100 keV, le calcul du pouvoir d'arrêt dépend fortement de la prise en compte de l'écrantage de la charge des noyaux cibles. On remarque également que le programme SRIM donne pour cette plage d'énergie, une estimation du pouvoir d'arrêt nucléaire plus de dix fois supérieure à celle du pouvoir d'arrêt électronique. Pour les ions dont l'énergie cinétique est inférieure à ~ 0.1 keV/u, soit ~ 10 keV pour des ions Xe, la distance minimale d'approche devient grande comparée au rayon d'écran et seules les régions très écrantées du potentiel sont explorées. On peut alors simplifier

l'expression du potentiel écranté par une fonction puissance ($\propto r^{-s}$, avec s grand) ou, même considérer que les collisions peuvent être décrites en utilisant un potentiel de sphères dures : $U(r)$ infini lorsque $r < r_0$ et $U(r)$ nul lorsque $r > r_0$. On peut dans ce cas prendre la somme des rayons atomiques de l'atome cible et de l'atome projectile comme valeur de r_0 .

1.3 Evolution de la charge de l'ion

La population électronique d'un ion projectile dépend fortement de sa vitesse de déplacement dans le solide, les processus de capture électronique et d'ionisation étant respectivement dominants à basse et haute vitesse. La présence d'un cortège électronique autour du noyau conditionne les transferts d'énergie cinétique lors des collisions et donc, les pouvoirs d'arrêt électroniques et nucléaires.

Concernant les projectiles de grande vitesse, la notion de charge effective de l'ion, nécessaire à l'estimation du pouvoir d'arrêt électronique, sera introduite dans cette section. Concernant les projectiles de basse vitesse, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'évolution de la population électronique d'un ion multichargé au voisinage immédiat de la surface d'un solide. Enfin, *l'énergie potentielle* transportée par un ion sera envisagée en tant que paramètre pertinent de la description de l'interaction ion surface.

1.3.1 Domaine des grandes vitesses

Le ralentissement électronique (fig. 1-4) d'un ion dans la matière peut être décomposé en trois domaines d'énergie. Lindhard et Scharff ont proposé un pouvoir d'arrêt proportionnel à la vitesse du projectile dans le domaine des basses énergies où l'ion possède la plus grande partie de ses électrons. A grande vitesse, le ralentissement électronique est décrit par la relation de Bethe et Bloch et l'ion est complètement nu. Le pouvoir d'arrêt électronique, dans le régime des vitesses intermédiaires, est très délicat à estimer théoriquement car la probabilité de capture électronique devient importante et l'ion ne peut plus être considéré comme totalement épluché. L'approche généralement adoptée consiste à prolonger le domaine de validité du modèle de Bethe et Bloch, en introduisant le concept de charge effective Z_{eff} . Bohr [Bohr 1948] a proposé une expression de la charge effective de l'ion :

$$Z_{eff} = Z_1^{1/3} \frac{v_1}{v_{Bohr}}, \quad \text{si } v_1 < v_{Bohr} Z_1^{2/3}$$

Équation 1-11 Charge effective dans le régime des vitesses intermédiaires proposée par Bohr

Barkas et collaborateurs [Barkas 1963, Brandt 1982] proposèrent quant à eux une autre expression de la charge effective,

$$Z_{eff} = Z_1 (1 - \exp(-125\beta Z_1^{-2/3}))$$

$$\beta = \frac{v}{c}$$

Équation 1-12 Charge effective dans le régime des vitesses intermédiaires proposée par Barkas et al.

L'introduction de la charge effective dans l'estimation du pouvoir d'arrêt électronique donné par Bethe et Bloch (éq. 1-8) permet de raccorder les domaines des hautes et basses vitesses (Lindhard et Scharff, éq. 1-9) de part et d'autre du maximum du ralentissement électronique (pic de Bragg). Cependant, la signification physique de la charge effective n'est pas évidente et ne doit pas être interprétée directement comme la charge moyenne réelle de l'ion, à une vitesse donnée, dans le solide. On peut tout de même tracer une évolution chronologique de la charge de l'ion, initialement rapide, lors de son parcours. A son entrée dans le solide, l'ion tend à atteindre un état de charge d'équilibre très élevé car la section efficace d'ionisation est grande. Puis en ralentissant, la capture électronique devient de plus en plus importante et l'ion finit par être quasiment neutralisé en entrant dans le domaine du ralentissement nucléaire.

1.3.2 Domaine des basses vitesses

Lorsque la vitesse de l'ion projectile dans le solide est inférieure à la vitesse orbitale de la majorité des électrons du milieu, ou de ses propres électrons, la capture électronique devient le processus inélastique le plus probable. Ainsi, dans le régime du ralentissement nucléaire, l'équilibre de charge conduit à un ion quasiment neutralisé. La population électronique d'un projectile incident d'état de charge élevé sera donc très largement hors

équilibre et d'intenses processus de transfert d'électrons auront lieu au voisinage de la surface.

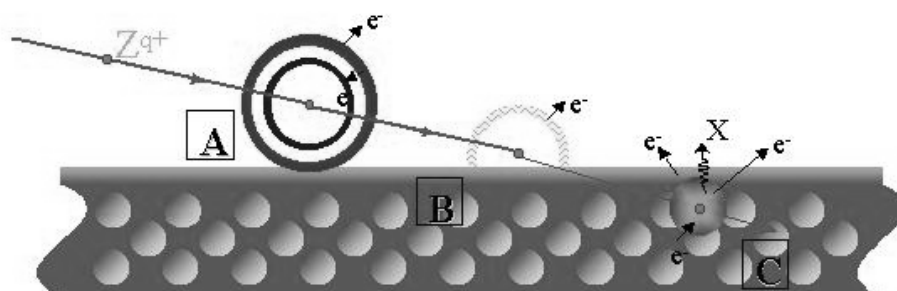


Figure 1-5 Représentation schématique de l'évolution du projectile lors de l'interaction ion lent multichargé surface

La figure 1-5 donne une représentation schématique du comportement du projectile au voisinage de la surface, qui peut être décomposé en trois étapes. Dans un premier temps (A), l'ion multichargé suffisamment proche de la surface peut capturer des électrons du solide, ces électrons étant essentiellement capturés dans des états peu liés de l'ion (couches externes). Dans un deuxième temps (B), lorsque l'atome creux pénètre la surface, les électrons peu liés dans les couches externes sont arrachés. On parle alors d'épluchage de l'atome creux (*peeling-off*). Enfin, la troisième étape (C) correspond à la formation d'un second atome creux, sous la surface.

Pour des projectiles très chargés, une inversion de la population électronique est alors observée [Briand 1996], un tel ion en situation d'inversion de population est communément appelé *atome creux*. Au cours de ces étapes, différentes voies peuvent être suivies pour relaxer l'énergie potentielle de l'ion. Lors du réarrangement des configurations atomiques de l'ion, en plus des transitions radiatives, de nombreux électrons capturés peuvent être réémis par auto ionisation (processus Auger).

Il est évident que le calcul théorique de l'évolution de la charge du projectile dans le temps est très difficile et dépend fortement du couple ion solide étudié. Burgdörfer et collaborateurs [Burgdörfer 1991, Hägg 1997] ont adapté le modèle classique du franchissement de barrière de potentiel [Ryufuku 1980, Niehaus 1986] (Classical OverBarrier model, COB, annexe II) au problème de l'interaction ion lent multichargé surface (fig. 1-6).

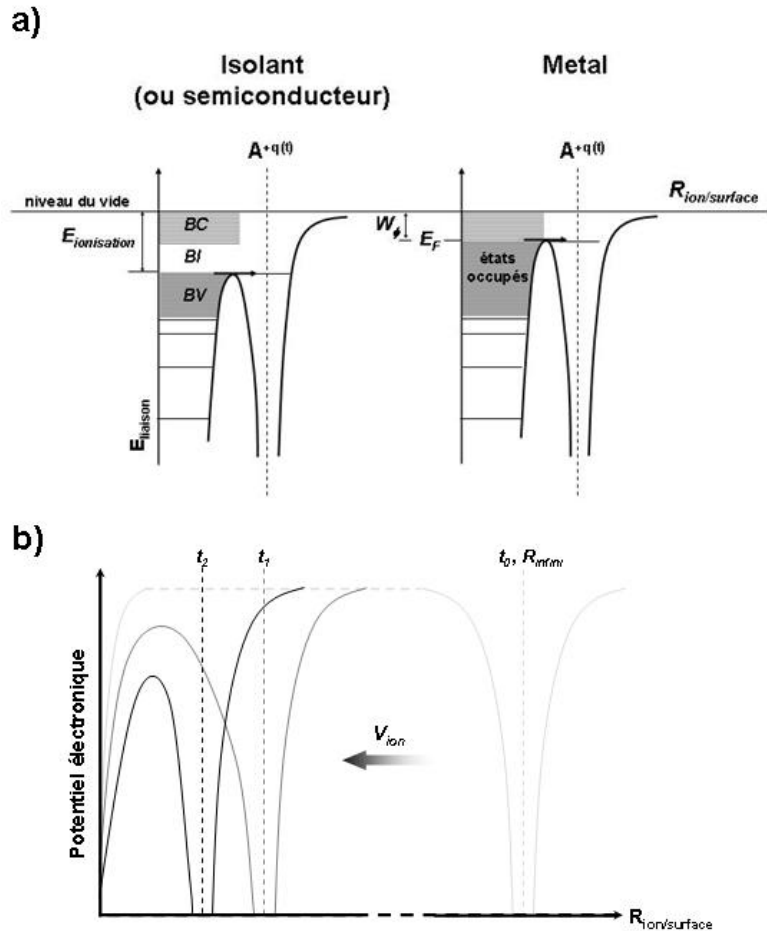


Figure 1-6 Représentation schématique de la capture d'électron dans le modèle COB. a) capture par transition résonnante entre un état occupé d'un isolant et d'un métal vers un état disponible de l'ion, par franchissement du col de potentiel. BV :Bande de Valence, BI :Bande Interdite, BC :Bande de Conduction, W_ϕ : travail d'extraction, E_F : Energie de Fermi. b) évolution du potentiel électronique lors de l'approche de l'ion ; la hauteur du col diminue à mesure que la distance ion surface diminue.

La figure 1-7 représente la configuration électronique, calculée d'après ce modèle, d'un ion hydrogénoïde N^{6+} , approchant une surface d'or sous incidence normale, à différentes distances (R) de la surface, en fonction de sa vitesse d'approche (v_L). Sur cette figure, les distances d'approche ainsi que les vitesses sont indiquées en unités atomiques et sont comprises entre 1.10^{-3} et 9.10^{-3} u.a. pour les vitesses et 10 à 19 u.a. pour les distances. Nos expériences ont été réalisées avec des projectiles dont la vitesse est comprise entre $1,6.10^{-1}$ et 5.10^{-2} u.a., donc comparables à celles de ce calcul pour les ions les plus lents.

Le résultat de ce calcul indique qu'à une distance d'environ 1 nm de la surface, la capture d'électrons dans la couche $n = 7$ a débuté et qu'à environ 0,5 nm de la surface, les ions incidents sont quasiment neutralisés. Le remplissage des différentes couches à une

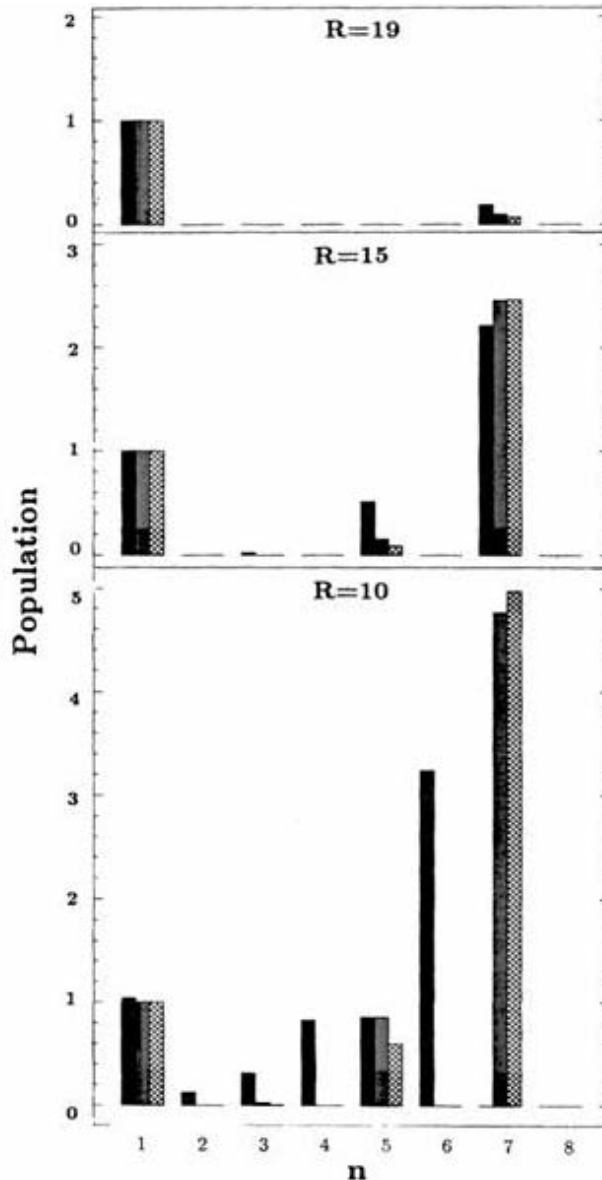


Figure 1-7 Occupation des couches n à différentes distances de la surface ; calcul pour $N6+$ sur l'or à trois différentes vitesses (colonnes de gauche à droite) : $v_{\perp} = 1.10^{-3}, 5.10^{-3}, 9.10^{-3}$ u.a.. Calcul COB classique [Burgdörfer 1991].

distance R donnée dépend de la vitesse d'approche de l'ion, les vitesses les plus lentes correspondant à une durée de présence plus longue sous la distance maximale de capture et permettant, donc, un remplissage des couches profondes lors de la désexcitation par cascade Auger.

Quelque soit la vitesse d'approche de l'ion pour laquelle ce calcul a été réalisé, on constate que les ions d'état de charge initiale $q = 6$ sont neutralisés à une distance d'environ 0,5 nm de la surface. Ce point est particulièrement remarquable. On notera également qu'à cette distance et quelque soit la vitesse d'approche considérée, le résultat de ce calcul montre

que les ions, bien que neutralisés, sont en situation d'inversion de population, donc très fortement excités.

1.3.3 Charge et énergie potentielle

L'énergie nécessaire pour ioniser un atome jusqu'à un certain état de charge, peut être assimilée à une forme d'énergie potentielle associée à l'ion obtenu. Cette énergie potentielle est alors définie comme la somme des potentiels d'ionisation successifs depuis l'atome neutre jusqu'à l'ion dans son état de charge final. Les potentiels d'ionisation présentés sur la figure 1-8 ont été calculés selon la méthode *Multi Configuration Dirac Fock* (MCDF) [Cowan 1981].

Lors de nos expériences, nous avons utilisé des faisceaux d'ion Xe^{q+} d'état de charge initial ("loin" de la surface) allant de $q = 10$ à $q = 25$. Dans cette plage d'état de charge, l'énergie potentielle initiale des ions varie d'environ 800 eV à 8 keV, soit un ordre de grandeur. Pour des projectiles de grande énergie cinétique, dans le domaine du ralentissement électronique, l'énergie potentielle d'un ion même nu est négligeable par rapport à son énergie cinétique. Par exemple, l'énergie potentielle de l'ion Xe^{54+} est de l'ordre de quelques 10^5 eV, à comparer à des énergies cinétiques de quelques 10^5 keV.

Au contraire, dans le domaine du ralentissement nucléaire, l'énergie potentielle d'un tel ion peut être du même ordre de grandeur, voire supérieure à son énergie cinétique. L'énergie potentielle d'un ion lent multichargé peut également être comparée au pouvoir d'arrêt du solide pour le même ion, à son état de charge d'équilibre, c'est-à-dire proche de la neutralité (potentiel fortement écranté). Par exemple, un ion Xe^{25+} représente une énergie potentielle évaluée à 8072 eV (figure 1-8). Pour un ion Xe accéléré à une énergie cinétique de 100 keV, le pouvoir d'arrêt nucléaire de UO_2 , calculé à l'équilibre de charge, est égal à environ 340 eV/Å. Si on suppose que l'ion atteint rapidement sa charge d'équilibre après avoir traversé la surface, alors il est clair que l'énergie potentielle libérée lors des captures et désexcitations successives est un paramètre dont il faut tenir compte dans la description de l'interaction. Ainsi, pour des ions multichargés de faible énergie cinétique, la vitesse du projectile n'est plus le seul paramètre pertinent de la description de l'interaction ion matière ; la charge et / ou l'énergie potentielle, doivent être prises en considération, étant bien entendu

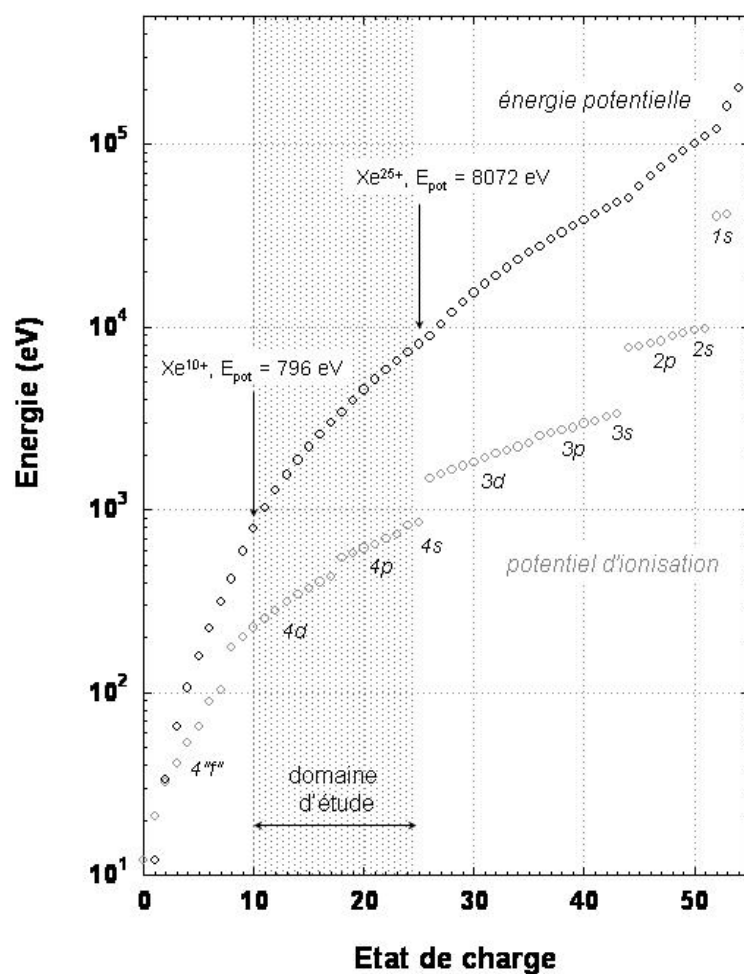


Figure 1-8 Potentiels d'ionisation et énergie potentielle de l'ion Xe^{q+} en fonction de son état de charge

que ces deux types d'énergie ne sont pas convertis par les mêmes mécanismes en déplacement atomique et donc que leur efficacité respective pondèrent leur rapport.

1.4 Excitation du solide

1.4.1 Domaine des basses énergies cinétiques ; déplacements atomiques

Les transferts d'énergie vers les atomes de la cible durant le ralentissement du projectile, peuvent donner lieu à la création de défauts. Le défaut d'irradiation le plus classiquement décrit est la formation d'une lacune dans le réseau atomique, accompagné d'un atome en position interstitiel ; le défaut de Frenkel. On définit en générale une énergie seuil de déplacement qui correspond à l'énergie minimale (E_d) qu'il faut fournir à un atome pour qu'il quitte son site et se positionne hors de son volume de recombinaison, volume à l'intérieur duquel une recombinaison spontanée a lieu. Souvent, on prendra l'énergie minimale transférable lors d'une collision élastique (T_{min}) égale à E_d .

L'énergie minimale de déplacement E_d peut être conférée directement par le projectile à un atome de la cible (Primary Knocked Atom, PKA). Si l'énergie du PKA est supérieure à E_d (on néglige ici le ralentissement), il peut induire le déplacement d'un autre atome de la cible, qui lui-même peut également induire le déplacement d'un troisième atome...etc. Ces déplacements successifs forment une *cascade de collisions*.

Il existe aujourd'hui plusieurs codes de calcul de type Monte Carlo dédiés à la simulation du transport des ions dans la matière. Le programme SRIM, qui a déjà été cité auparavant, permet de simuler la trajectoire d'un ion dans un solide, ainsi que les déplacements atomiques résultant de son ralentissement. La démarche employée dans ce programme est présentée en annexe I. Les estimations obtenues grâce à SRIM sont usuellement employées comme référence de comparaison pour les résultats expérimentaux. A l'aide de ce programme, nous avons simulé l'irradiation d'une cible d' UO_2 par des ions Xe de 81 keV.

La figure 1-9 montre le développement de plusieurs cascades de collisions, provoquées par le passage d'un seul ion Xe. Les courbes de la figure 1-10 donnent la distribution de profondeur d'implantation des ions et le nombre d'atomes de chaque espèce mis en mouvement selon la profondeur, obtenu par un calcul sur 30000 ions incidents.

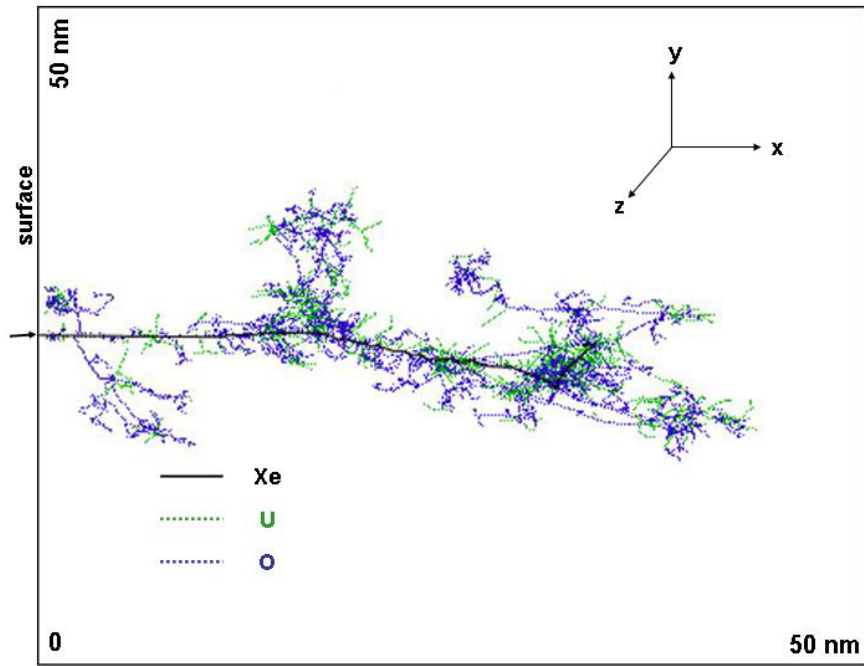


Figure 1-9 Calcul SRIM. Cascades de collision dans UO_2 provoquées par un ion Xe de 81 keV. Projection des trajectoires sur le plan xy, ion incident selon x (Energies de déplacement : U 40 eV ; O 20 eV).

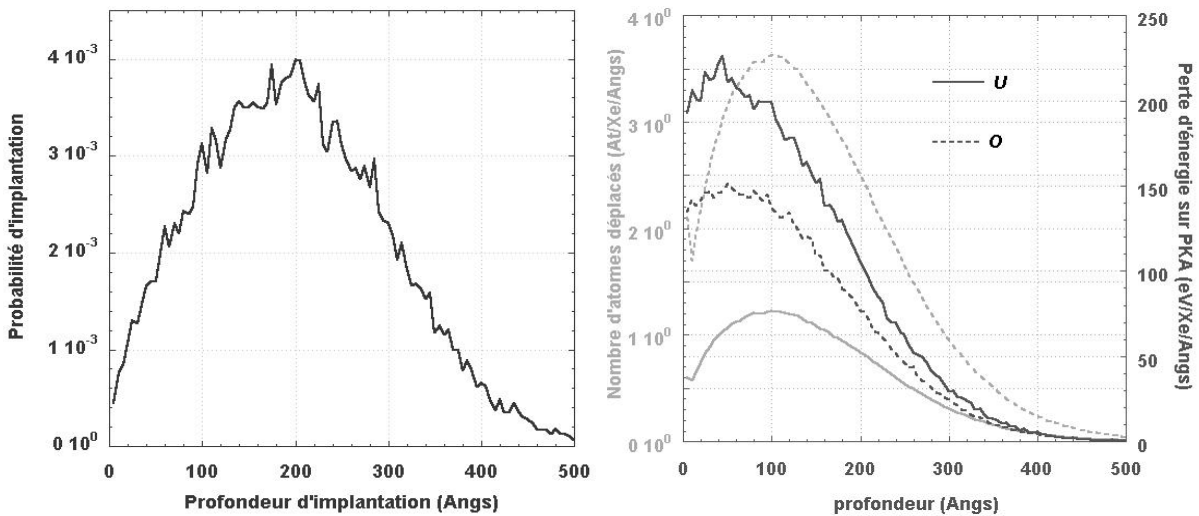


Figure 1-10 Calcul SRIM, ions Xe de 81 keV dans UO_2 . A gauche, profil d'implantation. A droite, nombre moyen de déplacements atomiques et dépôt d'énergie par ion incident, en fonction de la profondeur. Résultats obtenu pour 30000 ions incidents (Energies de déplacement : U 40 eV ; O 20 eV).

Bien que la charge initiale des ions, ne soit pas prise en compte dans ce type de calcul, on peut retenir quelques ordres de grandeur à partir de ces résultats :

Le parcours projeté maximal des ions est d'environ 50 nm et la distance d'implantation la plus probable est d'environ 20 nm. En moyenne, presque 1200 atomes (U et O) sont mis en mouvement lors du ralentissement de l'ion. C'est à une profondeur de

10 nm qu'ont lieu le plus grand nombre de déplacements atomiques. Enfin, lors d'une collision, l'ion dépose plus d'énergie sur un atome U que sur un atome O (masse de Xe plus proche de U que de O) et le dépôt d'énergie maximal lors d'une collision se situe à une profondeur autour de 5 nm.

1.4.2 Domaine des hautes énergies cinétiques ; excitation électronique intense

Dans le domaine des hautes énergies cinétiques ($E_c > 0.1\text{MeV/A}$) et aux premiers instants, l'énergie perdue par le projectile est presque exclusivement transférée aux électrons du solide. Schématiquement, on peut envisager deux types d'excitation électronique. Le premier est la création de trous dans les couches profondes des atomes de la cible. La section efficace d'ionisation d'électrons très liés est faible, mais le transfert d'énergie est important. La désexcitation des atomes peut ensuite conduire à l'émission de photons ou d'électrons Auger. L'énergie de ces particules n'est généralement pas déposée au voisinage immédiat des atomes excités. Le second type d'interaction concerne les faibles transferts d'énergie vers des électrons peu liés, c'est le processus le plus probable. Dans ce dernier cas, l'énergie est relaxée au voisinage immédiat de l'atome initialement excité.

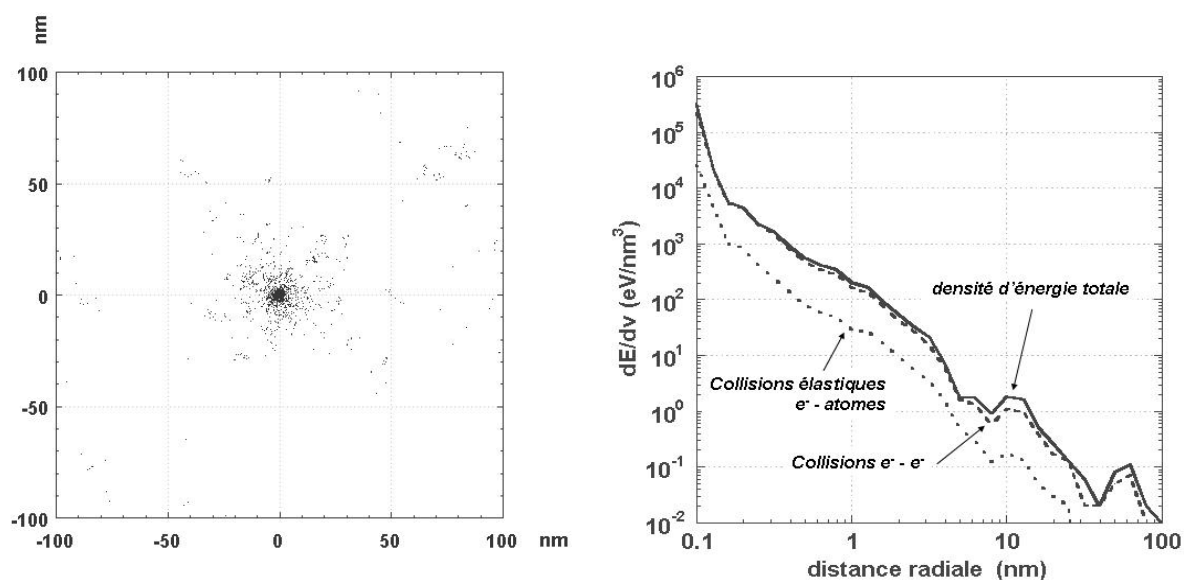


Figure 1-11 Calcul de type Monte Carlo des cascades d'électrons induites par un ion Xe de 7.6 MeV/A dans UO_2 . A gauche, distribution spatiale des processus d'ionisation dans un plan perpendiculaire à la trajectoire de l'ion. A droite, densité d'énergie déposée en fonction de la distance radiale à la trajectoire de l'ion. (effet Auger non pris en compte)

La durée du transport de l'énergie déposée sur la trajectoire de l'ion par les cascades d'électrons est de l'ordre de 10^{-15} s⁷. Le calcul de la densité radiale d'énergie déposée durant cet intervalle de temps (fig. 1-11), montre qu'une faible fraction (~10%) de l'énergie déposée par l'ion, est transférée aux atomes lors de collisions élastiques avec des électrons⁸. Cependant, le déplacement des atomes sur cette échelle de temps est très petit ($\sim 10^{-2}$ Å pour un atome U de 1eV) et la structure cristalline reste inchangée. Jusqu'à un temps d'environ 10^{-13} s, les électrons excités se déplaçant dans la bande de conduction vont progressivement céder leur énergie cinétique aux électrons liés, c'est la phase de *thermalisation*. A ce stade, les déplacements atomiques deviennent importants. Enfin, les électrons vont lentement retourner vers un état stable au cours des oscillations du réseau cristallin, c'est le couplage électrons phonons.

Proche du passage de l'ion, le retour à l'équilibre s'accompagne souvent de la création d'une zone fortement endommagée. On parle alors de *trace latente*. Dans de nombreux matériaux cristallins, cette trace est constituée de matière désordonnée et on parle alors d'amorphisation. Dans d'autres matériaux, un changement de phase cristalline peut être observée. C'est le cas dans la zirconite [Benyagoub 2000, Benyagoub 2001, Gibert-Mougel 2001]. Dans UO₂, l'apparition d'une structure polygonale sous irradiation par ions Xe de 370 MeV ressemble à l'apparition de sous joints de grain dans le combustible irradié ("rim effect") [Garrido 1998, Matzke1996].

1.4.3 Ions lents multichargés ; collisions nucléaires et excitation électronique

La description des interactions ion-matière divisée en deux domaines d'énergie, où prédominent soit le ralentissement nucléaire, soit le ralentissement électronique, est envisageable pour des projectiles proches de leur état de charge d'équilibre dans le solide. En particulier, dans le domaine des basses énergies cinétiques, en dessous du maximum du ralentissement nucléaire, l'ion tend à se neutraliser complètement lors de son parcours dans la matière. L'écrantage des charges des noyaux cible et projectile devient très important et doit être pris en compte dans le calcul des pouvoirs d'arrêts.

⁷ A cet instant, les électrons secondaires n'ont plus que quelques eV d'énergie

⁸, Dans le cas des isolants et semi-conducteurs, principalement lors de collisions avec des électrons dont l'énergie cinétique est inférieure à la largeur de la bande interdite.

Le cas de l'irradiation d'un solide par des ions lents multichargés, sort complètement du cadre théorique habituel. En effet, il paraît très probable qu'un ion lent initialement très chargé ne soit pas dans son état de charge d'équilibre, au moins dans les premiers instants de son parcours sous la surface. Ainsi, au voisinage de la surface, le traitement de l'interaction par l'intermédiaire d'un potentiel fortement écranté, voire un potentiel de sphères dures, ne semble plus adapté. La figure 1-12 donne les sections efficaces de collisions en fonction de l'énergie transmise (T) et en fonction de l'angle de diffusion du projectile, dans deux situations extrêmes et opposées. La première correspond au traitement d'une collision par un potentiel de sphères dures, approximation valable dans le cas où l'écrantage est total soit dans le cas d'un ion lent dans son état de charge d'équilibre. Dans ce cas, tous les transferts d'énergie sont équiprobables et la distribution des angles de déflexion est large. La seconde correspond au traitement par un potentiel Coulombien pur, qui correspondrait à l'interaction d'un ion et d'un atome totalement dépourvus d'électrons. On constate que dans ce dernier cas, les faibles transferts d'énergie sont très largement privilégiés ainsi que les petits angles de diffusion.

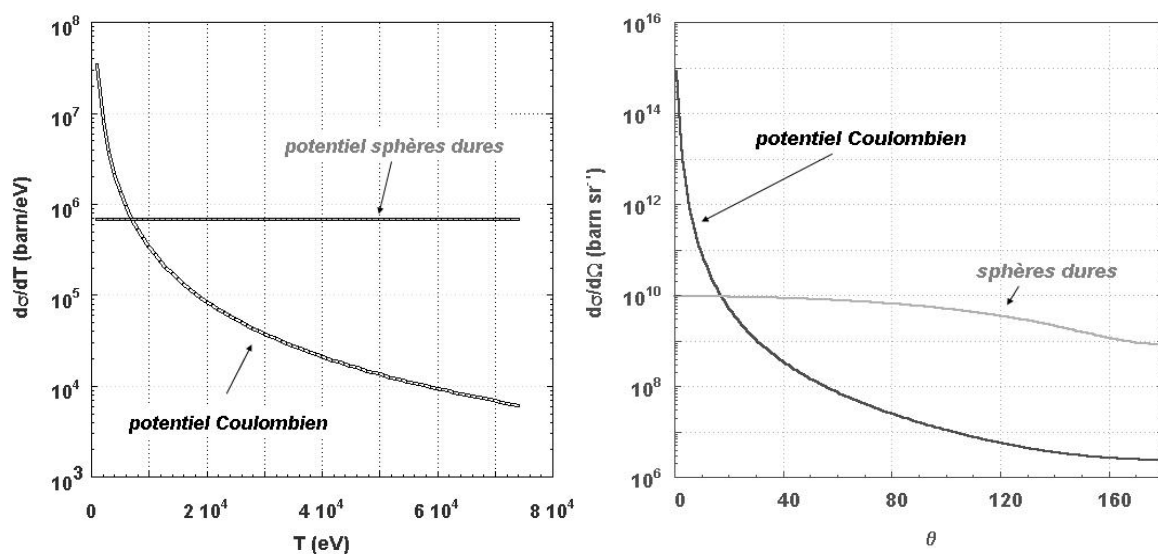


Figure 1-12 Collision Xe 81 keV sur U. Comparaison des sections efficaces différentielles dans le cas d'un potentiel de sphères dures et dans le cas d'un potentiel Coulombien pur (référentiel du laboratoire). A gauche, sections efficaces de transfert d'énergie T . A droite, sections efficaces de diffusion en angle.

Bien qu'aucun de ces deux cas extrêmes ne puisse correspondre à une description réaliste, il apparaît que le dépôt de l'énergie d'un ion lent, lors de collisions élastiques sur les atomes de la cible, doit fortement dépendre de l'état de charge de l'ion dans le solide.

De plus, l'influence d'un ion fortement chargé sur les électrons du solide ne peut être négligée.

Dans le cas d'un métal parfait, les électrons de conduction ressentent le champ électrique créé par le projectile approchant. La densité électronique est alors accrue en surface, ce qui conduit à une perte locale de la neutralité électrique. Le projectile interagit alors avec cet excès d'électrons en surface et est accéléré, le traitement électrostatique de cette situation pouvant être résolu par *la méthode des images* (fig. 1-13) [Jackson 1974].

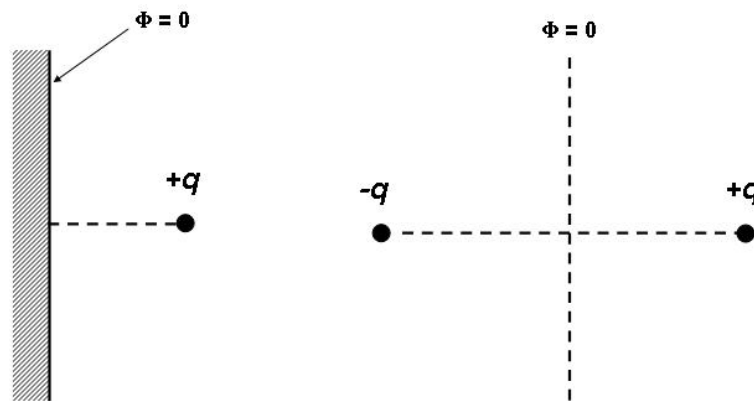


Figure 1-13 Méthode des images. L'interaction d'un point chargé avec une surface à un potentiel nul et le problème équivalent.

L'interaction entre un ion de charge $+q$ et une surface conductrice au potentiel zéro, est équivalente à l'interaction de l'ion avec une charge virtuelle *image* de valeur opposée ($-q$), situé symétriquement par rapport au plan de la surface. Si r est la distance séparant la charge de la surface, alors le potentiel d'interaction entre l'ion et la surface est immédiatement donné par :

$$V(r) = \frac{-q}{4r} \text{ (cgs)}$$

Équation 1-13 Potentiel d'interaction d'une charge ponctuelle avec une surface conductrice

La force attractive dérivant de ce potentiel tend à accélérer l'ion en direction de la surface [Burgdörfer 1993, Kurz 1994]. Expérimentalement, il a été montré que le gain d'énergie cinétique due à "l'accélération par charge image" est de l'ordre de 20 eV pour un ion Ar^{6+} incident sur une surface d'aluminium [Winter 1992].

Dans le cas d'un matériau semi-conducteur ou isolant, l'accélération par charge image peut également exister mais son effet est moins important que dans le cas d'une surface conductrice [Ducree 1998, Wirtz 2003]. L'accélération du projectile est alors induite par la polarisation des atomes de la surface de la cible soumis au potentiel créé par la charge de l'ion. Dans tous les cas et du point de vue de la surface cible, l'accélération par charge image constitue une excitation électronique collective.

Une excitation électronique est également induite par ionisation de la surface à l'approche de l'ion. De même, lors de la neutralisation et de la désexcitation de l'ion sous la surface, les différents processus mis en jeu vont fortement perturber le système électronique du solide. Les effets d'une telle excitation dépendent de nombreux paramètres, relatifs tant au projectile qu'au solide. Ainsi, de la dynamique de désexcitation de l'ion, tendant vers son état de charge d'équilibre dans le solide, dépend le temps de libération de l'énergie potentielle. Ce temps définit le parcours de l'ion dans le solide durant son retour à l'équilibre et définit donc partiellement la densité volumique d'énergie potentielle déposée. Les propriétés du matériau déterminant le comportement en réponse à l'excitation, les propriétés électriques locales hors équilibre jouent alors un rôle prépondérant. On peut s'intéresser plus particulièrement à la mobilité des porteurs de charge, ainsi qu'aux défauts électroniques pouvant être créés.

La quantification d'une telle excitation électronique ainsi que ses conséquences sur l'état de la matière, nécessite de prendre en compte un nombre considérable de particules en interaction. Il n'existe aujourd'hui aucun modèle théorique permettant de décrire complètement l'excitation d'un solide induite par un ion lent multichargé. L'étude de l'effet de la charge du projectile sur le processus de pulvérisation ionique est une approche expérimentale de cette problématique, dont l'objectif est de caractériser la mise en mouvement des atomes du solide en réponse à l'excitation électronique induite.

2. Pulvérisation par impact d'ion ; état des connaissances

L'irradiation d'un solide par un faisceau d'ions peut conduire à l'émission d'atomes, isolés ou liés dans une molécule ou un agrégat, neutres ou ionisés, à travers ou depuis la surface. Cette matière *pulvérisée* depuis le solide peut résulter d'un transfert de quantité de mouvement des ions projectiles aux atomes de la cible, ou de processus indirects impliquant les électrons du solide. En fonction de l'énergie des ions incidents, on distingue la pulvérisation induite par le pouvoir d'arrêt nucléaire, (*pulvérisation nucléaire*) et par le pouvoir d'arrêt électronique (*pulvérisation électronique*). Cependant, la pulvérisation induite par des ions très chargés de faible énergie cinétique constitue un domaine d'étude récent, sujet de ce travail, où l'excitation électronique intense du matériau doit être considérée simultanément au dépôt d'énergie cinétique sur les atomes du solide.

Ce chapitre constitue une revue rapide et non exhaustive, des modèles et résultats expérimentaux se rapportant à la pulvérisation induite dans les régimes de ralentissement nucléaire et électronique et par des ions lents multichargés.

2.1 *Pulvérisation induite par ralentissement nucléaire*

Lors de l'excitation d'un solide par le passage d'un ion projectile, certains atomes mis en mouvement à proximité de la surface peuvent être éjectés du matériau. Ce phénomène de pulvérisation nécessite que l'atome mis en mouvement ait une énergie cinétique supérieure à l'énergie de liaison en surface. En fonction du nombre d'atomes de recul créés par le passage de l'ion, on distingue trois régimes de *pulvérisation nucléaire* : régimes de simples collisions, de cascades linéaires et de cascades non linéaires ou de pointe.

2.1.1 Régime de collisions simples

La pulvérisation dans le régime de collisions simples est caractérisée par le faible nombre d'atomes mis en mouvement lors du ralentissement de l'ion projectile. Cette situation correspond à la pulvérisation induite par des ions de faible énergie cinétique ou par des

ions légers (H, He de quelques keV) [Yamamura 1996, Falcone 1987a, Falcone 1987b]. L'énergie transférée à un atome de recul n'est pas suffisante pour qu'une cascade de collision puisse se développer complètement (fig. 2-1).

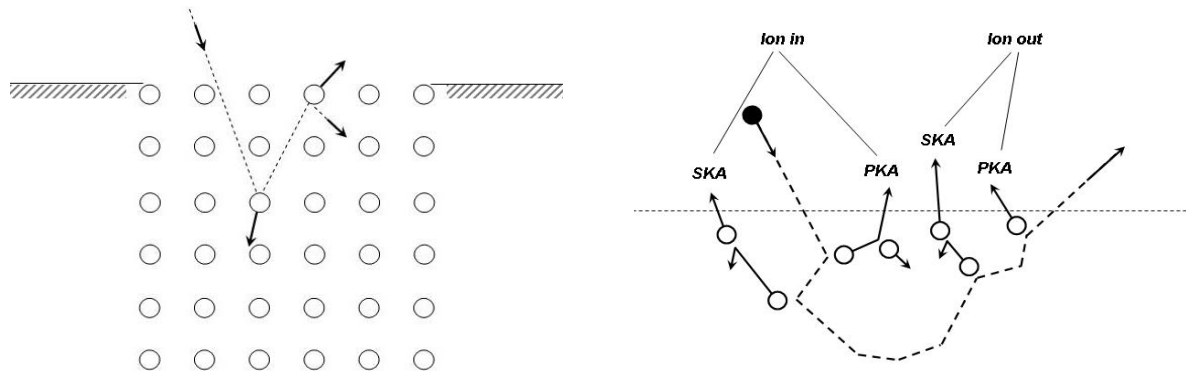


Figure 2-1 Pulvérisation dans le régime de collisions simples. Distinction de quatre processus de pulvérisation. *PKA* : Primary Knock-on Atom ; *SKA* : Secondary Knock-on Atom. *Ion in*: Le projectile entre dans le solide; *Ion out*: Le projectile est diffusé à l'arrière vers la surface.

Dans ce régime, la pulvérisation résulte de séquences de collisions spécifiques (fig. 2-1), dont la contribution doit être observée dans les distributions en angle et en énergie des atomes pulvérisés (fig. 2-2). La pulvérisation dans le régime des collisions simples a été intensivement étudiée par simulation numérique, en particulier à l'aide des codes TRIM et ACAT (Atomic Collisions in Amorphous Targets). Les résultats obtenus ont pu être validés par comparaison aux données expérimentales [Biersack 1984, Biersack 1987, Takeuchi 1983].

La figure 2-2 présente le rendement de pulvérisation calculé en fonction de l'énergie cinétique initiale d'un ion H irradiant une cible de Ni sous incidence normale ($\alpha = 0^\circ$), ainsi que les contributions relatives des quatre processus de pulvérisation proposés par Eckstein [Eckstein 1991, Biersack 1984] :

Ejection d'un atome de recul primaire à l'entrée du projectile : *PKA ion in*.

Ejection d'un atome de recul primaire après rétrodiffusion du projectile : *PKA ion out*.

Ejection d'un atome de recul secondaire à l'entrée du projectile : *SKA ion in*.

Ejection d'un atome de recul secondaire après rétrodiffusion du projectile : *SKA ion out*.

Les résultats de ces calculs montrent, d'une part, que le rendement de pulvérisation suit l'évolution du pouvoir d'arrêt nucléaire ; augmentation du nombre d'atomes pulvérisés

jusqu'à une énergie de 1 keV, puis décroissance pour les énergies supérieures. D'autre part, à basse énergie cinétique, la pulvérisation est essentiellement induite par l'éjection d'atomes de recul primaires lors de la rétrodiffusion du projectile (*PKA ion out*). En effet, la probabilité de

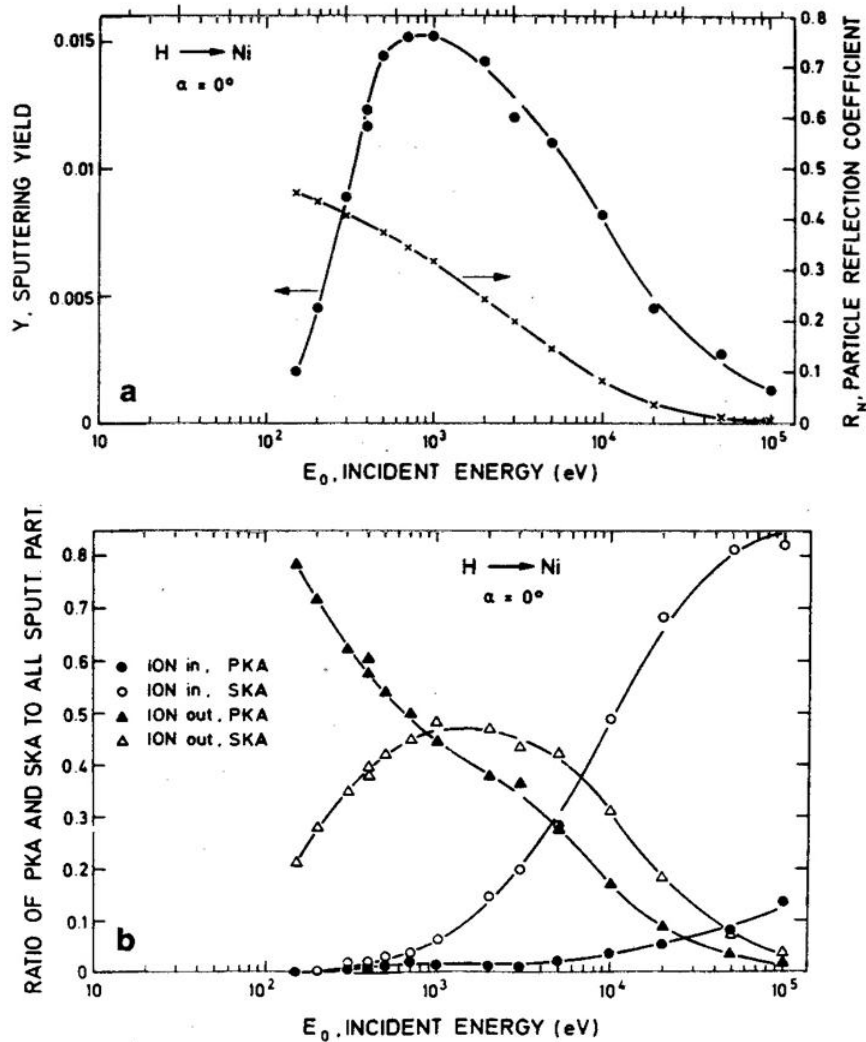


Figure 2-2 Calcul de type Monte Carlo, irradiation de Ni (amorphe) par H, en incidence normale. En haut, rendement de pulvérisation total en fonction de l'énergie cinétique initiale du projectile. En bas, contributions relatives des quatre processus de pulvérisation proposés par Eckstein [Biersack 1984]

création d'atomes de recul secondaires énergétiques est très faible (*SKA*) et l'énergie transférée lors d'une collision, à grand paramètre d'impact, en voie d'entrée est trop faible pour permettre l'éjection d'un atome de recul primaire (*PKA ion in*). Au contraire, pour des projectiles de grande énergie cinétique, l'énergie moyenne transférée lors des collisions en voie d'entrée est suffisamment importante pour que la pulvérisation d'atomes de recul secondaires soit le processus dominant (*SKA*). Pour des projectiles de masse plus élevée, le

processus de pulvérisation d'atomes de recul secondaires en voie d'entrée devient très rapidement dominant (*ion in SKA*).

Ainsi, dans le cas d'un projectile Xe et d'une cible d'UO₂, il est attendu que le processus de pulvérisation dominant dans le régime de simples collisions soit celui de l'éjection d'un atome de recul secondaire lorsque le projectile entre dans le solide (*ion in SKA*)⁹. Ces résultats mettent en évidence l'importance relative des différents processus élémentaires pouvant conduire à l'éjection d'un atome et montrent que, dans ce régime de pulvérisation, l'angle d'incidence du projectile doit être un paramètre important.

2.1.2 Régime de cascade linéaire

Dans le régime de cascade linéaire, les collisions entre le projectile et les atomes de la cible conduisent à la création d'atomes de recul suffisamment énergétiques pour que la création d'atome de recul d'ordre supérieur devienne possible. Cependant, la densité d'atomes impliqués dans une cascade est suffisamment faible pour que les collisions entre atomes mis en mouvement soient très rares (fig. 2-3). Dans ces conditions, les séquences de collisions peuvent être correctement décrites dans le cadre de la théorie du transport. Ce régime de collision est rencontré pour des projectiles dont l'énergie cinétique est de l'ordre du keV jusqu'à quelques centaines de keV, excepté pour les ions très lourds qui induisent une trop forte densité d'atomes en mouvement dans la cascade [Sigmund 1981].

L'étude théorique de la pulvérisation dans le régime de cascade de collision linéaire a été menée en détails par P. Sigmund [Sigmund 1969]. Le processus complet de pulvérisation peut être divisé en trois étapes, la première étant le ralentissement et la dissipation de l'énergie de l'ion, la seconde le développement de la cascade de collision et la troisième le passage d'un atome de la cascade de collision à travers la surface (atome pulvérisé). La distribution d'énergie théorique de la cascade de collision (*spectre interne*) se comporte comme E^{-n} avec $n \sim 2$ [Robinson 1965]. Une mesure de la distribution d'énergie des atomes pulvérisés (*spectre externe*) dévierait cependant de la distribution d'énergie au sein du solide,

⁹ Cette attente peut être justifiée en considérant le transfert d'énergie maximum dans les cas H sur Ni et Xe sur U : $T_{\max \text{ H/Ni}} = 4 (1.58)/(1+58)^2 E \sim 6,7 \cdot 10^{-2} E$; $T_{\max \text{ Xe/U}} = 4(129.238)/(129+238)^2 E \sim 9,1 \cdot 10^{-1} E$.

principalement par l'effet des forces de liaison en surface lors du passage de l'atome éjecté.

Ce dernier point est important si l'objectif de l'étude de la pulvérisation est compris comme moyen d'observation de la mise en mouvement des atomes sous la surface.

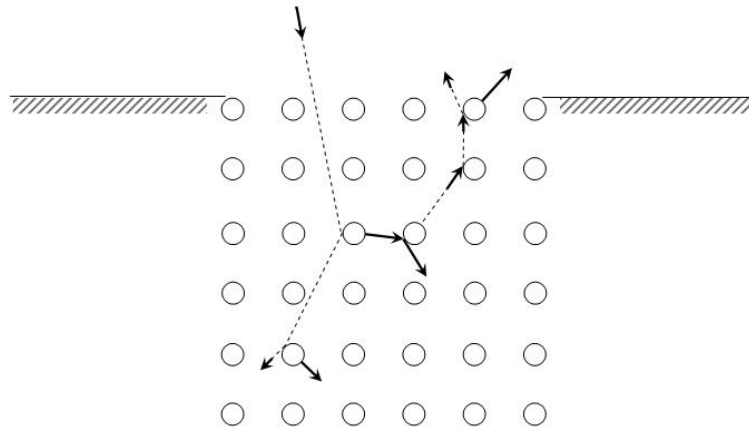


Figure 2-3 Pulvérisation dans le régime de cascade linéaire. La pulvérisation d'atome a lieu lorsqu'une cascade de collision intercepte la surface.

La théorie des cascades linéaires de collision a été initialement développée pour des cibles amorphes par la résolution de l'équation du transport de Boltzmann (annexe III), pour des sections efficaces de collision élastique de type Thomas-Fermi approximées en fonction puissance [Sigmund 1969]. La validité de ce modèle peut être étendue aux cibles polycristallines.

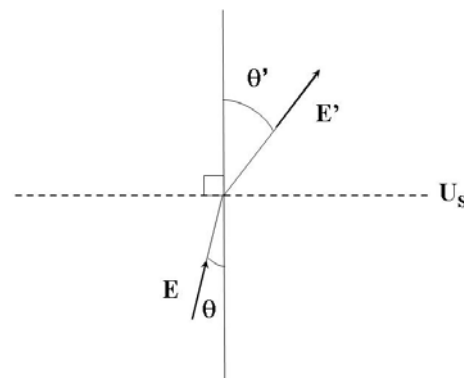
La probabilité qu'un atome en mouvement dans une cascade, parvenant à la surface du solide, puisse être éjecté, dépend de la représentation adoptée pour décrire les forces de liaison en surface. On distingue deux modèles principaux pour représenter l'énergie de liaison de surface. Le premier est un modèle à une dimension ; le *potentiel de surface sphérique*. Un tel potentiel implique un critère de franchissement de la surface immédiat : l'énergie cinétique de l'atome de recul doit être supérieure au potentiel de surface ($E > U_s$). Le second est un modèle à deux dimensions : le *potentiel de surface plan*. Dans ce cas, les forces de liaison sont orientées selon la normale à la surface et le critère de franchissement devient : $E \cos^2 \theta > U_s$, avec θ l'angle d'incidence par rapport à la normale à la surface. Il semble naturel de choisir une géométrie de potentiel identique à celle de la surface, mais le choix du potentiel plan doit être considéré avec précaution. Même dans le cas d'une surface idéale formée par une monocouche atomique sans défaut, la géométrie du potentiel d'interaction

entre un atome et ses plus proches voisins n'est à priori pas plane¹⁰. De plus, une surface réelle présente presque toujours de nombreux défauts, au moins à l'échelle atomique. On considèrera donc que le modèle du potentiel de surface sphérique n'est pas nécessairement inadéquate dans tous les cas de figure, mais que le choix du potentiel de surface plan reflète l'aspect collectif moyen de l'interaction d'un atome avec une surface.

En adoptant le modèle de barrière de surface plane, un atome arrivant à la surface avec une énergie E et un angle θ par rapport à la normale, est éjecté avec une énergie E' et un angle θ' tels que :

$$E' \cos^2 \theta' = E \cos^2 \theta - U$$

$$E' = E - U$$



Équation 2-1 Réfraction et perte d'énergie induites par le franchissement d'un potentiel de surface plan.

En supposant un flux d'atomes isotrope dans le solide et une distribution en énergie de la forme E^{-2+2m} , le flux d'atomes pulvérisés (Φ) à travers une barrière de surface plane est caractérisé par la distribution triplement différentielle de *Sigmund-Thompson* (éq. 2-2) [Thompson 1968].

$$\frac{d^3\Phi}{dE d^2\Omega} \propto \frac{E}{(E + U_s)^{3-2m}} \cos^n(\theta)$$

Équation 2-2 Distribution de *Sigmund-Thompson* du flux d'atomes pulvérisés dans le cadre de la théorie des cascades linéaires de collisions et pour une barrière de potentiel de surface plane.

Dans cette relation, θ correspond à l'angle par rapport à la normale à la surface du flux d'atomes pulvérisés dans l'angle solide différentiel $d\Omega$. Le paramètre m est relatif aux

¹⁰ Il est même tout à fait probable que pour certaines structures cristallines, la force de liaison exercée sur un atome par ses plus proches voisins, soient minimale dans la direction perpendiculaire à la surface. Cette considération s'oppose au modèle de barrière de surface plane [Sigmund 1969].

potentiels d'interaction employés¹¹ dans l'estimation des sections efficaces de collisions, il dépend donc du domaine d'énergie considéré. Ainsi, $m = 1$ décrit des diffusions de type Rutherford et $m = 0$, des collisions à basse énergie (qq. keV). Ce résultat montre que la dépendance angulaire du flux d'atomes pulvérisés doit correspondre à une loi puissance du cosinus de l'angle d'émission :

$$\frac{d\Phi}{d\Omega} \propto \cos^n \theta$$

Équation 2-3 *Distribution angulaire des atomes pulvérisés, d'après la distribution de Sigmund-Thompson.*

Dans l'hypothèse d'un flux isotrope d'atomes sous la surface, i.e. pas de dépendance angulaire de la distribution en énergie, l'émission d'atomes doit être caractérisée par une distribution angulaire en $\cos^n \theta$. Généralement, n est attendu tel que $1 \leq n \leq 2$.

La valeur du potentiel de surface (U_s) est critique pour l'estimation du rendement de pulvérisation, puisqu'elle constitue une énergie de coupure en dessous de laquelle les atomes atteignant la surface ne pourront pas être pulvérisés. En général, la valeur de U_s est prise égale à l'énergie de sublimation du solide considéré, en accord avec les résultats expérimentaux qui montrent que la valeur effective de l'énergie de liaison de surface n'est pas très différente de l'énergie de sublimation. Cependant, dans le cas d'une surface parfaitement ordonnée, l'énergie nécessaire à l'extraction d'un atome perpendiculairement à la surface est supérieure à l'énergie de sublimation [Garrison 1987, Gades 1992]. En effet, la sublimation d'une surface réelle a préférentiellement lieu à partir de sites où l'énergie de liaison des atomes est minimisée par un environnement particulier, c'est-à-dire à partir des défauts de structure en surface tels que coins ou marches. Expérimentalement, l'écart attendu entre l'énergie de sublimation et l'énergie de liaison en surface dépendra essentiellement de la topologie initiale de la surface irradiée ainsi que des modifications induites par les défauts créés au cours de l'irradiation.

¹¹ Dans le cas général où l'ion projectile n'est pas de la même nature que les atomes de la cible monoatomique, l'équation de Boltzmann proposée par Sigmund intègre deux types de collisions : collisions ion-atome et atome-atome. Deux sections efficaces de collision élastique sont alors considérées :

$$d\sigma = CE^{-m}T^{-1-m}dT \text{ et } d\sigma_1 = C_1E^{-m}T^{-1-m}dT$$

où C dépend de la cible seule et C_1 du couple projectile-cible.

2.1.3 Régime de cascade non linéaire ; régime de pointe

Lorsque la densité d'énergie déposée par le projectile atteint un certain niveau, la densité d'atomes mis en mouvement ne permet plus de considérer que les événements sont indépendants : une cascade n'est plus une séquence de collisions successives et indépendantes entre atomes en mouvement et atomes au repos. Le libre parcours moyen entre deux collisions impliquant deux atomes en déplacement, devient suffisamment petit pour pouvoir alors définir un volume dans lequel tous les atomes sont en mouvement (fig. 2-4). Ce volume est appelé *pointe* [Thompson 1981, Kelly 1979].

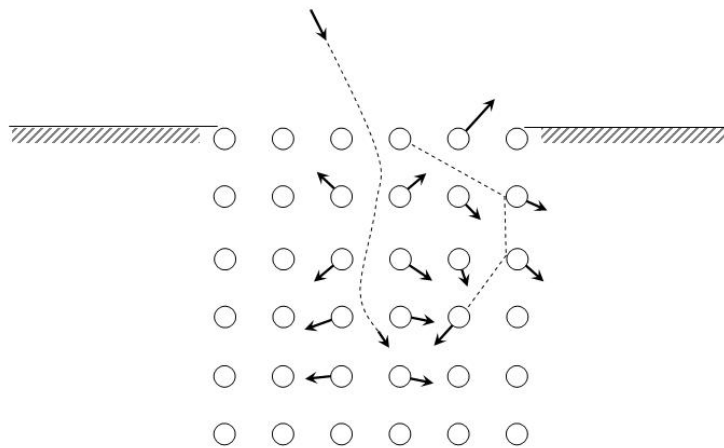


Figure 2-4 Pulvérisation dans le régime de cascade linéaire. Volume de pointe.

Si les atomes en mouvement dans la pointe peuvent atteindre l'équilibre thermodynamique local, alors la distribution de leurs énergies cinétiques doit correspondre à une distribution de Maxwell-Boltzmann et le flux d'atomes traversant la surface est caractérisé par l'équation 2-4 où T_p correspond à la *température de pointe*, et représente l'énergie moyenne des atomes dans le volume de la pointe [Thompson 1987].

$$\frac{d^3\Phi}{dE d^2\Omega} \propto E e^{-E/(kT_p)} \cos\theta$$

Équation 2-4 Distribution du flux d'atomes pulvérisés dans le régime de pointe.

La principale faiblesse de ce modèle est l'hypothèse très forte d'un équilibre thermodynamique local. En effet, le concept de température est de nature statistique et ne peut

par conséquent rigoureusement s'appliquer qu'à un système comportant un grand nombre d'éléments. Ce point est aujourd'hui encore le sujet de nombreuses controverses.

En introduisant une force de liaison en surface dont les atomes doivent s'affranchir pour être pulvérisés, une relation alternative à l'équation 2-4 peut s'écrire comme l'équation 2-5.

$$\frac{d^3\Phi}{dEd^2\Omega} \propto E e^{-(E+U_s)/(kT_p)} \cos\theta$$

Équation 2-5 *Distribution du flux d'atomes pulvérisés dans le régime de pointe en supposant une énergie de liaison de surface.*

Sigmund et collaborateurs [Sigmund 1981, Sigmund 1984] ont proposé une relation dans l'hypothèse d'un volume de pointe cylindrique semi-infini donnée par l'équation 2-6, où T_A correspond à la température ambiante (macroscopique) du solide:

$$\frac{d^3\Phi}{dEd^2\Omega} \propto E e^{-(E+U_s)/(k(T_p+T_A))} \cos\theta$$

Équation 2-6 *Distribution du flux d'atomes pulvérisé dans le régime de pointe, proposée par Sigmund et collaborateurs.*

2.1.4 Simulations numériques de la pulvérisation

Les différents modèles théoriques présentés précédemment, montre qu'une description analytique du phénomène de pulvérisation, même dans le régime de collision nucléaire, nécessite de nombreuses approximations de part la complexité du phénomène. Il apparaît que le régime de cascades linéaires de collisions est sans aucun doute celui pour lequel le traitement analytique est le plus réalisable et le plus finalisé. Cependant, de nombreuses observables restent encore inaccessibles par les approches présentées. Ainsi, ni la chronologie des événements, ni l'évolution de la composition et de la structure cristalline de la cible ne sont définissables, de plus la nature des éjecta est inconnue : il n'est pas possible de savoir si les atomes sont émis individuellement ou sous forme de molécules ou d'agrégats.

Dans ces conditions, le recours à la simulation numérique s'impose. On peut distinguer trois grandes familles de programmes de simulation de la pulvérisation. La première concerne les codes qui permettent l'intégration simultanée des équations classiques du mouvement d'un grand nombre de particules : les codes dits de *dynamique moléculaire*

(MD). Ces programmes permettent d'étudier en particulier les détails des mécanismes et l'évolution dans le temps des observables ainsi que l'utilisation de potentiels d'interaction à plusieurs corps. La seconde comprend les programmes dans lesquels la structure cristalline est également explicitement prise en compte, mais ne considérant que des collisions à deux corps : les codes dits de type Collision Binaire (BC). Ces derniers permettent de décrire l'évolution de la structure et de la composition locale du réseau, mais ne reproduisent pas les mouvements collectifs d'atomes. Le plus utilisé de ces codes BC est MARLOWE [Robinson 1974, Robinson 1989]. Enfin, la dernière famille est constituée des codes de type Approximation de Collision Binaire (BCA). Ces codes utilisent des méthodes stochastiques (Monte Carlo) pour déterminer la position des atomes cibles, sélectionner des paramètres d'impact ou des angles de diffusion. La structure cristalline de la cible n'est pas considérée. TRIM est le programme BCA le plus répandu et celui que nous avons utilisé durant cette étude¹² comme élément de comparaison.

Le potentiel d'interaction entre atomes utilisé dans le code TRIM pour définir les sections efficaces de collision, est un potentiel coulombien écrané par la fonction d'écran « universelle » de Ziegler Biersack et Lindhard (ZBL):

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \varphi_U(r/a_U)$$

$$\varphi_U(x) = 0.182e^{-3.2x} + 0.51e^{-0.942x} + 0.28e^{-0.403x} + 0.0282e^{-0.202x}$$

$$a_U = 0.8853 \frac{a_0}{Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23}}$$

Équation 2-7 *Potentiel inter atomique utilisé dans le code TRIM. Potentiel Coulombien écrané par la fonction d'écran « universelle » ZBL.*

où a_0 est le rayon de l'atome de Bohr. Le ralentissement électronique du projectile et des atomes en mouvement entre deux collisions, est estimé à partir des tables de pouvoir d'arrêt évoquées dans le chapitre I. Une présentation de la méthode de calcul utilisée dans TRIM est en annexe I.

¹² La méconnaissance des potentiels inter atomiques dans UO_2 constitue un problème majeur pour l'utilisation d'un code MD. Les cibles d' UO_2 étudiées sont poly cristallines et difficilement caractérisable pour une utilisation efficace de MARLOWE.

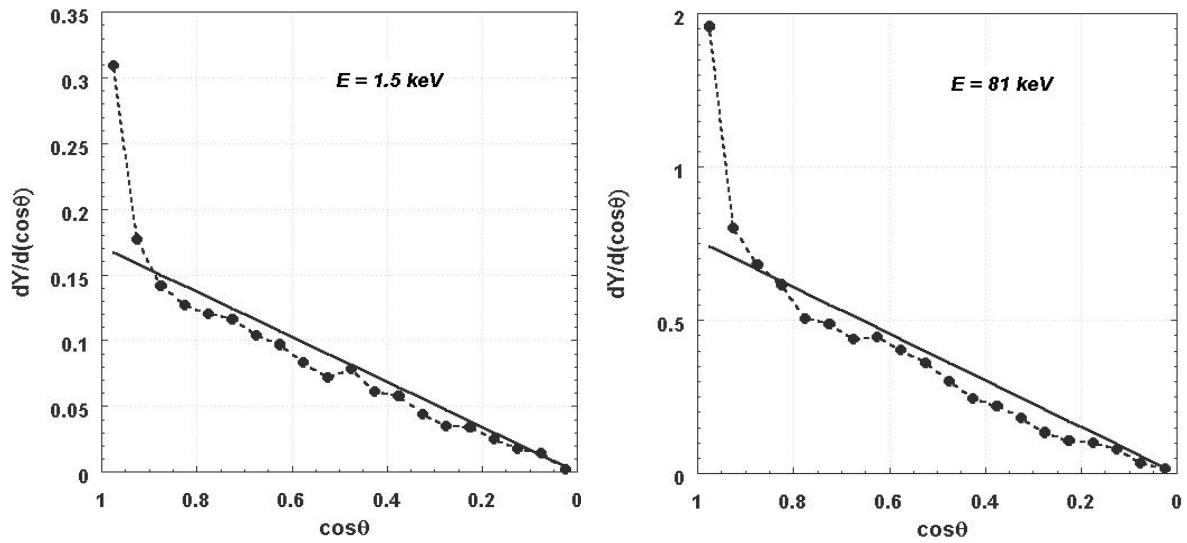


Figure 2-5 Xe sur UO_2 à 1.5 keV et 81keV. Distributions angulaires de pulvérisation d'atomes U, calculées d'après le code SRIM 2003 et en considérant une barrière de surface plane ($E_s = 2.68$ eV, énergies de déplacement, U : 40 eV ; O : 20 eV). Les droites correspondent à une distribution angulaire en $\cos\theta$, pour les mêmes rendements de pulvérisation.

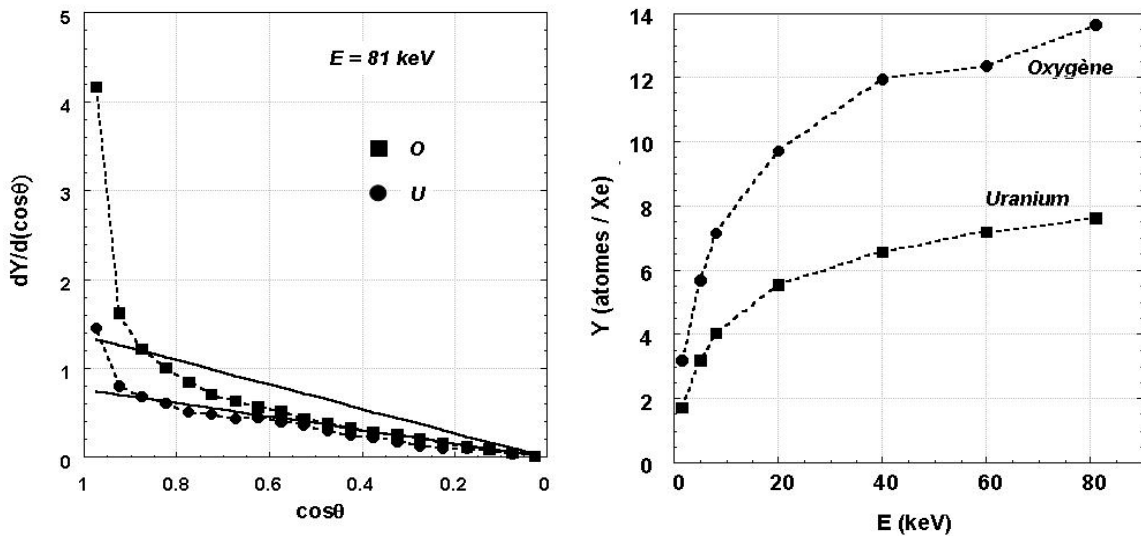


Figure 2-6 A gauche, distributions angulaires de pulvérisation de O et U calculées pour un projectile Xe de 81 keV. A droite, évolution des rendements de pulvérisation de O et U en fonction de l'énergie du projectile Xe.

Les figures 2-5 et 2-6 montrent les résultats obtenus à partir d'un calcul TRIM et après application d'une barrière de potentiel plane en surface (cf. 2.1.2), concernant la pulvérisation induite par un projectile Xe incident sur UO_2 . La valeur de l'énergie de liaison de surface ($E_s = 2.68$ eV) correspond à la moitié de l'enthalpie de vaporisation d' UO_2 à 300 K [Internet UO_2]. La figure 2-5 montre que les distributions angulaires calculées pour l'uranium,

conservent une forme similaire pour une énergie du projectile Xe de 1.5 keV et 81 keV, ce qui correspond au domaine d'énergie cinétique de notre étude. Dans les deux cas, l'émission se fait préférentiellement selon la normale à la surface. Cependant, pour les angles de plus de 25° par rapport à la normale à la surface ($\cos\theta < 0,9$), les résultats obtenus sont proches d'un comportement en simple cosinus, tel que prédit par les modèles de cascades de collisions linéaires ou de pointe. La figure 2-6 montre une comparaison des résultats obtenus par le calcul pour l'uranium et l'oxygène. La distribution angulaire de l'émission d'oxygène apparaît plus piquée selon la normale à la surface, que celle de l'uranium, ceci est un effet de l'application de la barrière plane de potentiel de surface. En effet, le calcul TRIM montre que l'énergie moyenne des atomes O parvenant à la surface est nettement inférieure à celle des atomes U. On peut considérer ici que la masse du xénon est beaucoup plus proche de celle de l'uranium que de celle de l'oxygène ($M_{Xe}/M_U \sim 0.5$ et $M_{Xe}/M_O \sim 8$), ce qui implique un transfert d'énergie plus important lors d'une collision Xe / U que lors d'une collision Xe / O. De même, lors du développement de la cascade de collision, les collisions U / U donnent lieu à un transfert d'énergie supérieur à celui possible lors d'une collision U / O. Ainsi, comparativement au cas des atomes d'uranium, les atomes d'oxygène ayant une direction proche de la normale à la surface, seront émis préférentiellement et subiront une faible réflexion.

Les résultats du calcul des rendements de pulvérisation d'oxygène et d'uranium en fonction de l'énergie du projectile, donnent des rendements compris entre 2 et 8 atomes d'uranium et entre 3 et 14 atomes d'oxygène pulvérisés par ion Xe incident, sur le domaine d'énergie de notre étude (1.5 keV à 81 keV). On remarque que ce calcul prédit une pulvérisation légèrement non stoechiométrique, puisque sur cette plage d'énergie la moyenne des rapports des rendements de pulvérisation est : $\overline{Y_O / Y_U} = 1.8$.

Ces calculs ont pour seul objectif de situer le sujet de ce travail par rapport au contexte théorique actuel. On notera à nouveau qu'il n'est jamais tenu compte ici de l'état de charge initial du projectile.

2.2 **Pulvérisation induite par ralentissement électronique**

2.2.1 **Influence de la nature du matériau**

Les projectiles dont la vitesse est supérieure à la vitesse de Bohr ($v > 2.2 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$, $E > 25 \text{ keV/A}$) sont essentiellement ralentis par interaction avec les électrons du solide. Cette forte excitation électronique locale peut conduire à la mise en mouvement des atomes de la cible et ainsi, à la pulvérisation d'atomes vers le vide. On parle alors de *pulvérisation électronique*.

Contrairement à la *pulvérisation nucléaire*, la pulvérisation électronique est un phénomène indirect qui implique l'existence de mécanismes de couplage permettant de convertir l'excitation électronique en mouvement d'atomes. Ainsi, dans ce régime, les propriétés spécifiques du matériau jouent un rôle prépondérant. Les cristaux ioniques ou les cristaux de gaz rares, sont des matériaux où l'excitation électronique conduit souvent à la formation d'excitons et pour lesquels la pulvérisation électronique est observée à faible pouvoir d'arrêt. Lorsque l'excitation électronique devient très intense, les différences de comportement entre les matériaux s'estompent et on observe une pulvérisation électronique des isolants comme des semi-conducteurs [Itoh 1987] ou des métaux. [Johnson 1993a, Brown 1993]]

2.2.2 **Approche thermodynamique ; pointe thermique**

Comparativement au modèle de cascades non linéaires de collisions pouvant exister dans le régime de ralentissement nucléaire, le transfert de l'énergie du *système électronique* vers le *système ionique* constitue une étape préliminaire. Ce transfert peut être rapide si le couplage électron phonon est efficace au sein du matériau considéré. Dans ce cas, les atomes proches de la trajectoire de l'ion sont rapidement portés à une température élevée, on parle alors de « pointe thermique ». L'évolution de la température au cœur de la trace va dépendre de la quantité d'énergie déposée, du parcours des électrons excités ainsi que des propriétés thermiques du matériau.

L'élévation subite de la température au niveau de la trace de l'ion, peut conduire à l'émission d'atomes en surface. Schématiquement, en fonction de la température atteinte au

voisinage de la trace, deux modèles sont proposés : pulvérisation par *évaporation thermique* [Jhonson 1993b, Urbassek 1984, Bringa 1999] et pulvérisation par *flux gazeux*. Le premier correspond au modèle présenté au paragraphe 2.1.3, le second correspond à une transition de phase solide / gaz irréversible. Dans les deux cas, la distribution angulaire de pulvérisation doit être proche de celle d'un flux isotrope ($dY/d\Omega \sim \cos(\theta)$). Pour ces deux modèles également, il existe un seuil en pouvoir d'arrêt en dessous duquel la pulvérisation n'a pas lieu, induit par l'énergie de liaison de surface dans le modèle d'évaporation et par la température de condensation dans le modèle de flux gazeux. Enfin, le rendement de pulvérisation doit évoluer comme $(dE/dx)^n$, avec $1 < n < 2$ pour le modèle d'évaporation et $n = 3$ pour le modèle de flux gazeux [Evatt 1980, Johnson 1987, Lucchese 1987].

2.2.3 Approche hydrodynamique ; onde de choc et impulsion de pression

Une des conséquences possibles de la grande densité d'énergie déposée par le projectile et de la présence d'un fort gradient de densité d'énergie, est la création d'une onde de choc se propageant depuis la zone excitée vers le reste du matériau. La pulvérisation peut alors être réalisée de différentes façons. Par exemple, lorsqu'une onde de choc venant de l'intérieur du matériau se réfléchit sur la surface, une ablation « mécanique » peut conduire à l'émission de particules. Après son passage, une onde de choc peut également laisser la matière dans un état thermodynamique correspondant aux conditions d'évaporation ou d'expansion par flux gazeux décrites précédemment [Reiman 1992, Mahoney 1992].

Le modèle de désorption par onde de choc considère un volume sphérique dans lequel l'énergie est déposée par le projectile lors d'une collision proche de la surface. L'éjection de particules peut avoir lieu depuis un certain point de la surface, si ce dernier est à une distance du lieu de la collision telle que l'énergie moyenne des atomes en ce point permet de franchir une barrière plane de potentiel de surface. Le calcul de l'énergie moyenne tient compte à la fois de l'énergie déposée sous forme de chaleur et de déformation plastique. Par la géométrie sphérique utilisée, ce modèle prédit une évolution du rendement de pulvérisation en $(dE/dx)^{3/2}$ [Kitazoe 1981]. Si l'estimation du rendement de pulvérisation par ce modèle est inférieure ou égale à celle obtenue par le modèle de cascade de collision linéaire, alors le modèle d'onde de choc n'est plus valide dans le domaine d'énergie considéré (onde de choc trop faible). Il est à noter ici, que le fort taux d'ionisation des atomes de la cible sur le trajet d'un ion rapide peut

conduire à un mouvement collectif des atomes ionisés se repoussant, assimilable à une onde de choc. Cette possibilité dépend essentiellement de la durée de vie des trous ainsi créés et peut être envisagée dans le cas d'un matériau isolant. On parle alors d'explosion Coulombienne.

Le modèle de désorption par impulsion de pression suppose une diffusion classique de l'énergie, depuis la zone initialement excitée du matériau vers le reste du matériau. L'évolution temporelle du gradient de densité d'énergie lors de la diffusion peut être assimilé à une impulsion de pression locale. Si la composante perpendiculaire de la pression en un point de la surface est supérieure à une certaine pression critique, dépendante de l'énergie de liaison de surface, alors des particules peuvent être pulvérisées. On parle alors d'effet "popcorn" [Fenýo 1990]. Ce modèle prédit une distribution angulaire de pulvérisation sous incidence normale fortement anisotrope et piquée à 45° autour de la normale à la surface. Le rendement de pulvérisation doit évoluer en fonction du pouvoir d'arrêt comme $(dE/dx)^3$.

2.2.4 Pulvérisation d'UO₂ dans le régime du ralentissement électronique ; résultats expérimentaux.

La pulvérisation du dioxyde d'uranium par des ions lourds dans le régime du ralentissement électronique a été le sujet de la thèse de Sandrine Schlutig au CIRIL. [Schlutig 2001]. Cette étude a été réalisée auprès de la ligne Sortie Moyenne Energie (SME) du GANIL, qui délivre des ions dont l'énergie peut atteindre plus de 10 MeV/A. Les faisceaux utilisés ont permis d'explorer une large gamme de pouvoir d'arrêt des ions à l'entrée dans le solide, correspondant à des dépôts d'énergie au voisinage de la surface de 6 keV/nm à 55 keV/nm.

La méthode expérimentale employée est celle dite des *collecteurs*. Cette méthode que nous avons également utilisée est détaillée dans le chapitre 3. Les résultats présentés ici, ont été obtenus par irradiation de cibles d'oxyde d'uranium enrichies en isotope ²³⁵U. Les collecteurs ont ensuite été irradiés par un flux de neutrons thermiques provoquant la fission de l'isotope radioactif. Après attaque chimique, les traces laissées dans les collecteurs par les fragments de fission sont révélées et peuvent être observées par microscopie optique. Le comptage de ces traces en chaque point des collecteurs permet de déterminer la distribution angulaire d'émission d'atomes U.

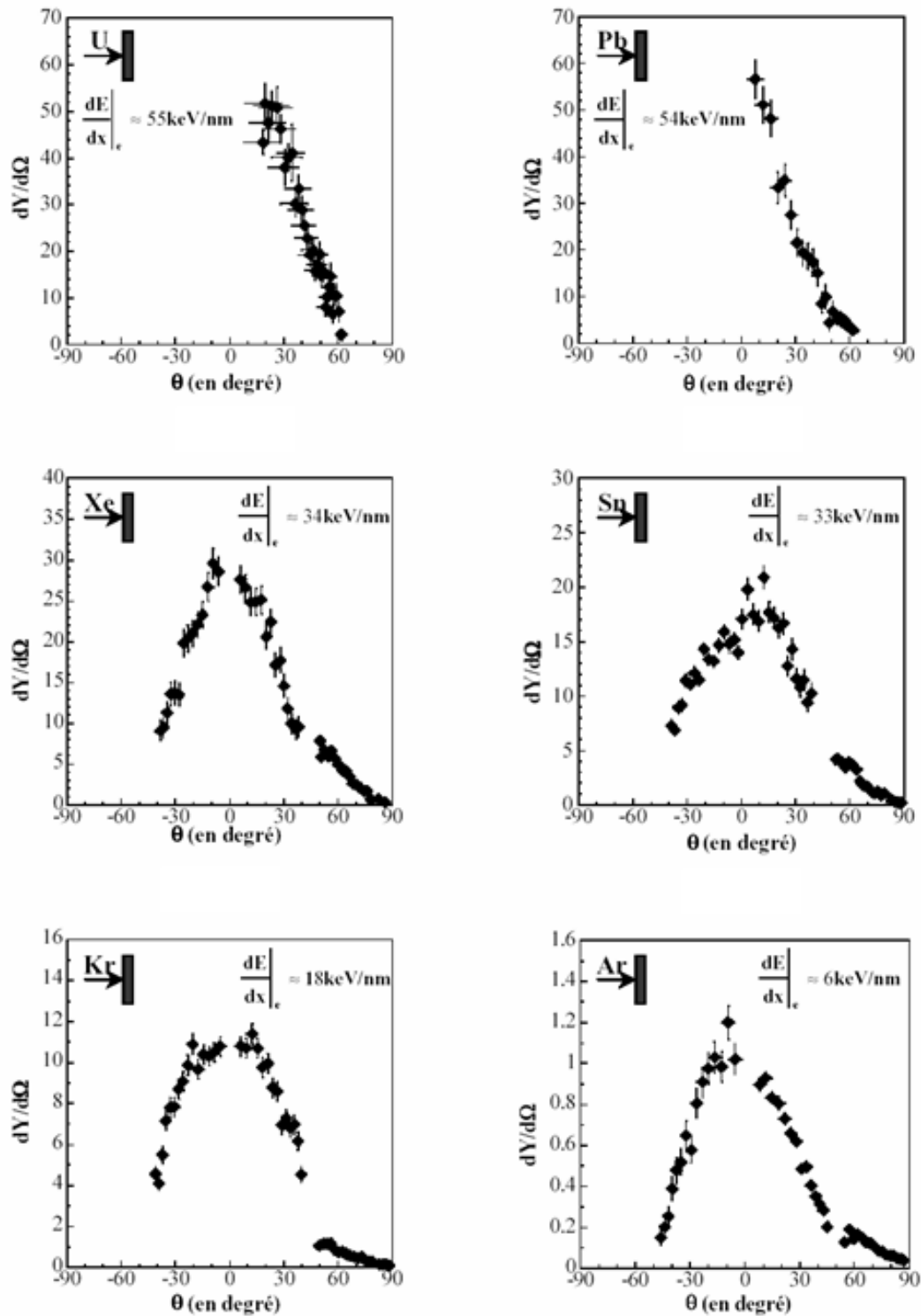


Figure 2-7 Distributions angulaires des atomes d'uranium pulvérisés lors de l'irradiation d'une cible d' UO_2 par des ions $^{238}\text{U}^{35+}$ de 3,4 MeV/A, $^{208}\text{Pb}^{53+}$ de 4,5 MeV/A, $^{129}\text{Xe}^{44+}$ de 7,6 MeV/A, $^{116}\text{Sn}^{36+}$ de 4,6 MeV/A, $^{78}\text{Kr}^{32+}$ de 10,8 MeV/A et $^{40}\text{Ar}^{17+}$ de 11,3 MeV/A, sous incidence normale [Schlutig 2001].

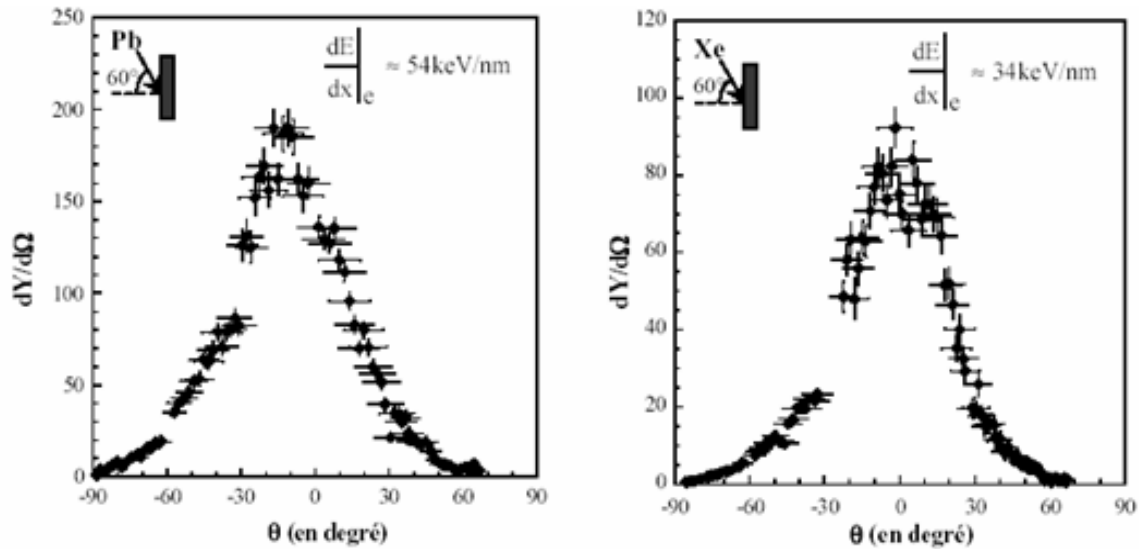


Figure 2-8 Distribution angulaires des atomes d'uranium pulvérisés lors de l'irradiation d'une cible d' UO_2 par des ions $^{208}\text{Pb}^{53+}$ de 4.49 MeV/A et des ions $^{129}\text{Xe}^{44+}$ de 7.6 MeV/A., sous incidence oblique à 60° par rapport à la normale à la surface [Schlutig 2001].

L'ensemble de ces résultats montre que l'émission des particules contenant de l'uranium (atomes, molécules ou agrégats, neutres ou chargés) se fait préférentiellement selon la normale à la surface et ceci indépendamment de l'angle d'incidence du faisceau.

Des fonctions de deux types ont été ajustées aux résultats expérimentaux. La première étant de la forme $\text{Acos}(\theta)^n$ correspondant à la prédiction générale des différents modèles thermiques qui ont été présentés précédemment. La seconde étant d'une forme plus complexe¹³, et correspondant à un modèle d'écoulement gazeux supersonique. Cette dernière est la plus ajustée aux résultats expérimentaux.

L'intégration sur les angles d'émission des deux fonctions obtenues après ajustement, permet de déterminer le rendement total de pulvérisation d'atomes d'uranium (fig.2-9). Les résultats obtenus sous incidence normale et sous incidence oblique, présentent un comportement similaire en fonction du pouvoir d'arrêt : $Y \propto (dE/dx)^{2,6}$ en incidence normale et $Y \propto (dE/dx)^{2,5}$ en incidence oblique à 60° . De plus, le rendement de pulvérisation lors d'une irradiation en incidence oblique est légèrement supérieur à celui obtenu en incidence normale.

¹³ $C[(1+2\mathcal{M}^2 \cos^2(\theta+\theta_0))(\text{erf}(\mathcal{M} \cos(\theta+\theta_0))+1)]\exp(-\mathcal{M}^2 \sin^2(\theta+\theta_0))$, où \mathcal{M} correspond au nombre de Mach de la vitesse d'écoulement.

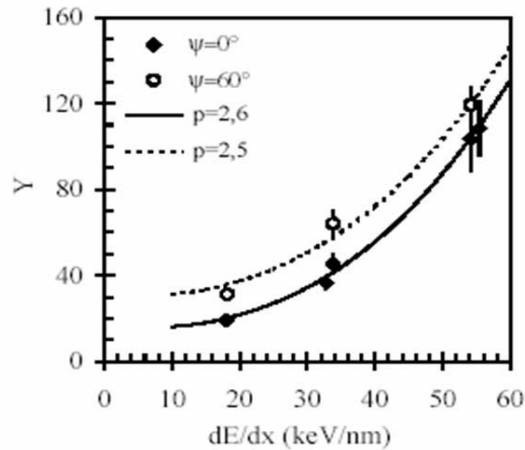


Figure 2-9 Rendements de pulvérisation d'atomes d'uranium en fonction du pouvoir d'arrêt, obtenus par intégration des courbes de tendance des distributions angulaires d'émission issue d'un modèle de flux gazeux supersonique [Schlutig 2001].

2.3 Pulvérisation induite par des ions lents multichargés ; effet de la charge du projectile.

Nous avons vu précédemment qu'à la fois le ralentissement nucléaire et le ralentissement électronique d'un ion dans la matière peuvent être à l'origine de la pulvérisation de particules depuis la surface. Ces deux régimes de pulvérisation, *nucléaire* et *électronique* sont souvent bien distincts car dépendants de l'énergie du projectile et de la réponse du matériau. Cependant, une intense excitation électronique du voisinage de la surface peut être obtenue lors de l'interaction avec un ion lent et multichargé. Il est donc intéressant d'étudier comparativement la réponse d'un solide soumis à une excitation électronique intense obtenue par deux voies différentes : excitation électronique collisionnelle et par capture.

2.3.1 Pulvérisation et influence de la charge du projectile ; résultats expérimentaux

L'étude de l'influence de la charge initiale d'un ion lors de l'interaction avec une surface a déjà fait l'objet de plusieurs expériences. L'influence de l'énergie potentielle transportée par un ion multichargé sur le phénomène de pulvérisation a notamment été étudiée en fonction de la nature et des propriétés électriques du matériau irradié, cristaux ioniques ou covalents, isolant ou (semi)conducteur.

En particulier, T.A. Tombrello [Tombrello 1989] et collaborateurs ont mesuré les distributions angulaires et les rendements de pulvérisation en fonction de l'état de charge de l'ion incident à basse énergie, sur l'or (Au) l'iodure de césium (CsI, cristal ionique) et le niobate de lithium (LiNbO₃, oxyde covalent). La technique utilisée pour ces expériences est celle dite des collecteurs. Les résultats obtenus concerne donc l'émission d'atomes éjectés sous toutes les formes (atomes, molécules, agrégats, neutres ou chargés). Ces expériences ont montré, que la distribution angulaire de pulvérisation dépend du matériau irradié pour un état de charge donné. En effet, les résultats correspondent à une loi en $dY/d\Omega \propto \cos(\theta)^n$, avec n compris entre $0,68 \pm 0,01$ pour CsI et $1,97 \pm 0,11$ pour Au, pour le même état de charge du projectile et la même énergie cinétique (Ar⁴⁺, 48 keV). Aucune dépendance claire du profil de

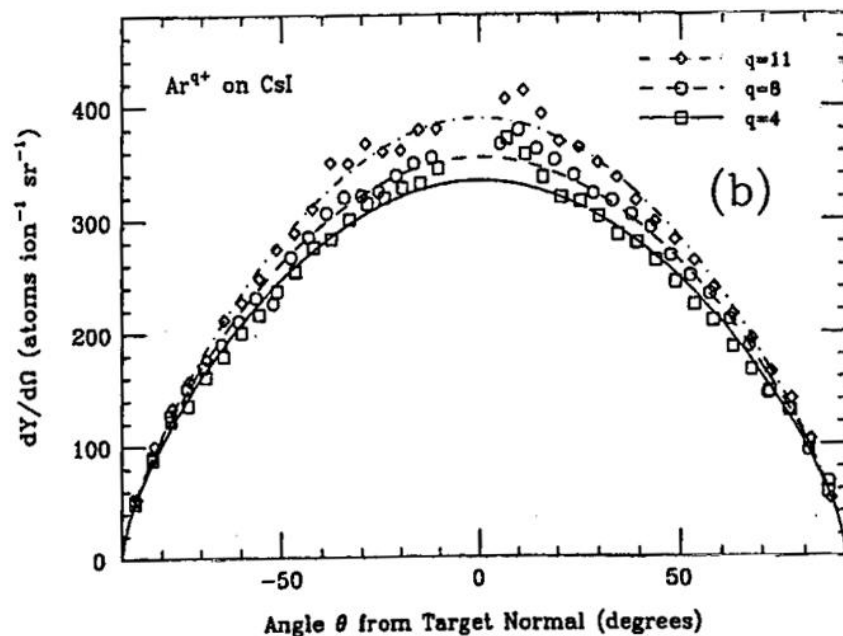


Figure 2-10 Distributions angulaires de pulvérisation de CsI pour différents états de charge de l'ion Ar^{q+}. Energie cinétique égale à 48, 48, 60 keV respectivement pour q=4+, q=8+ et q=11+ [Tombrello 1990].

la distribution angulaire en fonction de l'état de charge du projectile n'a été observée, à ce moment, pour aucune de ces cibles (fig. 2-10).

La dépendance la plus importante du rendement de pulvérisation total en fonction de l'état de charge du projectile, a été observée pour la cible de CsI. Une augmentation du rendement de pulvérisation de 1250 ± 30 atomes pulvérisés par ion pour Ar⁴⁺ à 1420 ± 60 at./ion pour Ar¹¹⁺ a été mesurée, soit un accroissement d'environ 13% (fig. 2-11). Ces rendements correspondent à la somme de la quantité de Cs et de I pulvérisés, sans distinction entre les deux éléments du fait de la technique expérimentale utilisée. Mais comme l'énergie

cinétique des ions Ar^{11+} était supérieure à celle des ions Ar^{4+} et Ar^{8+} (respectivement 60 keV et 48 keV), il n'est pas évident que l'augmentation du rendement de pulvérisation provienne du changement d'état de charge.

Dans les mêmes conditions, aucun effet de l'état de charge du projectile sur le rendement de pulvérisation de la cible métallique d'or n'a été observé.

Ces résultats indiquent donc que, dans les conditions de cette expérience, le profil des distributions angulaires dépend de la nature de la cible pulvérisée mais pas de l'état de charge du projectile. Une légère augmentation du rendement de pulvérisation, avec la charge des ions, de deux isolants de nature différente (ionique et covalent) est mise en avant comparativement aux résultats obtenus sur une cible métallique d'or pour laquelle le rendement reste constant ; mais les différentes irradiations n'ont pas été réalisées avec des faisceaux de même énergie. Il n'est donc pas possible de conclure clairement, d'après ces résultats, quant à un effet éventuel de la charge des ions sur la pulvérisation.

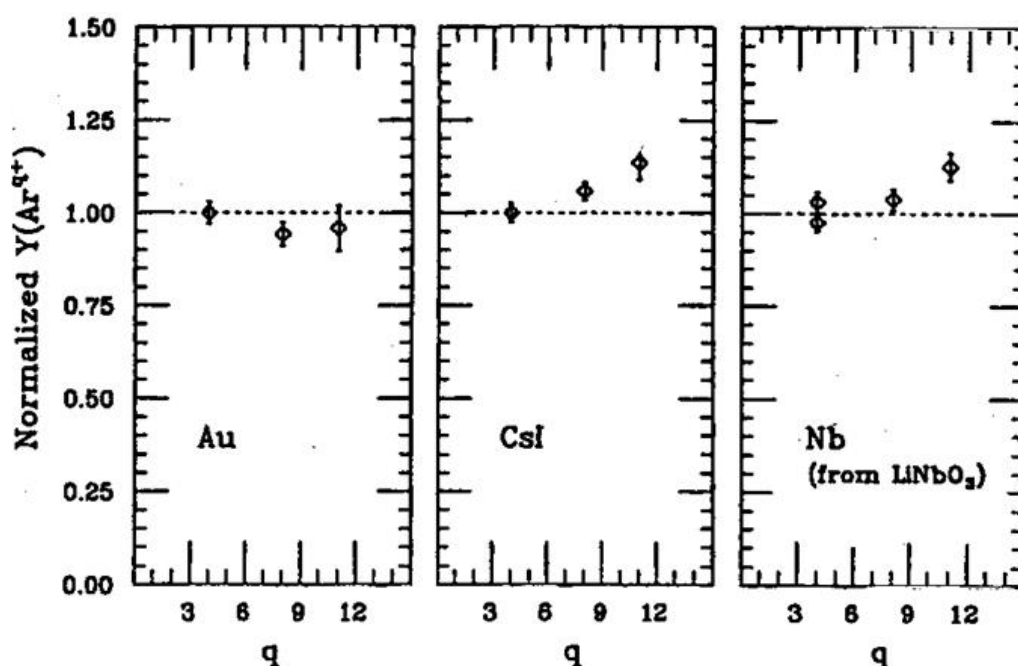


Figure 2-11 Rendements totaux de pulvérisation, normalisés pour chaque cible par rapport au rendement correspondant à l'ion Ar^{4+} [Tombrello 1990].

Plus récemment, différents groupes se sont intéressés aux interactions ions lents multichargés-surface par l'étude de la pulvérisation. Des résultats particulièrement intéressants ont été obtenus, notamment par la mesure de rendements de pulvérisation.

Une technique de mesure de perte de masse par microbalance à quartz a été utilisée par T. Neidhart et collaborateurs pour la détermination des rendements de pulvérisation. Les effets de la charge de l'ion incident ainsi que de l'énergie cinétique, ont été étudiés sur différents matériaux isolants. Le fluorure de lithium (LiF) a fait l'objet d'une attention particulière. Il a été montré [Neidhart 1995] que la perte de masse d'une couche mince polycristalline de LiF (300 nm), lors de l'irradiation par des ions Ar de charge 1+ à 9+, augmente linéairement avec l'énergie potentielle de l'ion incident (fig. 2-12) et ceci quelque soit l'énergie cinétique du projectile comprise entre 10 eV et 1000 eV.

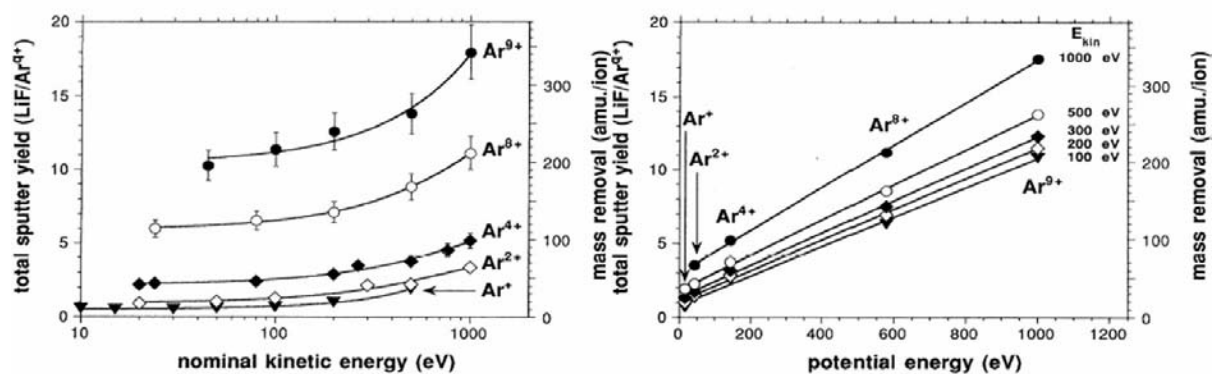


Figure 2-12 Rendements de pulvérisation de LiF irradié par des ions Ar^{q+} ($1 < q < 9$) d'énergie cinétique comprise entre 10 eV et 1000 eV [Niedhart 1995].

La technique expérimentale utilisée ne permettant pas de connaître la nature des éléments pulvérisés, les échelles de la figure 2-12, indiquant le nombre de molécules de LiF pulvérisées par ion incident, sont déduites des pertes de masse mesurées en supposant une pulvérisation stoechiométrique de la surface. Les irradiations ont toutes été réalisées en portant les échantillons à une température de 150° C et en conservant une densité de courant ionique inférieure à 10 nA/cm². Aucun effet de chargement macroscopique de la surface des échantillons n'a été observé par les auteurs.

En utilisant la même technique de mesure de perte de masse, M. Sporn et collaborateurs [Sporn 1997] ont étudié la pulvérisation de l'oxyde de silicium (SiO₂). Un accroissement du rendement de pulvérisation en fonction de l'état de charge du projectile a également été observé (fig. 2-13).

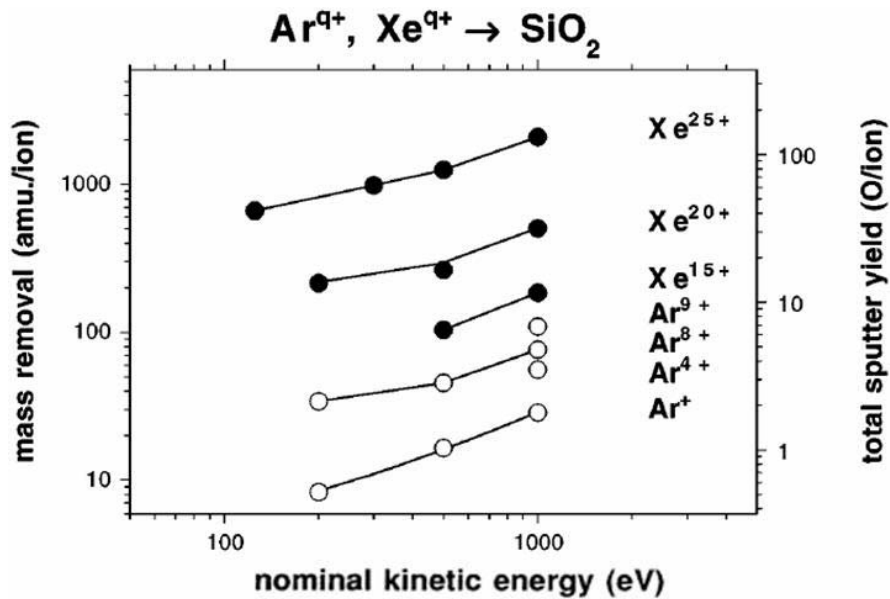


Figure 2-13 Rendement de pulvérisation de SiO₂, irradié par des ions Ar^{q+} (1 < q < 9) et Xe^{q+} (15 < q < 25) d'énergie cinétique comprise entre 100 et 1000 eV [Sporn 1997].

Suite à ces expériences, G. Hayderer et collaborateurs [Hayderer 2001] ont étudié l'alumine (Al₂O₃) et l'oxyde de magnésium (MgO) et montré que le rendement de pulvérisation de chacun de ces deux isolants augmente avec la charge du projectile (fig. 2-14). Cependant, dans le cas de MgO, les résultats obtenus semblent indiquer une forte dépendance du rendement de pulvérisation vis-à-vis de l'énergie cinétique du projectile, contrairement aux résultats obtenus pour LiF, SiO₂ et Al₂O₃. En effet l'extrapolation des résultats semble indiquer que le rendement de pulvérisation tend vers zéro lorsque l'énergie cinétique du projectile tend vers zéro et ce, quelque soit l'état de charge considéré. Ceci indique que la pulvérisation ne semble pas réalisable sans dépôt d'énergie cinétique dans le cas de MgO, contrairement aux matériaux cités précédemment, pour lesquels l'extrapolation des résultats indique qu'une pulvérisation induite uniquement par l'énergie potentielle de l'ion incident est envisageable (rendement non nul pour une énergie cinétique nulle).

Lors de cette série d'expériences, les auteurs ont également remarqué une forte dépendance du rendement de pulvérisation avec la fluence d'irradiation, soit le nombre d'ions ayant irradié la cible, pour Al₂O₃ comme pour MgO. Ainsi, une diminution subite des rendements de pulvérisation a été observée pour des doses d'environ 2.10¹⁴ ions/cm² et 2.10¹³ ions/cm², pour MgO et Al₂O₃ respectivement. Dans le cas de MgO, l'origine de cette baisse subite du rendement de pulvérisation est attribuée à la formation en surface d'une couche de MgO₂ lors de la préparation de l'échantillon, dont le rendement de pulvérisation serait

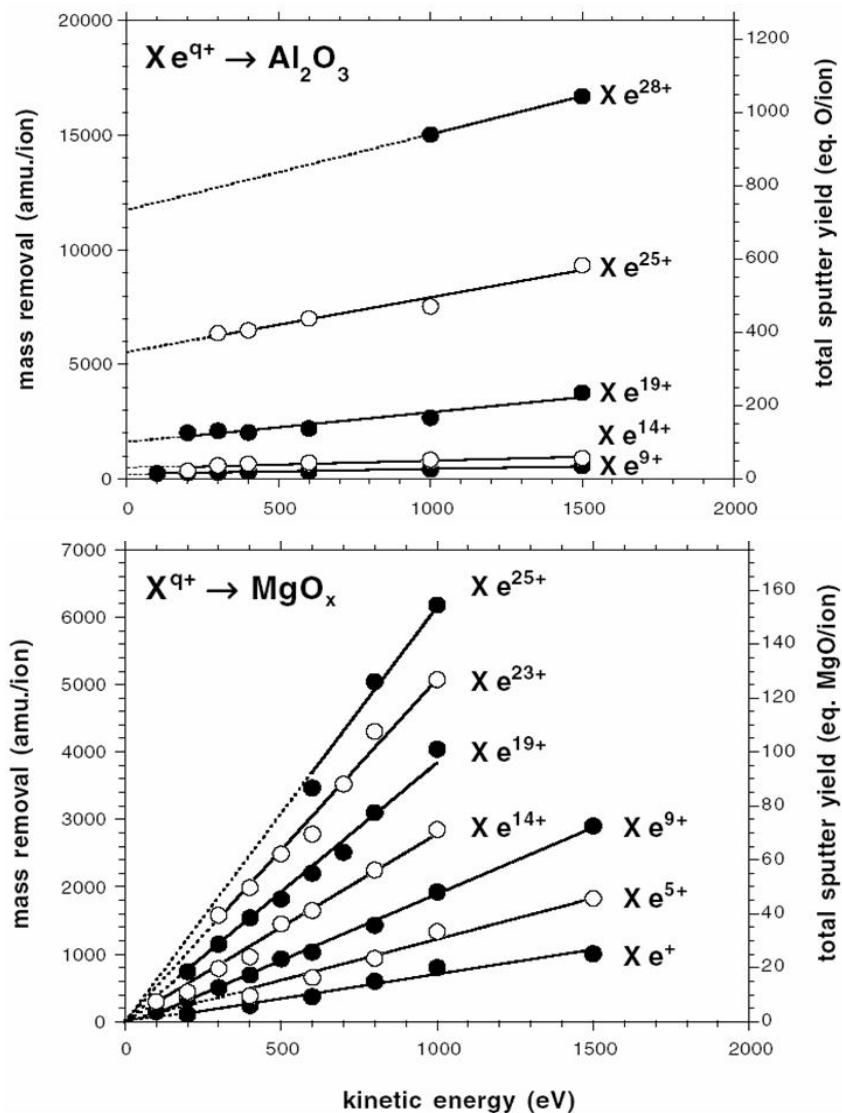


Figure 2-14 Rendement de pulvérisation de Al_2O_3 , et de MgO_x , irradiés par des ions Xe^{q+} ($1 < q < 28$) d'énergie cinétique comprise entre 100 et 1500 eV [Hayderer 2001].

supérieur à celui de MgO. Dans le cas de Al_2O_3 , la pulvérisation préférentielle de l'oxygène en surface jusqu'à formation d'une couche métallique d'aluminium, peut être à l'origine de la brusque transition de régime du rendement de pulvérisation. Un retour aux valeurs initiales du rendement de pulvérisation après mise à l'air des échantillons appuie ces interprétations.

Les résultats présentés jusqu'ici ne permettent pas de connaître la nature des particules pulvérisées : atomes isolés, molécules ou agrégats, chargés ou neutres. En utilisant des techniques adaptées à la mesure des ions secondaires, des résultats particulièrement importants pour notre étude, ont été obtenus par un groupe américain sur la pulvérisation de l'oxyde d'uranium.

T. Schenkel [Schenkel 1998] et collaborateurs ont étudié la pulvérisation de l'oxyde d'uranium induite par des ions très chargés. Dans ce travail, les rendements totaux de pulvérisation et d'ions secondaires ont été mesurés, respectivement par une technique de collection des éjecta et par spectrométrie d'ions secondaires par temps de vol (TOF-SIMS). Les cibles utilisées ont été préparées à partir d'échantillons d'uranium métalliques polycristallins polis par électro-érosion, puis oxydés à l'air, l'épaisseur de la couche d'oxyde étant estimée par les auteurs à plusieurs centaines de nanomètres. Des faisceaux d'ions d'état de charge extrêmement élevé ont été utilisés et les mesures ont été réalisées avec des projectiles allant du Xe^{27+} jusqu'au Th^{70+} .

La figure 2-15 montre un spectre de temps de vol des ions secondaires positifs émis lors de l'interaction d'un faisceau d'ions Au^{69+} de 220 keV avec une cible d'oxyde d'uranium. On observe des agrégats lourds $(\text{UO}_x)_n^+$ simplement chargés comprenant jusqu'à sept atomes d'uranium. Parallèlement, des mesures de rendements totaux de pulvérisation ont été réalisées pour différents états de charge du projectile, permettant une comparaison avec les rendements de pulvérisation d'agrégats chargés (fig. 2-16). Une croissance des rendements totaux de pulvérisation et des rendements d'émission d'agrégats chargés quel que soit leur taille, a été observée lorsque la charge du projectile augmente.

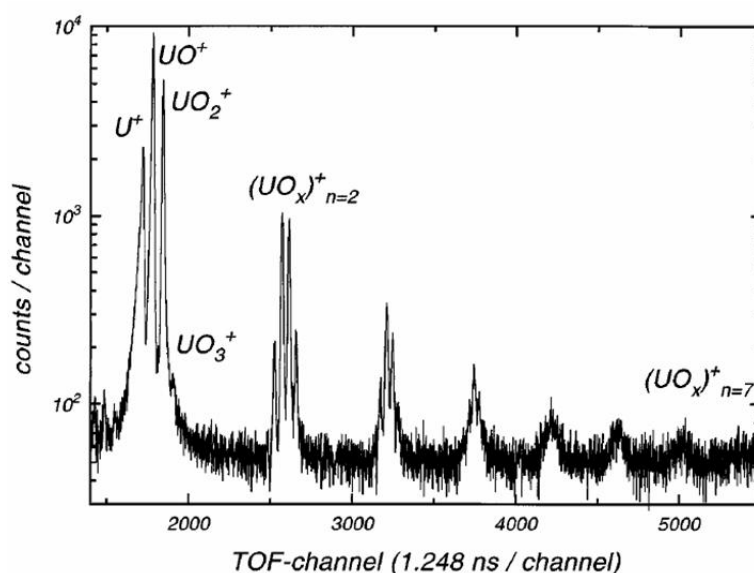


Figure 2-15 Spectre TOF-SIMS des ions secondaires résultant de l'interaction d'un ion Au^{69+} avec une surface de d'oxyde d'uranium à une énergie cinétique de 220.8 keV [Schenkel 1998].

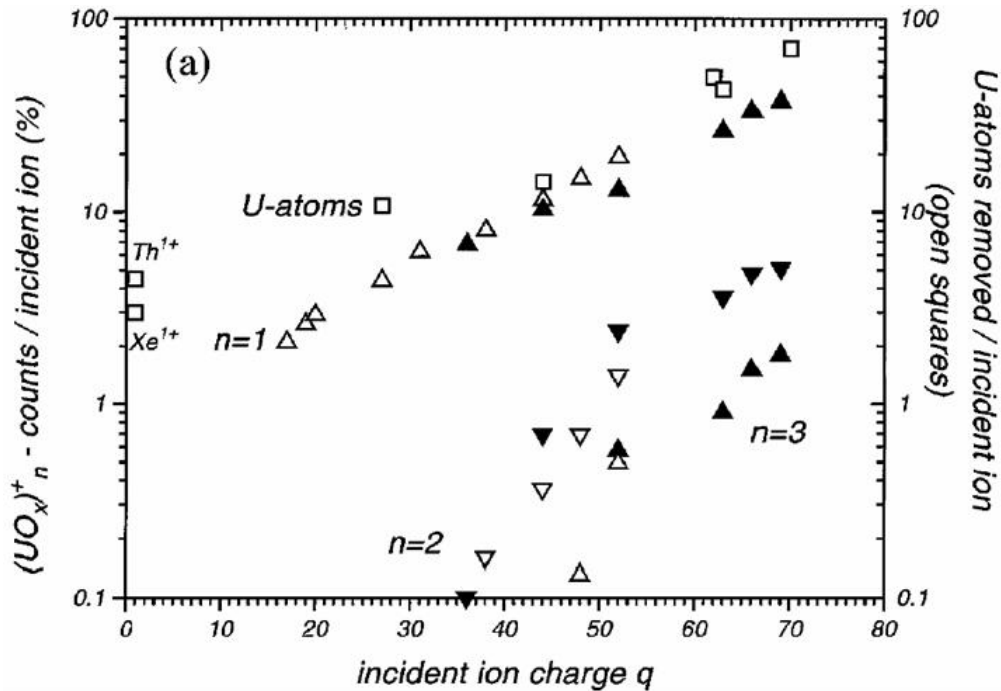


Figure 2-16 Rendements totaux de pulvérisation d'atomes d'uranium (carrés vides) en fonction de l'état de charge du projectile ($v = 0,3 v_{Bohr}$). Rendement d'agrégats $(UO_x)_n^+$ ($n = 1,2,3$) en fonction de l'état de charge du projectile ($v = 0,2 v_{Bohr}$), mesurés pour Xe^{17-52+} (triangles vides) et Au^{36-69+} (triangles pleins) [Schenkel 1998].

Cette comparaison a permis d'établir le rapport des rendements d'ions secondaires et des rendements totaux de pulvérisation. Le rapport du rendement d'ions secondaires et de pulvérisation permet de définir une probabilité d'ionisation des particules pulvérisées. Il apparaît alors que cette probabilité d'ionisation est comprise entre 0,4 et 0,9 %. Autrement dit, 0,4 à 0,9 % des particules pulvérisées le sont sous forme d'ions, la vaste majorité des particules pulvérisées sont donc neutres.

Toutefois notons que, d'une part, les résultats ont été obtenus à vitesse constante, pour des projectiles de masses différentes, donc d'énergies cinétiques différentes, et d'autre part, les rendements de pulvérisation totaux n'ont pas été obtenus à la même vitesse de projectile que les rendements d'ions secondaires ($0.3 v_{Bohr}$ et $0.2 v_{Bohr}$, respectivement). Pour un faisceau d'ion donné, ce rapport de vitesses correspond à un rapport d'énergie cinétique égale à 2,25. Ces points seront abordés plus en détails par la suite.

2.3.2 Modèles proposés ; explosion coulombienne et désorption par migration de défauts.

Lors de l'interaction ion lent multichargé-surface, la neutralisation du projectile a très probablement lieu avant même que l'ion n'atteigne la surface, par l'intermédiaire de multiples échanges d'électrons avec la surface. Cependant, l'inversion de la population électronique de l'atome ainsi créé constitue un état très excité (cf. 1-3-2). Ainsi, il est très probable qu'une grande partie de l'énergie potentielle transportée par l'ion soit libérée sous la surface [Hattas 1999]. La succession de transitions Auger impliquées lors de la désexcitation de l'ion, permet la conversion de l'énergie potentielle du projectile en énergie cinétique des électrons émis et en excitation électronique d'une région réduite au voisinage de la surface. De telles perturbations de la structure électronique de la surface d'un métal seront rapidement atténuées et l'énergie sera dissipée vers l'ensemble du solide. Par contre, les matériaux dans lesquels le nombre d'électrons libre est réduit (semiconducteurs ou isolants) peuvent éventuellement subir des modifications structurales, si le système électronique ne peut rapidement retourner vers un état d'équilibre. Dans ce dernier cas, la formation de défauts cristallins, la désorption ou la pulvérisation de la surface peuvent devenir les voies les plus rapides d'un retour à l'équilibre. Ce contexte particulier est à l'origine de la pulvérisation induite par l'énergie potentielle du projectile.

Actuellement, deux interprétations spécifiques à la pulvérisation induite par l'énergie potentielle du projectile ont été proposées.

La première s'appuie sur une mise en mouvement initiale des atomes par répulsion coulombienne, suite à la création d'un volume fortement ionisé au voisinage de la surface. Le modèle de pulvérisation par *explosion coulombienne* (EC) [Verkhoturov 2001, Parilis 2001, Bitensky 1979] prédit une émission d'ions secondaires chargés positivement directement induite par la forte répulsion électrostatique dans la zone de déplétion d'électrons. Par la suite, l'onde de choc générée par cette EC peut conduire à l'ablation de la surface et à l'émission de particules neutres (atomes, agrégats). Ainsi, le modèle de pulvérisation par EC prédit à la fois une augmentation du rendement d'ions secondaires et de neutres avec l'énergie potentielle du projectile.

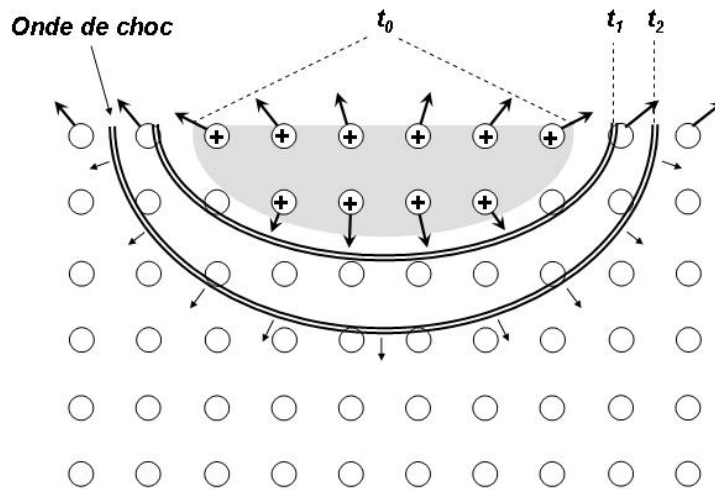


Figure 2-17 Représentation schématique de la pulvérisation potentielle par explosion Coulombienne

Le principal argument à l'encontre du modèle de pulvérisation par EC concerne la durée de vie des trous créés dans le solide, qui, même dans les isolants, peut être suffisamment courte pour conduire à une neutralisation avant que les atomes du réseau ne puissent gagner une énergie importante par répulsion électrostatique [Aumayr 1999]. Cependant, il a été avancé que la création d'une grande densité de trous peut considérablement augmenter leur durée de vie [Mochiji 1996, Schenkel 1999].

Il a été montré expérimentalement que la grande majorité des particules pulvérisées sont neutres [Neidhart 1995, Schenkel 1998a, Schenkel 1998b, Schenkel 1999], ce qui est en contradiction avec l'existence d'une zone très fortement chargée, pendant une longue durée, au voisinage du point d'impact du projectile.

Une seconde interprétation donnée aux résultats relatifs à la pulvérisation potentielle est celle de Aumayr et collaborateurs, le modèle de *pulvérisation par migration de défauts*. Celui-ci considère la formation de défauts électroniques localisés, en réponse à l'excitation de la bande de valence du solide [Neidhart 1995b, Sporn 1997, Aumayr 1999, Hayderer 1999] par l'ion multichargé. Dans certains matériaux isolants, tels que les halogénures d'alcalins et SiO_2 , cette excitation de la bande de valence conduit à une déformation du réseau agissant comme piège pour les trous ou excitons créés, ces défauts constituent alors respectivement des *trous auto piégés* et des *excitons auto piégés*.

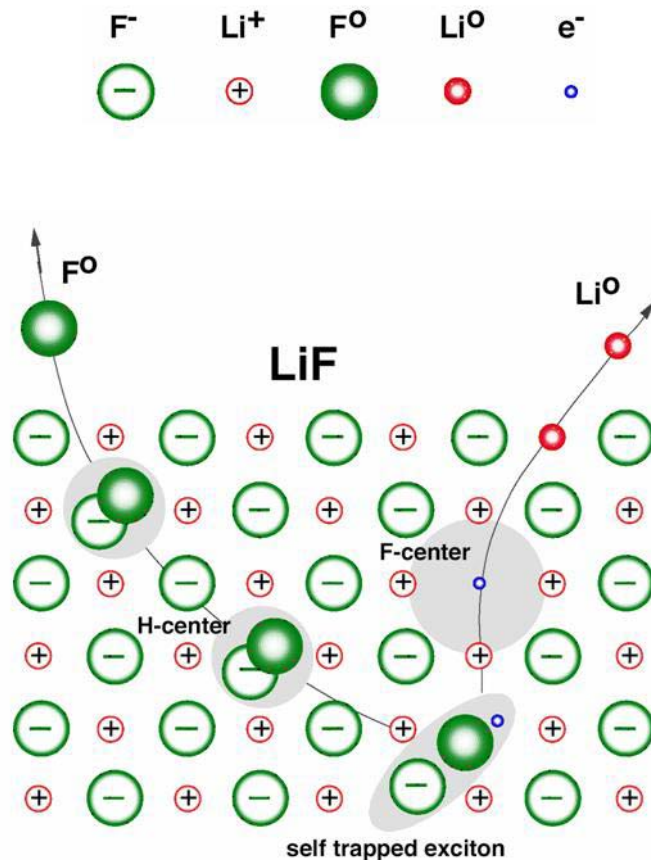


Figure 2-18 Représentation schématique de la pulvérisation potentielle par migration de défauts, dans le cas de LiF

La figure 2-18 montre l'application du modèle de pulvérisation potentielle par migration de défauts dans le cas de LiF. L'excitation de la bande de valence par l'ion multichargé peut conduire à la formation d'un exciton auto piégé, notamment par neutralisation Auger du projectile. A température ambiante, cet exciton auto piégé va rapidement se scinder en deux centres colorés, un centre H (ion moléculaire F_2 à la position d'un anion du réseau) et un centre F (un électron localisé sur un site anionique). Les centres F et H créés au cœur du matériau peuvent ensuite diffuser vers la surface, où le centre H s'annihile pour former un atome neutre F^0 et le centre F peut neutraliser un cation Li^+ pour former un atome neutre Li^0 .

Ainsi, le modèle de désorption par migration de défauts électroniques prédit une émission d'atomes neutres peu énergétiques depuis la surface, ce qui constitue un point de concordance avec les observations expérimentales. Les premières mesures de rendement de pulvérisation [Sporn 1997, Hayderer 2001, Niedhart 1995, Aumayr 1999] avaient montré une forte influence de l'état de charge du projectile sur la pulvérisation de cible de SiO_2 , LiF,

NaCl et aucun effet de la charge sur les cibles de Au, et Si. Or les trois matériaux pour lesquels un effet de la charge avait pu être mesuré présentent un fort couplage électron phonon permettant la création d'excitons et de trou auto piégés. Le modèle de pulvérisation par migration de défaut semblait donc parfaitement correspondre à ces résultats.

Par la suite, les résultats de G. Hayderer et collaborateurs (fig. 2-14) ont montré l'existence d'une augmentation des rendements de pulvérisation de MgO_x induite par l'énergie potentielle de l'ion. Or l'oxyde de magnésium est un isolant à très faible couplage électron phonon, au sein duquel des défauts électroniques auto piégés ne peuvent être créés.

Afin de lever la contradiction apparente de ces résultats avec le modèle de pulvérisation potentielle, une généralisation de celui-ci a été proposé : la *pulvérisation potentielle assistée par énergie cinétique*. Dans le cadre de la désorption assistée par migration de défauts, ce modèle suppose que les déplacements atomiques induits par une cascade de collisions élastiques, peuvent créer des sites de piégeage pour les électrons excités, trous ou excitons. Ce scénario peut être traduit par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dY}{dt} = c_P N_{ST} + c_{KP} N_{LD} N_{ED}$$

Équation 2-8 Equation du taux de pulvérisation dans le modèle de pulvérisation potentielle assistée par énergie cinétique [Aumayr 1999]

Où N_{ST} , N_{LD} et N_{ED} correspondent respectivement aux taux de création de défauts électroniques auto piégés, au taux de création de défauts cristallins et au taux de création de défauts électroniques. Le coefficient c_P décrit le rendement de conversion d'un défaut électronique en désorption de particules en surface et c_{KP} , le rendement de conversion en désorption de particules associé à une paire de défauts électronique et structural. Dans le cas de MgO_x , N_{ST} est nul et N_{LD} est également nul lorsque l'énergie cinétique du projectile est nulle. Ainsi, le rendement de pulvérisation tend vers zéro lorsque l'énergie cinétique du projectile tend vers zéro. De même, le rendement augmente linéairement avec l'énergie cinétique du projectile si le nombre de défauts cristallins créés est proportionnel à l'énergie cinétique du projectile. Dans les matériaux où les défauts électroniques peuvent être auto piégés, alors le rendement de pulvérisation augmente également linéairement avec l'énergie cinétique du projectile, puisque des défauts électroniques supplémentaires pourront être piégés par les défauts cristallins.

Ce modèle de pulvérisation potentielle assistée par énergie cinétique est valable, d'après les auteurs, quelque soit le matériau isolant considéré. On remarquera cependant que ce modèle, sous sa forme actuelle, ne permet pas d'expliquer l'émission d'agrégats lors de la pulvérisation.

2.4 En résumé

La pulvérisation induite par des ions lents multichargés ne peut être interprétée uniquement à partir des modèles de collision simple, de cascade de collision linéaires ou non linéaires. L'effet de la charge élevée des ions doit être pris en compte comme le montre différents résultats expérimentaux. Les interprétations proposées aujourd'hui, modèles d'explosion coulombienne et de pulvérisation potentielle, ne permettent pas encore de décrire précisément les nombreux mécanismes impliqués et sont, sur plusieurs points, remis en question par les observations expérimentales.

Outre l'effet de l'ionisation très localisée du solide au voisinage de la surface, induite par la neutralisation de l'ion incident, il est également envisageable qu'une modification importante de l'écrantage des charges des noyaux atomiques du projectile ou du solide, conduise à une augmentation significative des sections efficaces de collision et, ainsi, à un accroissement de la densité d'énergie déposée sur les atomes de la cible, comparativement au cas d'un ion proche de l'équilibre de charge dans ce domaine d'énergie. Cependant, cette éventualité n'est considérée dans aucun des modèles proposés actuellement.

3. Dispositifs expérimentaux et techniques d'analyse

Les résultats expérimentaux antérieurs à notre étude, présentés au chapitre précédent et concernant la pulvérisation de UO_2 , montrent que l'essentiel de la matière éjectée l'est sous forme de particules neutres. Les ions, molécules ou agrégats chargés (positifs ou négatifs) représentant dans tous les cas, moins de 10% du nombre total des particules éjectées. En conséquence et à priori, l'étude de l'émission de l'ensemble des particules pulvérisées ne peut être envisagée en utilisant uniquement des instruments développés pour la détection de particules chargées, tels que ceux intégrant un channeltron ou des galettes de microcanaux. L'ionisation des particules neutres émises (*post-ionisation*) par des photons ou par un faisceau d'électrons est une solution permettant de profiter de la sensibilité des détecteurs multiplicateurs d'électrons. Cependant, la mise en œuvre de telles expériences requiert un important investissement en matériel et différentes difficultés techniques doivent être surmontées. Une approche plus directe, moins coûteuse et correspondant bien à un premier travail exploratoire, consiste à collecter l'ensemble des particules pulvérisées depuis la surface sur un substrat adapté, dont l'analyse postérieure permet d'obtenir des informations concernant à la fois la quantité et la distribution spatiale de la matière ablatée. C'est cette technique dite des « collecteurs » que nous avons utilisée afin de caractériser le processus de pulvérisation induite par des ions lents multichargés.

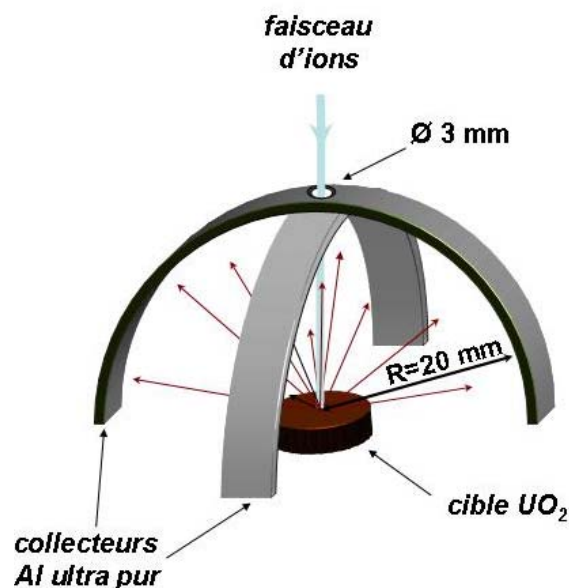


Figure 3-1 Schéma du dispositif de collection des particules pulvérisées utilisé lors de nos expériences.

La figure 3-1 montre un schéma du système de collection des neutres intégré à notre dispositif expérimental. Le choix d'une géométrie de collection sphérique, permet de conserver une distance constante entre chaque point de la surface des collecteurs et la zone irradiée de la cible. Ainsi, à élément de surface égale, l'angle solide de collection reste constant quelque soit la direction d'émission ; une émission isotrope de particules depuis le centre du dispositif, conduirait à un recouvrement homogène de la surface des collecteurs¹⁴. Dans notre dispositif, la position de la cible est telle que sa surface soit confondue avec la base de la demi sphère tangente aux collecteurs.

La figure 3-2 montre un ensemble de vues du dispositif expérimental conçu pour la collection des particules pulvérisées. La figure a) montre l'ensemble collecteurs cible, orienté tel que l'angle d'incidence du faisceau soit de 60° par rapport à la normale à la surface. Le montage mécanique est tel que l'axe de rotation de l'ensemble soit exactement tangent à la surface de l'échantillon irradié. On peut voir en b) que le porte cible est monté sur un translateur motorisé permettant de sortir la cible de la trajectoire du faisceau pour pouvoir mesurer l'intensité du courant d'ions dans la coupelle de Faraday équipée d'un *anneau de garde* qui, polarisé négativement ($\sim -50V$), permet de repousser les électrons secondaires vers l'intérieur de la CF. Cette précaution doit être prise afin d'éviter d'augmenter artificiellement la mesure de l'intensité du courant d'ions incidents par le courant d'électrons secondaires. Un écran électrostatique, maintenu à la masse électrique, prévient d'un effet de lentille pouvant être induit par la polarisation de l'anneau de garde. En c) on peut voir les deux supports cylindriques perpendiculaires permettant de maintenir les collecteurs en Al ultra. Les trous visibles sur le support perpendiculaire à l'axe de rotation du système, correspondent à l'axe du faisceau d'ions pour les différents angles d'incidences utilisables (pas de 15°). Enfin, sur la figure d) on peut voir une prise de vue du dispositif à l'entrée du faisceau d'ion. Un premier collimateur de diamètre 5mm permet de délimiter un anneau pouvant être éclairé par le faisceau, sur le support du second collimateur de diamètre 3mm. Une mesure continue de l'intensité du courant sur le support du second collimateur, est effectuée durant toutes les expériences. Ce collimateur, utilisé conjointement avec la coupelle de Faraday, permet de déterminer le nombre d'ions ayant atteint la cible durant une irradiation, par une méthode de *mesure différentielle du courant*, qui est présentée au paragraphe 3-3-1.

¹⁴ La situation serait différente dans le cas de collecteurs plans parallèles à la surface de la cible, la distance surface collecteur n'étant alors pas constante. Le recouvrement serait plus important pour les angles d'émission proches de la normale à la surface.

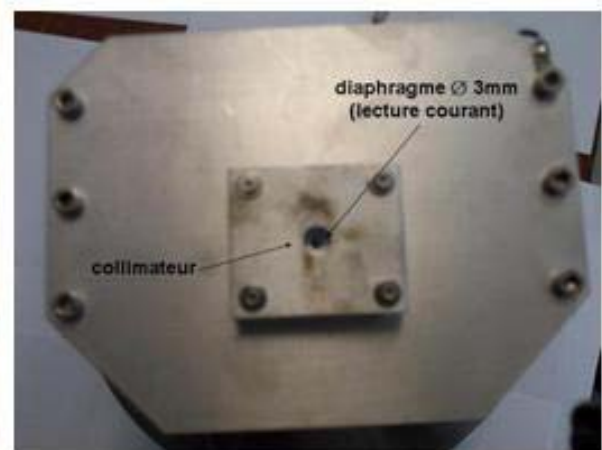
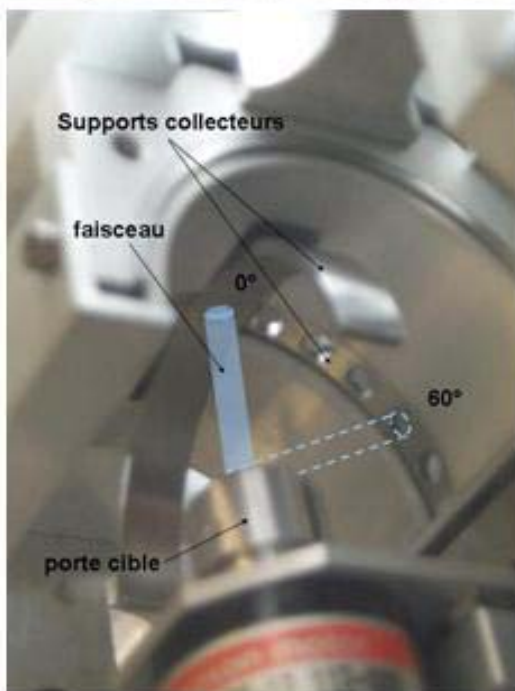
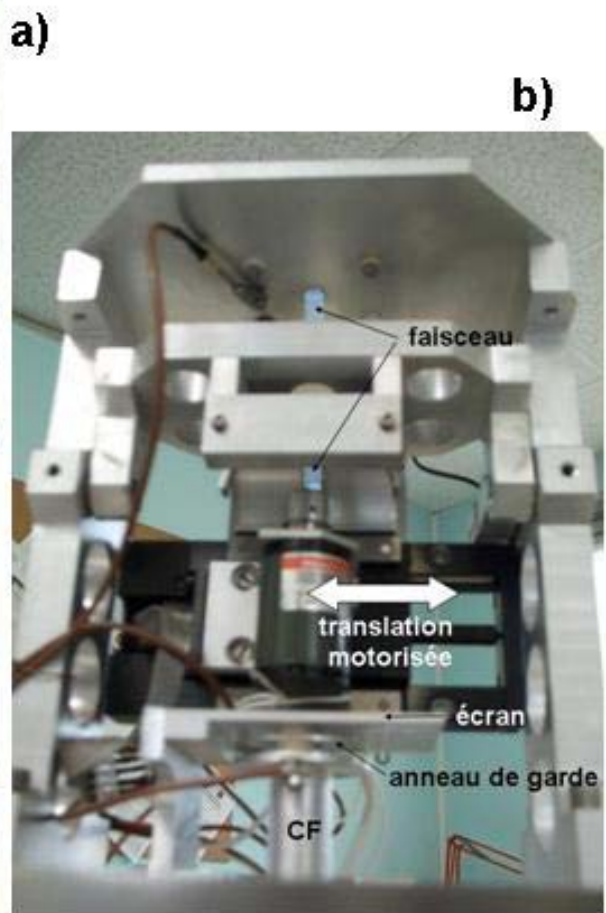


Figure 3-2 Vues du dispositif expérimental

L'utilisation du moteur sur l'axe duquel est monté le porte échantillon, peut permettre de réduire la densité surfacique d'ions atteignant la cible durant une expérience (*fluence*), en décentrant l'axe de rotation de la cible par rapport à l'axe du faisceau, grâce à la platine de translation. La pression de gaz résiduel dans l'enceinte lors des expériences est de l'ordre de 10^{-6} mbars.

Dans la suite de ce chapitre, sont présentées tout d'abord les techniques expérimentales mises en œuvre pour l'obtention et l'utilisation des faisceaux d'ions utilisés lors de nos expériences sur les sites du GANIL à Caen et du Hahn Meitner Institut à Berlin. Puis sont détaillées certaines propriétés physiques et la caractérisation de la surface des échantillons d' UO_2 ayant été utilisés. Finalement, l'analyse des collecteurs par spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford, ainsi que la méthode utilisée pour la détermination des distributions angulaires de pulvérisation, sont exposées.

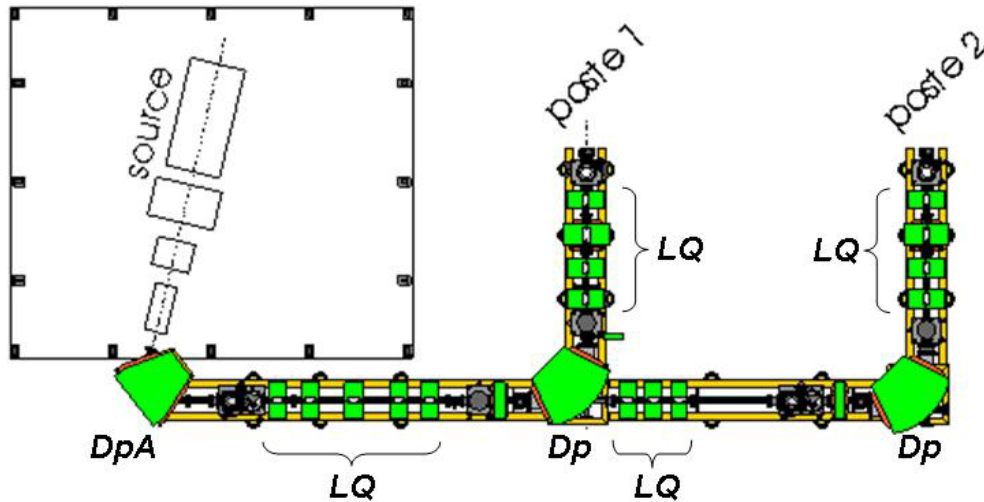
3.1 Dispositifs d'irradiation et faisceaux utilisés.

3.1.1 Ligne LIMBE du GANIL

La Ligne d'Ions Multichargés Basse Energie (LIMBE, fig. 3-3) du Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL) permet de produire des faisceaux d'ions multichargés A^{q+} dans une gamme d'énergie allant de quelques keV/q jusqu'à 25 keV/q.

La source d'ions est située sur une plateforme haute tension isolée de la ligne de faisceau. La tension d'accélération des ions extraits de la source est ainsi définie par la différence de potentiel entre la source et la ligne de faisceau, reliée à la terre. L'intensité du faisceau d'ion pouvant être injecté dans la ligne de transport dépend fortement de la tension d'extraction en sortie de source, l'intensité décroissant fortement aux faibles tensions d'extraction. Cette limitation nous a imposé une tension d'extraction minimale de 3 kV pour les faisceaux de Xe^{27+} , correspondant à une énergie cinétique de 81 keV. Cette énergie cinétique a été conservée constante pour tous les faisceaux utilisés par ajustement de la tension d'extraction en fonction de la charge des ions (tab. 3-1).

L'incertitude relative à l'énergie cinétique des ions est négligeable pour ces faisceaux ($\Delta E/q < 15\text{eV/q}$, soit $\Delta E/E < 0,5\%$).



DpA : Dipôle d'Analyse
Dp : Dipôle
LQ : Lentille Quadripolaire

Figure 3-3 Ligne d'Ions Multichargés de Basse Energie (LIMBE) du Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL).

Faisceau	Tension d'extraction
Xe ⁹⁺	9 kV
Xe ¹⁰⁺	8,1 kV
Xe ¹⁵⁺	5,4 kV
Xe ²⁵⁺	3,24 kV
Xe ²⁶⁺	3,12 kV
Xe ²⁷⁺	3 kV

Tableau 3-1 Tensions d'extraction des faisceaux Xe^{q+} utilisés à LIMBE ($E_c = 81 \text{ keV}$)

La sélection du faisceau d'ions en masse et en charge est réalisée au niveau du dipôle d'analyse (DpA, fig. 3-3). Le rayon de courbure ρ de la trajectoire suivie par les ions dans le champ magnétique perpendiculaire \mathbf{B} créé par le dipôle d'analyse, est tel que :

$$\rho = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2mU_{\text{ext}}}{q}}$$

Équation 3-1 Rayon de courbure de la trajectoire d'un ion de masse m , de charge q et d'énergie cinétique qU_{ext} , dans un champ magnétique homogène, perpendiculaire au plan du mouvement.

La tension d'extraction étant identique pour tous les ions du faisceau parvenant à l'entrée du dipôle d'analyse, la sélection des ions correspondant au rapport m/q désiré est réalisé par ajustement de l'intensité du champ magnétique **B**. L'utilisation d'un gaz de xénon naturel est inadaptée à la production d'un faisceau d'ions, de nombreux isotopes¹⁵ abondants du Xe ne pouvant être transportés simultanément dans la ligne de faisceau. Afin d'augmenter l'intensité du faisceau transporté, nous avons donc utilisé un gaz de xénon isotopique (¹²⁹Xe à 99,95% ; *Isoflex*).

La figure 3-4 présente deux spectres du rapport m/q mesurés après le dipôle d'analyse, pour différents réglages de la source. Ces spectres sont obtenus par l'enregistrement du courant d'ions dans l'axe de la ligne en fonction de l'intensité du champ magnétique créé dans le dipôle d'analyse. Le courant d'ions est mesuré à l'aide d'une coupelle de faraday (CF) insérée sur l'axe optique de la ligne. Les deux spectres correspondent à un réglage spécifique de la source, permettant d'optimiser la production d'ions de faible état de charge (Xe^{9+}), ou de grand état de charge (Xe^{27+}).

On constate que la séparation en masse sur charge est d'autant plus importante que la tension d'extraction est élevée et que le rapport m/q est petit. Ainsi, le réglage de l'ensemble source ligne est d'autant plus délicat que l'état de charge choisi est élevé et l'énergie désirée est basse. Il apparaît également que certains états de charges q des ions Xe^{q+} sont inexploitable pour nos expériences car leur rapport m/q correspond à celui d'un ion d'une autre espèce présent dans la source. Ainsi, les faisceaux d'ions Xe^{8+} , Xe^{16+} et Xe^{24+} sont très proches des faisceaux O^{1+} , O^{2+} et O^{3+} , respectivement. La présence d'une grande quantité d'ions oxygène dans les spectres présentés ici, résulte de l'utilisation de ce gaz en tant que « gaz porteur » pour l'alimentation de la source. La présence d'azote, de carbone ou d'autres éléments non identifiés, traduit une pollution de la source, souvent due au dégazage des parois de l'enceinte de confinement du plasma. Pour les faisceaux que nous avons utilisés (tab. 3-1), aucune pollution non identifiée n'est apparente sur les spectres en m/q . On notera de plus, qu'un second dipôle est présent sur la trajectoire des ions sélectionnés quelle que soit la ligne de faisceau utilisée. Ce second dipôle joue également le rôle d'un dipôle d'analyse, bien que sa fonction soit initialement de guider le faisceau.

¹⁵ ¹²⁸Xe :1,92% ¹²⁹Xe :26,44% ¹³⁰Xe :4,08% ¹³¹Xe :21,18% ¹³²Xe :26,89% ¹³⁴Xe :10,44% ¹³⁶Xe :8,87%

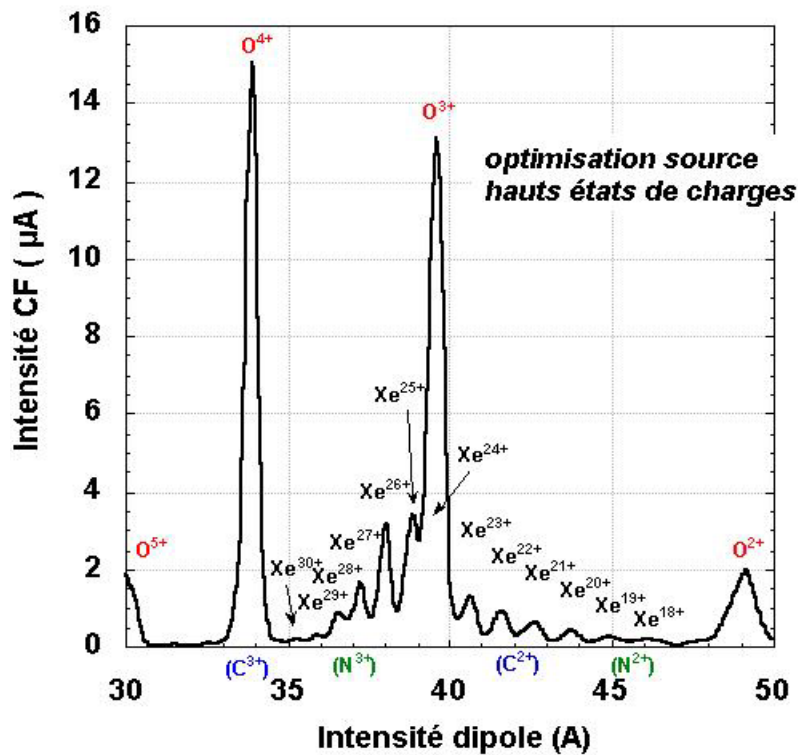
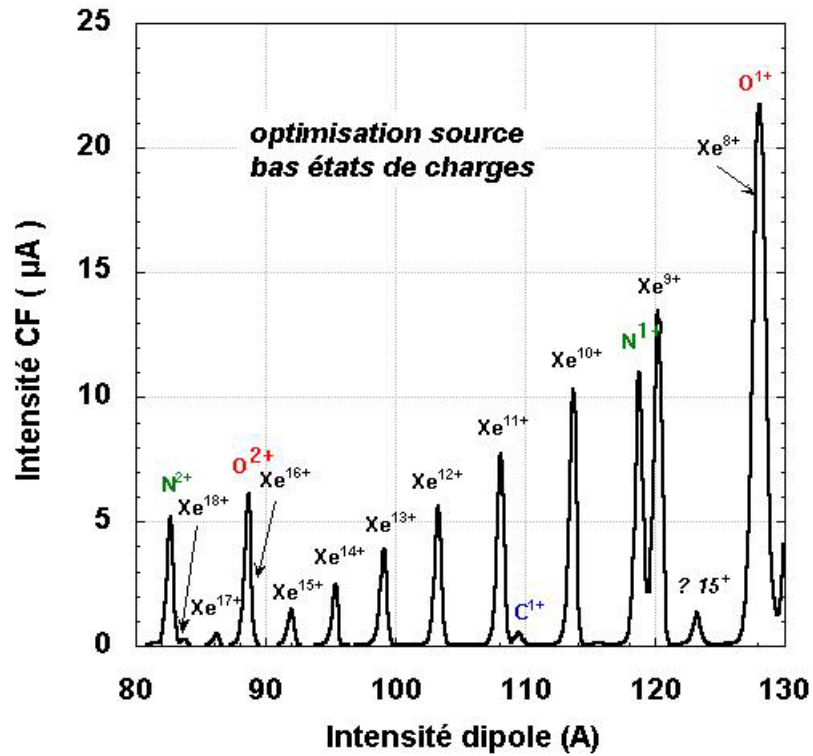


Figure 3-4 Spectres en m/q après le dipôle d'analyse, pour deux réglages de source et de tension d'extraction différents. En haut, optimisation de la production d'ions de faible d'état de charge ($U_{ext} = 9 \text{ kV}$), en bas, d'état de charge élevé ($U_{ext} = 3 \text{ kV}$).

3.1.2 Accélérateur IRMA du CSNSM

Afin de mesurer les distributions angulaires de pulvérisation induite par des ions Xe monochargés, nous avons utilisé l'accélérateur IRMA du Centre de Spectroscopie Nucléaire et de Spectroscopie de Masse (CSNSM), la ligne LIMBE du GANIL ne permettant pas de délivrer des ions monochargés d'énergie supérieure à 25 keV.

L'accélérateur IRMA (fig. 3-6) est essentiellement utilisé en tant qu'implanteur d'ions permettant de modifier la composition des matériaux sur une profondeur allant jusqu'à 500 nm. IRMA permet d'accélérer quasiment tous les éléments sous forme d'ions à des énergies comprises entre 5 et 170 keV pour les ions monochargés, pour des intensités allant de quelques dizaines à quelques centaines de μA . Le principe de fonctionnement de la source d'ions de type Bernas-Nier, utilisée sur cet accélérateur, est schématisé à la figure 3-5.

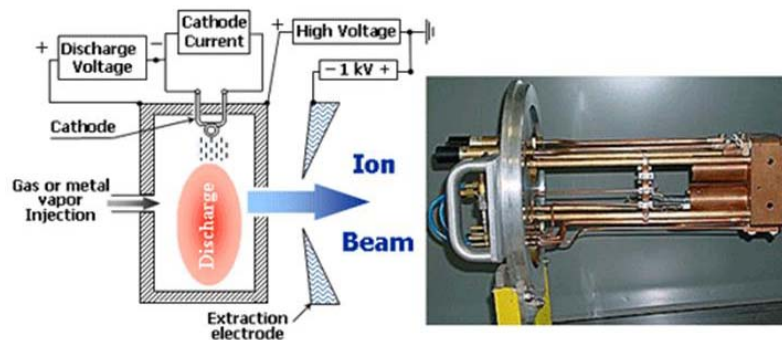


Figure 3-5 Source de type Bernas-Nier utilisée sur l'accélérateur ARAMIS du CSNSM. Principe de fonctionnement

Les éléments à ioniser sont introduits dans la source sous forme de gaz ou de vapeur et l'ionisation est assurée par collision électronique dans un plasma. Ce plasma est entretenu par un courant d'électrons produits par une cathode chaude et accélérés par une tension de décharge. Par cette technique, quasiment tous les éléments existant peuvent être ionisés. De plus, ce type de source possède une très bonne émittance ce qui facilite la séparation, par le dipôle d'analyse, des différents ions présents à la sortie de la source.

La source et le dipôle d'analyse sont situés dans une enceinte isolée électriquement et qui peut être portée à un potentiel allant jusqu'à 40 kV par rapport à la source, permettant une première accélération des ions. Cet ensemble est à son tour entouré par une seconde enceinte reliée à la terre et qui peut être polarisée jusqu'à une tension de 150 kV, ce qui constitue la

seconde étape d'accélération. Le faisceau passe ensuite à travers un triplet de focalisation et peut être balayé grâce au jeu de plaques de balayage. Lors de nos expériences, notre dispositif était raccordé au caisson d'implantation de la ligne et le faisceau était balayé afin de diminuer l'intensité moyenne du faisceau et se rapprocher des intensités utilisées lors des irradiations réalisées sur la ligne LIMBE du GANIL.

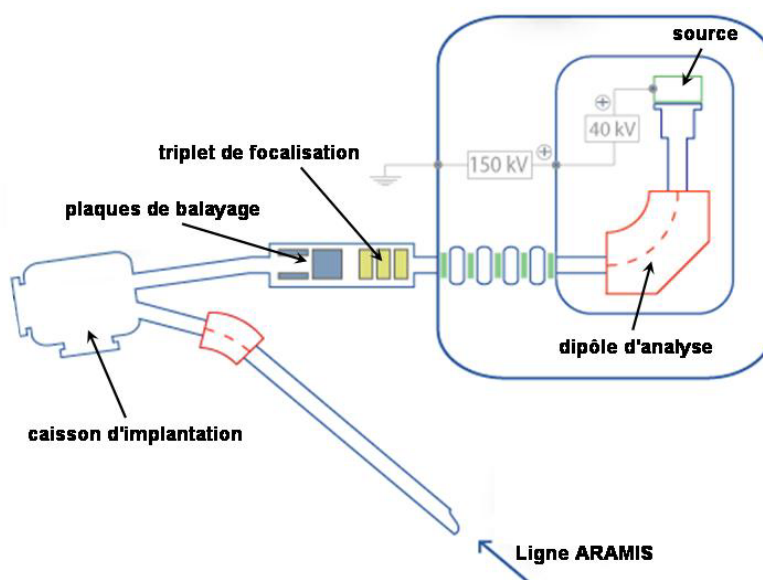


Figure 3-6 Accélérateur IRMA du CSNSM

3.1.3 Ligne très basse énergie du Hahn-Meitner-Institut

Par sa conception spécifique, la ligne très basse énergie du Hahn-Meitner-Institut (HMI) de Berlin (fig. 3-5), permet de produire des faisceaux d'ions multichargés dont l'énergie est comprise entre 1 eV/q et 20 keV/q. L'ensemble de la ligne de transport est polarisé par une tension négative de l'ordre de -10 kV, la source d'ions étant quant à elle polarisée positivement. L'extrémité de la ligne est constituée d'un système de décélération des ions. Pour nos expériences, un dispositif de décélération spécifique a été développé au CIRIL (cf. 3.1.3).

La polarisation de la ligne par une haute tension négative, permet de maintenir l'enceinte expérimentale au potentiel de la terre, tout en extrayant les ions de la source par une haute tension d'accélération et donc d'obtenir des intensités de faisceaux élevées.

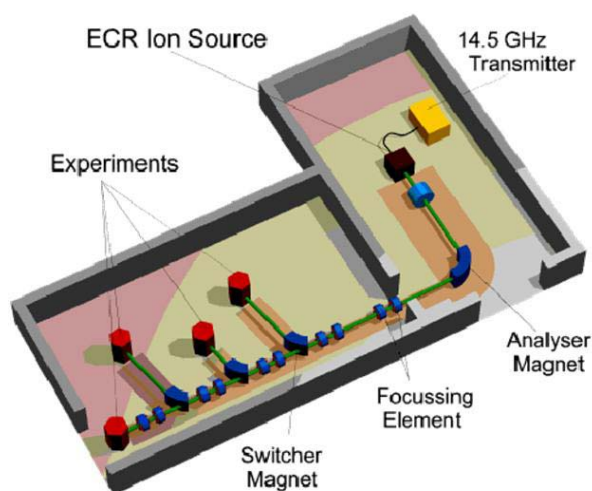


Figure 3-7 Ligne très basse énergie du Hahn-Meitner-Institut

L'utilisation de notre système de décélération couplé à la ligne très basse énergie du HMI, a permis de produire des faisceaux d'intensité suffisante pour nos expériences, à des énergies cinétiques aussi basses que 1.5 keV pour les ions Xe^{10+} (tab.3-2).

La figure 3-8 montre l'ensemble des spectres correspondant aux réglages de source réalisés durant nos expériences. Le spectre en gris a été obtenu par injection du gaz porteur seul (O_2) et permet de visualiser les états de charge du Xe dont les faisceaux seront nécessairement impurs. En plus des états de charges interdits par l'utilisation de l'oxygène comme gaz support (Xe^{8+} , $16+$, $24+$), on voit apparaître une pollution supplémentaire dont le rapport m/q correspond à celui du Xe^{13+} . Les pics correspondant aux faisceaux que nous avons utilisés, n'apparaissent pas pollués sur ces spectres. En comparaison aux spectres obtenus sur la ligne LIMBE, on voit que l'utilisation d'une tension d'extraction élevée dans tous les cas, permet une très bonne séparation des différents ions extraits de la source et rend ainsi la sélection du faisceau plus aisée, même pour les états de charge les plus élevés.

Faisceau	Energie cinétique
Xe^{10+}	1,5 ; 5 et 8 keV
Xe^{15+}	8 keV
Xe^{25+}	8 keV

Tableau 3-2 Faisceaux d'ions utilisés au HMI

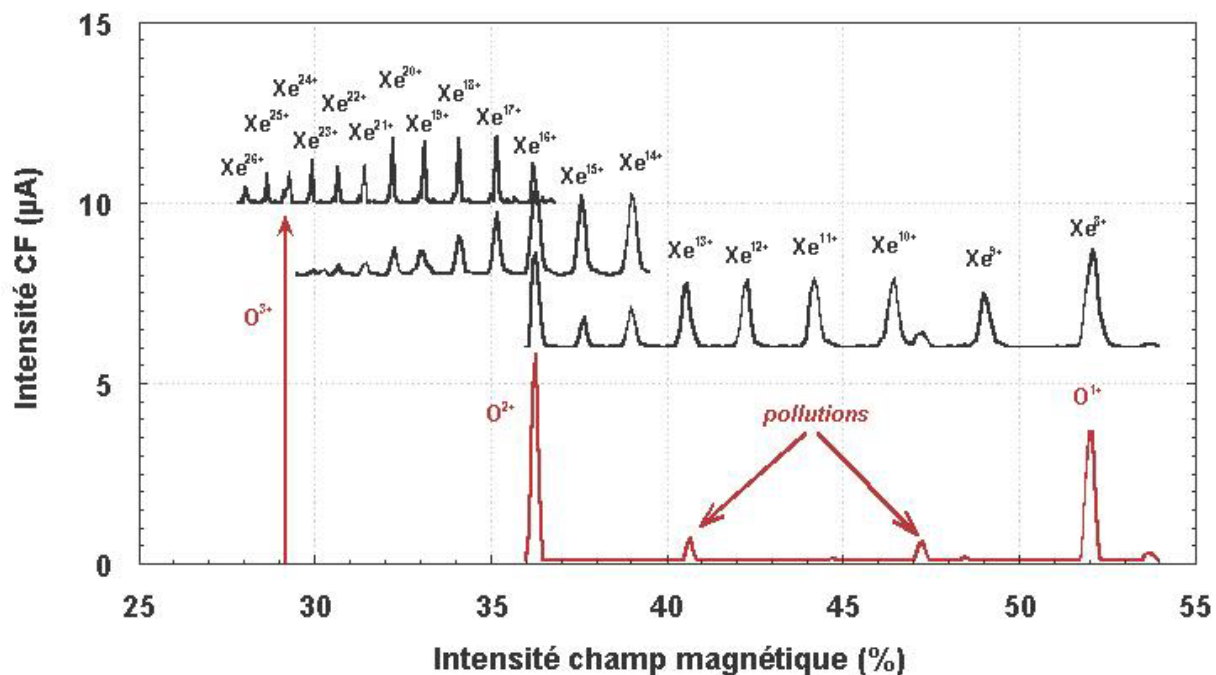


Figure 3-8 Spectres en m/q après le dipôle d'analyse sur la ligne très basse énergie du HMI, pour trois réglages de source différents et une tension d'extraction identique (~ 10 kV). En gris, spectre sans injection de gaz Xe dans la source. En noir, spectres relatifs à l'optimisation des réglages source pour la production d'ions peu, moyennement et très chargés.

La série d'expériences menées à Berlin nous a donc permis de diminuer l'énergie cinétique des projectiles d'un facteur 10 pour les ions les plus chargés et jusqu'à un facteur 54 pour l'ion Xe^{10+} , par rapport aux faisceaux actuellement disponibles auprès de la ligne LIMBE. Dans cette gamme d'énergie, si l'énergie potentielle joue un rôle efficace lors des processus menant à la pulvérisation, alors son effet doit être significatif puisque, par exemple, à 8 keV l'énergie potentielle du Xe^{25+} est équivalente à son énergie cinétique.

L'obtention de ces faisceaux d'ions à des intensités suffisamment élevées pour les besoins de nos expériences n'était pas possible en raccordant directement notre dispositif expérimental à la ligne du HMI. Aussi, un dispositif de décélération spécifique a-t-il été développé au CIRIL.

3.1.4 Dispositif de décélération des ions utilisé au HMI

Généralement, la ligne de transport est polarisée à une haute tension négative (~ -10 kV) permettant l'extraction des ions en sortie de source par un fort champ électrique. L'énergie finale des ions après la phase de décélération vers le potentiel nul de la chambre

d'expérience, dépend uniquement de la différence de potentiel entre la source et la chambre. Ainsi, la tension de polarisation (ΔV) de la source définit l'énergie finale du faisceau d'ions de charge q , telle que $E = q\Delta V$ (fig. 3-9).

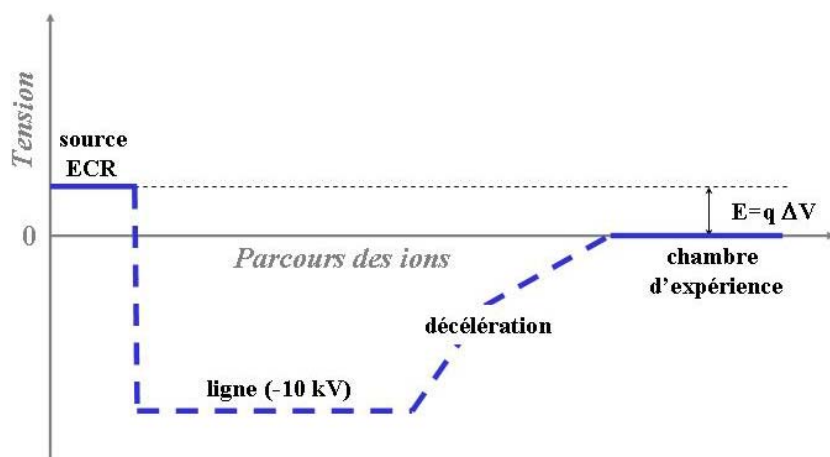


Figure 3-9 Schéma du principe de fonctionnement de la ligne très basse énergie du HMI. Exemple de configuration des potentiels de polarisation.

L'extrémité de la ligne très basse énergie du HMI est constitué d'un dispositif de décélération du faisceau, permettant de conduire les ions du potentiel haute tension de la ligne de transport, jusqu'au potentiel zéro de la chambre d'expérience. Nos expériences nécessitant un flux d'ions projectiles important, un système de décélération spécifique, adapté à la géométrie de notre dispositif expérimentale, a été développé au CIRIL, puis monté à l'extrémité de la ligne très basse énergie de Berlin.

Ce système de décélération (fig. 3-10) est composé de deux lentilles électrostatiques successives générant deux zones de champ électrique inhomogène. Ces éléments permettent à la fois une modification de l'énergie cinétique des ions et un contrôle de la focalisation du faisceau. Cet ensemble est maintenu sous un vide secondaire. L'ensemble des trois cylindres formant les deux lentilles de décélération peut coulisser à l'intérieur de l'enceinte sous vide, afin d'optimiser l'adaptation géométrique du système au dispositif expérimental monté à l'intérieur de la chambre d'expérience.

La conception de ce système a été réalisée à l'aide du logiciel SIMION. Ce logiciel permet de calculer le champ électrique en tout point de l'espace, créé par un ensemble d'électrodes préalablement définies, par la méthode dite des éléments finis (annexe I). Il permet également de déterminer la trajectoire d'un ion dans ce champ. La géométrie réelle de

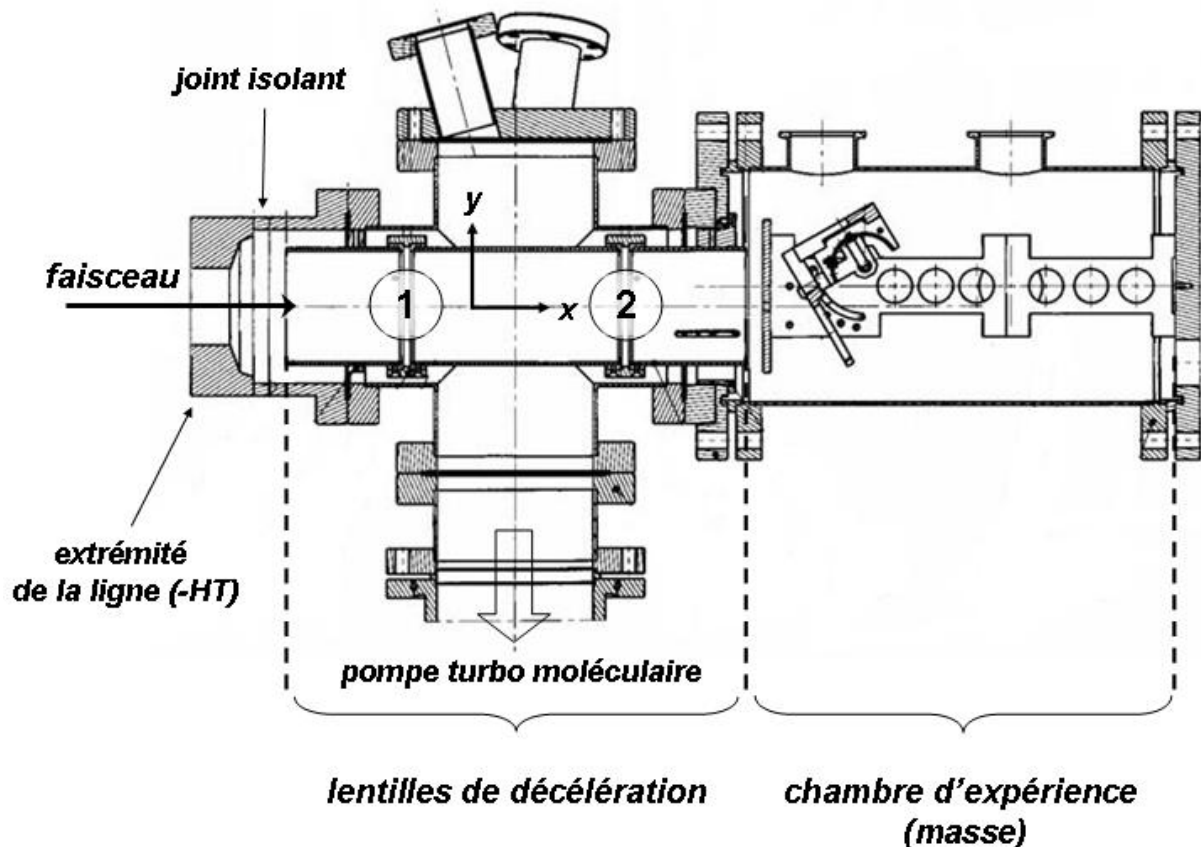


Figure 3-10 *Vue en coupe du système de lentilles de décélération couplé à la chambre d'expérience, lors des expériences au HMI. 1 et 2 ; première et deuxième lentilles du système.*

notre dispositif complet étant complexe, les calculs de simulation ont été réalisés en utilisant une approximation équivalente représentée en figure 3-11. La simplification la plus importante concerne la partie relative à la chambre d'expérience, réduite pour la simulation à une paire de collimateurs et une cible contenues dans un cylindre. Cependant, dans notre montage expérimental comme dans la simulation, chacun de ces éléments est relié à la masse électrique et suffisamment éloigné de la dernière électrode polarisée (le cylindre central) pour justifier l'approximation. L'avantage principal de la géométrie choisie pour la simulation tient à la symétrie axiale de l'ensemble des électrodes, permettant de réduire considérablement les temps de calcul pour chaque configuration de polarisation.

La figure 3-12 montre, en exemple, une représentation graphique de la variation de l'énergie potentielle électrostatique¹⁶ d'un ion Xe^{10+} en fonction de sa position dans le

¹⁶ L'énergie potentielle électrostatique ne doit pas être confondue avec l'énergie potentielle des ions associée à la somme des potentiels d'ionisation.

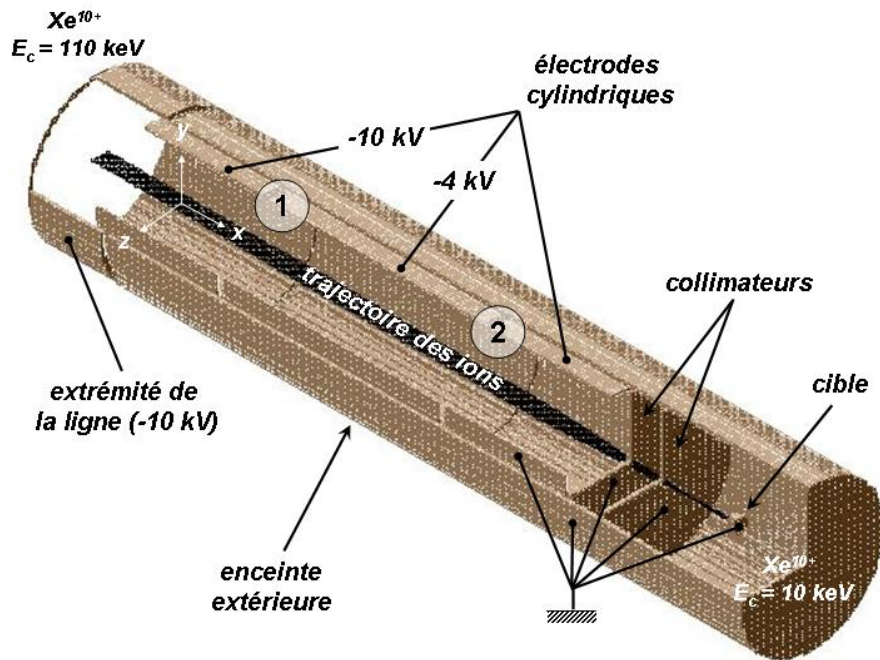


Figure 3-11 Représentation équivalente du dispositif de la figure 3-6 utilisée pour la simulation de la décélération des ions lors des expériences au HMI et résultat d'un calcul effectué à l'aide du logiciel SIMION. Un faisceau parallèle d'ion Xe^{10+} d'énergie 110 keV est décéléré jusqu'à une énergie de 10 keV et focalisé sur la cible.

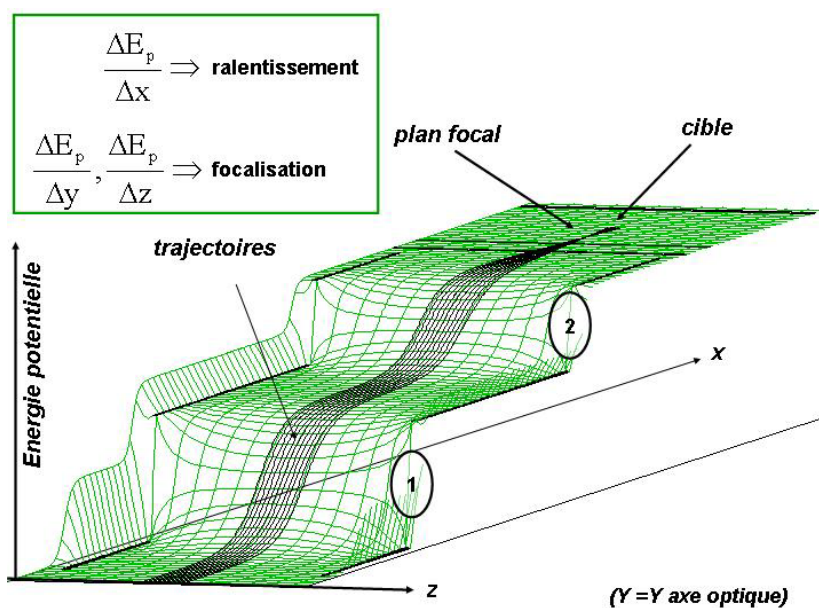


Figure 3-12 Représentation graphique de la valeur de l'énergie potentielle électrostatique des ions dans le plan (xz) comprenant l'axe optique du dispositif (Energie définie nulle en $x=0$).

système de décélération, pour une configuration de polarisation telle que celle donnée en figure 3-11. L'énergie potentielle de référence étant celle d'un ion situé sur l'axe optique à l'entrée du système ($x = 0$). On observe deux augmentations importantes de l'énergie potentielle le long de la trajectoire des ions, selon l'axe x , au niveau des interfaces des

cylindres (1 et 2), conduisant à une diminution de l'énergie cinétique des ions, puisque l'énergie totale est conservée ($E = E_c + E_p = C^{te}$). On observe également dans les zones 1 et 2 une variation de l'énergie potentielle dans les directions transverses à l'axe optique (y et z), conduisant à une modification du rayon de courbure de la trajectoire des ions. Ainsi, ce système de décélération par lentilles électrostatiques permet de ralentir un faisceau d'ions, tout en contrôlant sa focalisation.

Les résultats de la simulation présentée ici ont été obtenus en supposant un faisceau d'ions parallèle, centré sur l'axe optique du système et peu étendu. Ces conditions ne sont pas nécessairement rencontrées en pratique et le réglage du système de décélération dépend fortement de la divergence du faisceau à l'entrée du dispositif. Ainsi, lors des expériences menées au HMI, le système de décélération a dû être réglé différemment pour chaque faisceau utilisé, parallèlement au réglage de l'optique de la ligne de transport. Comme indiqué dans la figure 3-11, le potentiel du premier cylindre a toujours été conservé égal à celui de la ligne de transport, par connexion électrique ; de même, le dernier cylindre a été maintenu à un potentiel nul par contact direct avec l'enceinte en croix, seul le potentiel de l'électrode centrale a été ajusté au cours des expériences.

L'utilisation de ce système de lentilles électrostatiques de décélération utilisé conjointement avec la ligne basse énergie du HMI, a permis d'obtenir des faisceaux décélérés quasi parallèles de 3 mm de diamètre (après collimation), dont les intensités au niveau de la cible sont reportées dans le tableau 3-3.

Faisceau	Energie	Intensité		Utilisation
Xe ²⁵⁺	8 ± 0,15 keV	28 nA	7.10 ⁹ ion.s ⁻¹	Expériences
Xe ¹⁵⁺	8 ± 0,09 keV	62 nA	25,8.10 ⁹ ion.s ⁻¹	
Xe ¹⁰⁺	8 ± 0,06 keV	192 nA	120.10 ⁹ ion.s ⁻¹	
Xe ¹⁰⁺	5 ± 0,06 keV	103 nA	64,4.10 ⁹ ion.s ⁻¹	
Xe ¹⁰⁺	1,5 ± 0,06 keV	95 nA	59,4.10 ⁹ ion.s ⁻¹	
Xe ¹⁰⁺	800 ± 60 eV	40 nA	25.10 ⁹ ion.s ⁻¹	Tests
Xe ²⁵⁺	800 ± 150 eV	5,8 nA	1,4.10 ⁹ ion.s ⁻¹	
Xe ²⁵⁺	370 ± 150 eV	1,3 nA	0,3.10 ⁹ ion.s ⁻¹	

Tableau 3-3 Faisceaux décélérés obtenus par l'utilisation du système de lentilles électrostatiques (Ø3mm)

Certaines fluctuations de l'énergie des ions par rapport à la valeur nominale, peuvent être induites, par exemple, par des fluctuations du générateur utilisé pour polariser la source d'ions. Outre ce type d'incertitudes liées à la précision du matériel, l'inhomogénéité de la densité de charge au sein du plasma dont sont extraits les ions, induit un champ électrique local qui conditionne l'énergie cinétique initiale des ions et, donc, induit une dispersion de l'énergie des ions autour de la valeur nominale. Cet effet est généralement nommé *effet de potentiel plasma*. Ce point ne sera pas d'avantage développé ici, on se limitera à donner une estimation de la dispersion de l'énergie cinétique des ions dans les faisceaux, dont l'origine est liée en grande partie à l'effet de potentiel plasma.

Afin d'évaluer l'incertitude sur l'énergie des ions pour les faisceaux utilisés, l'intensité reçue par une coupelle de Faraday (CF, inox), située au niveau de la cible, a été mesurée en fonction de la tension de polarisation appliquée à cette coupelle (fig. 3-13). Cette mesure a été effectuée pour un faisceau de Xe^{25+} , la source d'ions étant polarisée à 99,75 V ($E_c = 25.99,75 = 2493,75$ eV). Dans le cas d'un faisceau parfaitement monocinétique et en négligeant l'émission d'électrons et d'ions secondaires, l'intensité électrique mesurée sur la CF polarisée positivement, doit rester constante lorsque la tension de polarisation est inférieure à la tension d'accélération des ions et devenir nulle lorsque la tension de polarisation est supérieure à la tension d'accélération.

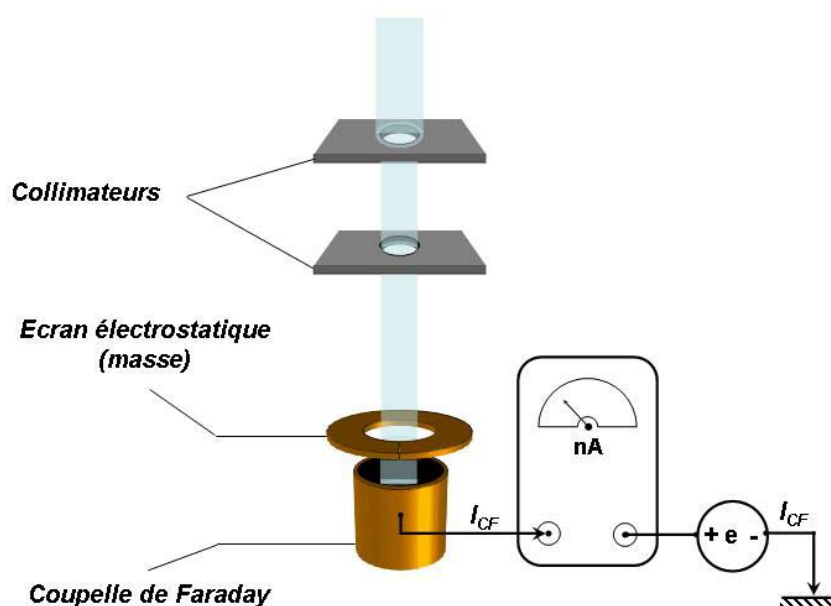


Figure 3-13 Schéma du montage de mesure de la dispersion en énergie du faisceau d'ions

Dans le cas du faisceau d'ions Xe^{25+} analysé (fig. 3-14), on observe une diminution de l'intensité électrique mesurée sur la CF lorsque la tension de polarisation augmente entre 0 et 50 V. Cette diminution traduit la réduction du courant d'électrons secondaires¹⁷, induite par l'augmentation du travail de sortie des électrons avec la polarisation (partie bleue de la courbe). Entre 60 et 90V, l'intensité du courant reste constante et correspond uniquement au courant d'ions incidents. Enfin, entre 90 et 101V l'intensité du courant diminue, un nombre croissant d'ions incidents étant repoussés par le champ électrique induit par la polarisation de la CF.

En dérivant numériquement l'intensité électrique mesurée sur la CF par rapport à la tension de polarisation, on peut approcher la forme de la distribution en énergie des ions du faisceau (insert fig. 3-14). On constate que la valeur moyenne de l'énergie cinétique des ions est égale à 99 eV/q, pour une tension de polarisation de la source correspondant à une énergie nominale de 99,75 eV/q. De plus, d'après cette mesure, 80% des ions du faisceau ont une énergie comprise entre 95 et 101 eV/q. En toute rigueur, cette qualification de la dispersion énergétique du faisceau doit être réalisée pour chaque nouveau réglage de la source. Cependant, nous ne disposons pas d'un temps d'expérience suffisant pour effectuer systématiquement cette mesure. D'après ces résultats, nous supposons donc que l'énergie moyenne des ions après décélération correspond quasiment à la tension de polarisation de la source et que l'erreur sur cette estimation de l'énergie est inférieure à 6 eV/q. Les incertitudes absolues sur l'énergie cinétique des faisceaux utilisés pour les expériences de pulvérisation et pour les tests du système de décélération, sont indiquées dans le tableau 3-3. On voit qu'à très basse énergie cinétique, l'incertitude relative peut devenir très importante ($\Delta E/E = 40\%$ pour Xe^{25+} à 370 eV). A contrario, pour des faisceaux d'énergie plus élevée, tels que ceux utilisés lors de nos expériences, l'incertitude relative est faible ($\Delta E/E = 4\%$ pour Xe^{10+} à 1,5 keV)

L'évaluation des incertitudes relatives aux énergies des faisceaux utilisés montre que celles-ci ne constituent pas une source d'erreur importante. Nos expériences imposent également que l'intensité de ces faisceaux soit connue précisément, ce qui demande, dans cette gamme d'énergie, la mise en œuvre de techniques de mesure spécifiques.

¹⁷ $I_{CF} = I_{\text{faisceau}} + I_{e\text{-secondaires}}$. On suppose ici que le courant d'ions secondaires est négligeable comparativement au courant d'électrons secondaires.

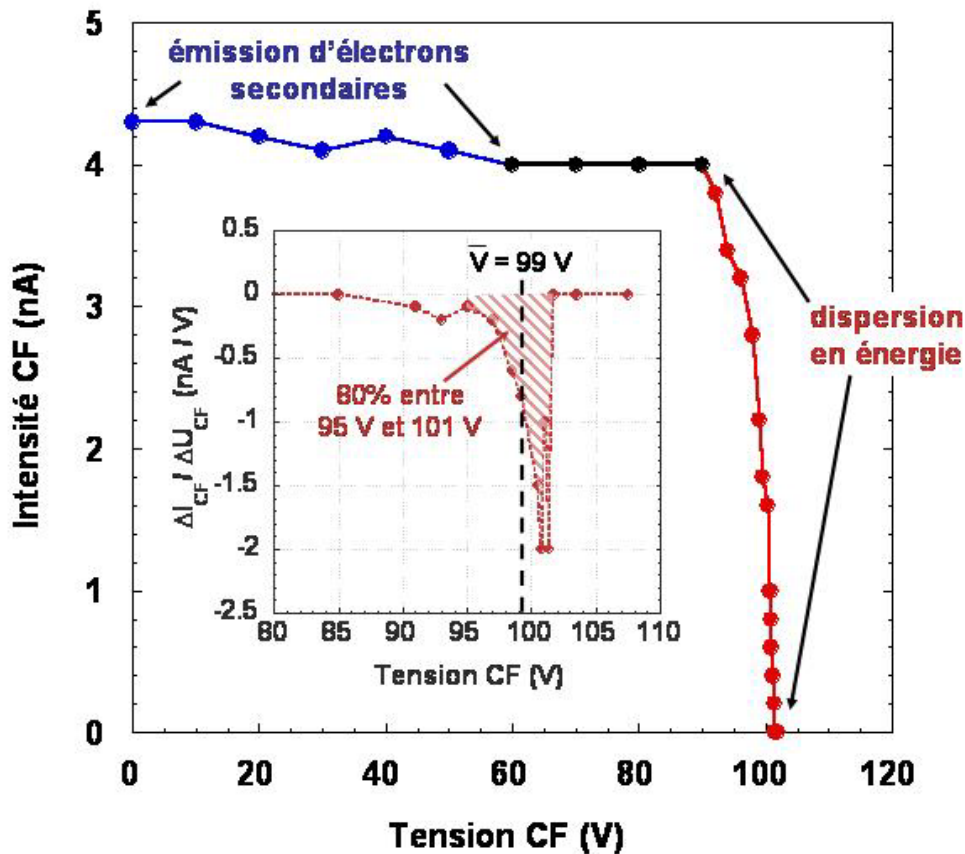


Figure 3-14 Résultats de la mesure de la dispersion en énergie d'un faisceau d'ions Xe^{25+} d'énergie nominale 99,75 eV/q

3.1.5 Mesure des courants et détermination des fluences

3.1.5.1 Mesure différentielle du courant d'ions

Afin de mesurer en continu le courant d'ions atteignant la cible lors des irradiations, nous avons utilisé une méthode de mesure de courant différentielle (fig. 3-15). Une partie du faisceau incident est interceptée par un collimateur, relié à un instrument permettant la mesure de l'intensité du courant électrique ($I_{\text{Diaphragme}}$) et son intégration, la surface interceptée du faisceau d'ions, en forme de couronne, étant définie par un premier collimateur. Le rapport des intensités passant à travers le second diaphragme et interceptée dans la couronne préalablement définie, est déterminé en plaçant une coupelle de Faraday (I_{CF}) dans l'axe du faisceau, ce rapport permet de déterminer durant l'irradiation de la cible, le courant d'ions

atteignant la surface. Le rapport des intensités $I_{\text{Diaphragme}} / I_{\text{CF}}$ est régulièrement vérifié pendant la durée de l'irradiation.

La mesure de l'intensité des courants d'ions est réalisée en utilisant un pico ampèremètre *Keithley 485* ; deux modules de standard Nuclear Instrument Module (NIM), un intégrateur *ORTEC 439 Digital Current Integrator* connecté à un compteur *CAEN quadscaler and preset counter-timer NI45*, permettent l'intégration des intensités électriques.

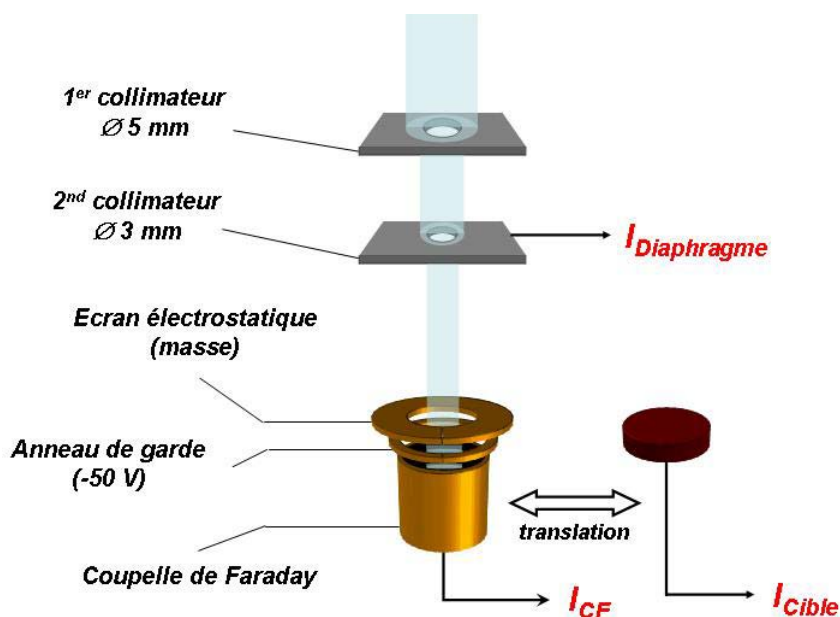


Figure 3-15 Schéma du principe de la mesure différentielle de courant

Connaissant le rapport d'intensités $R = I_{\text{CF}} / I_{\text{Diaphragme}}$ et la charge électrique totale ayant atteint le diaphragme de mesure différentielle (Q_{tot}), le nombre d'ions ayant atteint la surface de la cible au cours de l'irradiation est alors donné par $N = RQ_{\text{tot}}/q_e$, avec q_e la charge d'un ion. Soit S la surface de la cible éclairée par le faisceau, $\phi = N/S$ correspond au nombre d'ions ayant atteint la cible par unité de surface au cours d'une irradiation, c'est-à-dire à la fluence.

Cependant, cette méthode de mesure suppose que le profil d'intensité du faisceau reste constant au cours du temps. Nos expériences nécessitant de longues durées d'irradiation (jusqu'à 24h), des fluctuations du profil d'intensité du faisceau sont inévitables et peuvent engendrer une erreur sur l'estimation des fluences. Cette erreur peut être minimisée en *balayant* le faisceau au niveau du premier collimateur.

3.1.5.2 Balayage du faisceau

L'utilisation d'une mesure de courant différentielle pour déterminer l'intensité du courant d'ions atteignant la cible pendant l'irradiation peut être inadaptée si les fluctuations du profil du faisceau sont importantes. Afin de s'affranchir de cette difficulté, un dispositif de balayage électrostatique du faisceau d'ions a été conçu et réalisé au laboratoire.

Considérons un faisceau dont le profil d'intensité en une dimension ($P_i(x)$) est tel que celui représenté en figure 3-16, de largeur à la base d . Lors d'une translation uniforme du

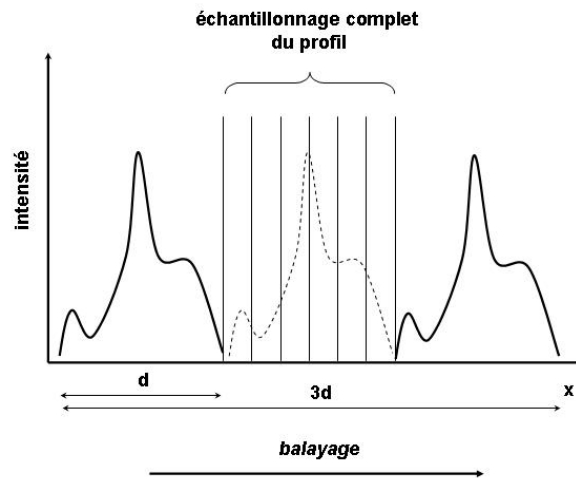


Figure 3-16 Intégration du profil d'intensité du faisceau en chaque point d'une surface par translation rectiligne uniforme.

faisceau sur une distance $2d$ à la vitesse v dans le sens des x croissants, chaque point compris entre $x = d$ et $x = 2d$ reçoit à chaque instant t une intensité instantanée $i(t)$ telle que $i(t) = P_i(x - vt)$. Durant la translation, chaque point reçoit un intensité :

$$I = \int_{t=0}^{t=2d/v} i(t) dt = \int_{t=0}^{t=2d/v} P_i(x - vt) dt$$

La durée de la translation de d à $2d$ étant $2d / v$. Un changement de variable $x' = x - vt$ donne :

$$I = -1/v \int_{x'=x}^{x'=x-2d} P_i(x') dx' = 1/v \int_{x'=0}^{x'=d} P_i(x') dx'$$

Ainsi, chaque point situé entre $x = d$ et $x = 2d$ reçoit au cours de la translation une intensité égale à l'intégrale du profil du faisceau pondéré par l'inverse de la vitesse de balayage. Le même raisonnement peut être appliqué en deux dimensions au cas d'un balayage du faisceau sur une surface.

Nous avons supposé implicitement que le profil du faisceau reste identique à lui-même durant la durée de la translation, cette hypothèse est justifiée si le temps caractéristique des fluctuations est très grand comparé à la période de balayage. C'est généralement le cas, les fluctuations étant souvent liées des dérives lentes des appareils au niveau de la source ou de la ligne (différences de température jour / nuit, dérive des alimentations, régulations...) et les fréquences de balayage peuvent être de l'ordre de quelques Hz à quelques centaines de Hz.

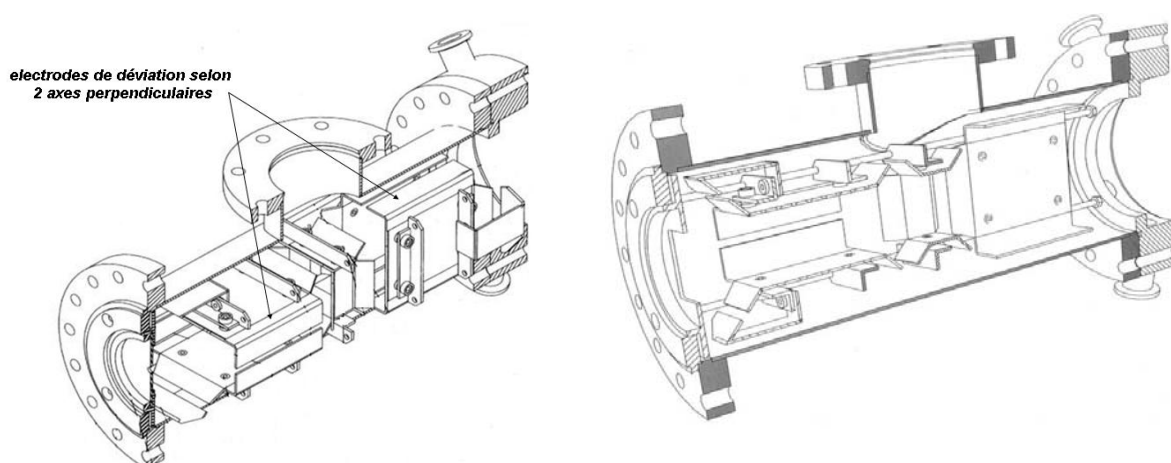


Figure 3-17 Vues en coupe du dispositif de balayage réalisé au laboratoire

La figure 3-17 montre deux vues en coupe du dispositif de balayage du faisceau d'ions conçu et réalisé au laboratoire. On peut distinguer deux paires d'électrodes permettant de dévier le faisceau selon deux axes perpendiculaires. Dans son fonctionnement classique, une des deux électrodes de chaque paire est reliée à la masse électrique alors que la seconde électrode est polarisée par une tension alternative triangulaire dont l'amplitude dépend de l'amplitude de balayage voulue. Les électrodes reliées à la masse peuvent éventuellement être polarisées par une tension continue afin d'ajuster l'emplacement de la surface balayée par le faisceau.

Une particularité de ce dispositif réside dans la forme spécifique des électrodes. La figure 3-16 présente les résultats obtenus à l'aide du logiciel SIMION, pour deux types

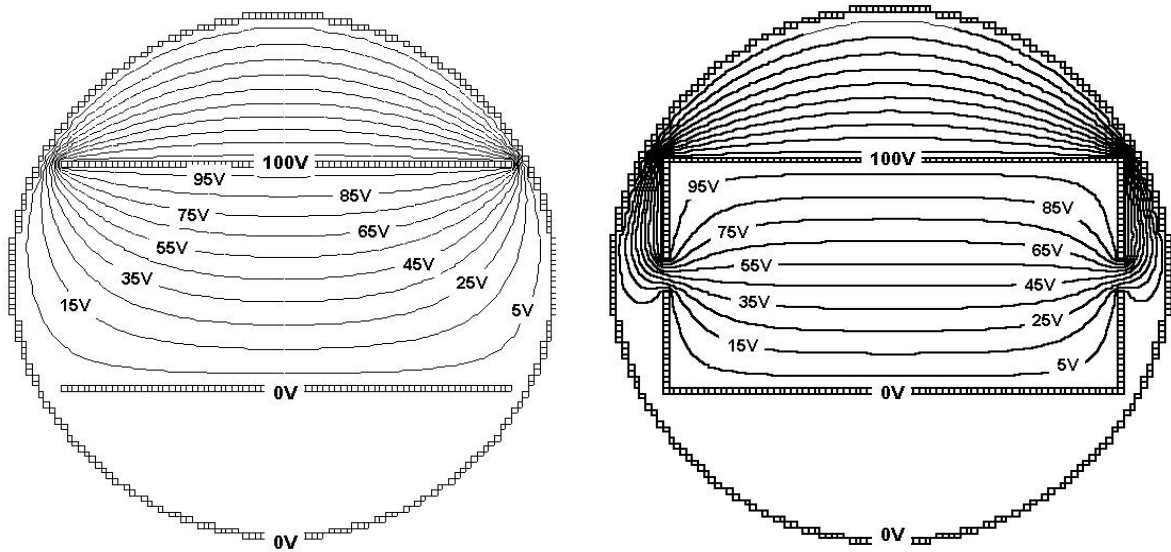


Figure 3-18 Vue en coupe transversale de deux simulations (SIMION) pour deux géométries différentes des électrodes de déviation

d'électrodes de géométries différentes. On constate que les parois de l'enceinte sous vide (à la masse) entourant le jeu d'électrodes planes (3-18 gauche), influencent significativement les valeurs du potentiel électrostatique entre les deux électrodes planes : les surfaces équipotentielle ne sont parallèles aux plaques que sur une zone très réduite au centre du dispositif. La direction du champ électrique, perpendiculaire aux surfaces équipotentielles, varie très rapidement en dehors du centre du système. Ceci induit un effet de lentille prononcé, particulièrement lorsque le faisceau est proche des bords des électrodes. Nous avons choisi d'utiliser des électrodes de déviation d'une forme différente, telle que celles représentées sur la figure 3-18 à droite. En refermant l'extrémité des électrodes, l'influence des parois de l'enceinte sur l'espace compris entre les électrodes est atténuée. On peut constater que les surfaces équipotentielles sont quasi parallèles à la surface des électrodes sur une zone plus importante qu'elles ne le sont dans le cas des électrodes planes.

La polarisation des électrodes est assurée par deux alimentations / amplificateurs haute tension *TREK 677B*, utilisées en mode amplificateur. Deux générateurs de fonctions *TTI TG 215* sont connectés à l'entrée des amplificateurs haute tension. L'amplitude de la tension triangulaire appliquée sur les électrodes dépend de la surface de balayage voulue, de l'énergie des ions du faisceau et de leur charge.

La figure 3-19 présente les résultats d'un test du dispositif de balayage réalisé sur la ligne LIMBE avec un faisceau Ar^{11+} de 132 keV, incident sur un wafer de SiO_2 . L'intensité lumineuse émise depuis la surface est mesurée à l'aide d'une caméra disposant d'un détecteur

Coupled Charge Device (CCD). Cet équipement nous a été prêté par J.P. Briand de l'équipe ERIS (Paris VI). En supposant que l'intensité lumineuse reçue par le CCD est proportionnelle à l'intensité du courant d'ions irradiant la cible, l'analyse des images obtenues permet de déterminer la distribution spatiale moyenne du flux d'ions à la surface de la cible durant le temps de la prise de vue.

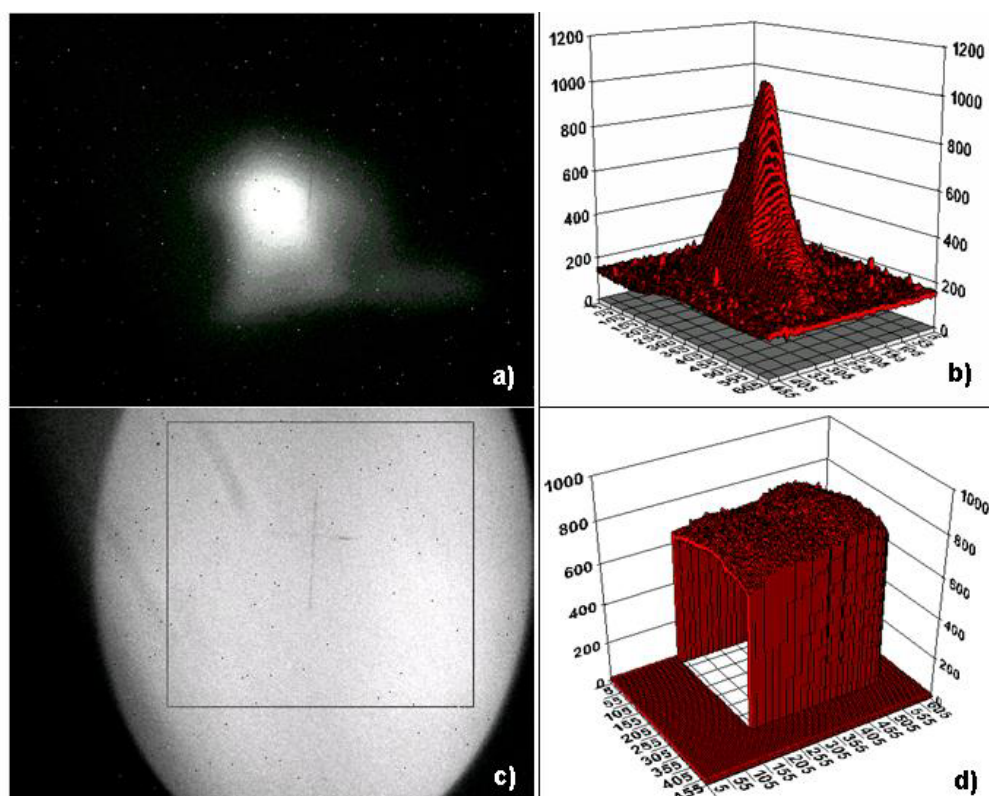


Figure 3-19 Test du dispositif de balayage du faisceau d'ions. a) et c) : wafer de SiO_2 sous irradiation avec et sans balayage du faisceau, vu par un CCD. b) et d) : Intensité lumineuse en fonction de la position.

L'image a) est une prise de vue de la cible de SiO_2 irradiée par le faisceau non balayé. En b), on peut voir le profil d'intensité en deux dimensions du faisceau, correspondant à l'image a) et l'image c) est une prise de vue de la cible lorsque le faisceau est balayé. On peut distinguer une croix au centre de l'image, dont chaque branche mesure 1cm. La branche horizontale paraît plus petite car la cible est orienté à 45° par rapport à l'axe de la caméra, la caméra étant quand à elle perpendiculaire à l'axe de la ligne. En d) est reproduit le profil d'intensité correspondant à la surface encadrée (30×40 mm) en c) ; l'analyse de ce profil montre que l'inhomogénéité du balayage du faisceau d'ions sur cette surface est inférieure à 10%.

L'utilisation de ce dispositif de balayage permet de s'affranchir en grande partie des fluctuations inévitables du faisceau d'ions. Cependant, une seconde mesure indépendante de l'intensité du courant d'ions permettrait d'améliorer la précision de la mesure. Sous certaines conditions, une détermination de l'intensité du faisceau d'ions incident peut être réalisée à partir d'une mesure directe sur la cible sous irradiation.

3.1.5.3 *Mesure de l'intensité électrique sur la cible*

La résistivité peu élevée de UO_2 ($\rho \sim 1000 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, cf. 3.2.1) permet de mesurer l'intensité du courant d'écoulement des charges électriques à travers nos cibles, induit par l'impact des ions multichargés. L'intensité du courant électrique mesuré depuis les échantillons sous irradiation peut être décomposé en quatre parties :

$$I_{\text{cible}} = I_{\text{faisceau}} + I_{\text{e}^- \text{ secondaires}} + I_{\text{ions}^- \text{ secondaires}} - I_{\text{ions}^+ \text{ secondaires}}$$

Équation 3-2 *Décomposition de l'intensité électrique mesurée sur une cible sous irradiation.*

Un flux d'électrons depuis la masse électrique vers l'échantillon, à travers l'ampèremètre, correspond à une intensité positive par convention. Le faisceau d'ions positifs induit un flux d'électrons en direction de la cible afin de conserver la neutralité électrique ($+ I_{\text{faisceau}}$). Le flux d'électrons secondaires ainsi que le flux d'ions négatifs secondaires quittant la surface, induisent également un flux d'électrons depuis la masse vers l'échantillon ($+ I_{\text{e}^- \text{ secondaires}}$, $+ I_{\text{ions}^- \text{ secondaires}}$). Enfin, le flux d'ions positifs issus de la surface induit un excès de charge négatives au sein de l'échantillon, induisant un flux d'électrons depuis l'échantillon vers la masse ($- I_{\text{ions}^+ \text{ secondaires}}$).

D'après les résultats existant dans la littérature et présentés au second chapitre, on sait que les rendements d'ions secondaires sont très faibles ($< \text{qq. } \%$) et qu'aucune émission significative d'ions multichargés n'a pu être mesurée lors de la pulvérisation de surfaces d' UO_2 [Schenkel 19]. Les flux d'ions secondaires seront donc négligés par rapport au flux d'ions primaires. L'expression donnée par l'équation 3-2 se résume alors à $I_{\text{cible}} = I_{\text{faisceau}} + I_{\text{e}^- \text{ secondaires}}$. Connaissant l'intensité électrique du faisceau d'ions primaires, nous pouvons déterminer le courant d'électrons secondaires et en déduire le nombre moyen d'électrons émis depuis la surface par ion incident, c'est à dire le rendement d'électrons secondaires Γ_{e^-} .

$$\Gamma_{e^-} = q \frac{I_{\text{cible}} - I_{\text{faisceau}}}{I_{\text{faisceau}}}$$

Équation 3-3 Expression du rendement électronique lorsque les flux d'ions secondaires sont négligeables

Le nombre d'électrons secondaires par unité de temps étant donné par $(I_{\text{cible}} - I_{\text{faisceau}}) / e$ et le nombre d'ions primaires par unité de temps étant égale à I_{faisceau} / qe , q étant la charge des ions du faisceau. La mesure de l'intensité électrique sur la cible nous permet donc de déterminer le rendement électronique lorsque les flux d'ions secondaires sont négligeables.

De plus, nous avons pu vérifier lors de nos expériences que le rendement électronique reste constant au cours des irradiations, i.e. Γ_{e^-} ne dépend pas de la fluence dans le cadre de nos expériences. L'intégration de I_{cible} durant une irradiation constitue donc, avec la mesure différentielle de l'intensité du faisceau, une seconde mesure de la fluence lors de nos expériences.

Une des propriétés physiques de UO_2 , sa conductivité électrique, peut être utilisée pour la détermination de l'intensité du faisceau d'irradiation. Cette propriété, particulière pour un oxyde, n'est pas encore clairement comprise mais semble être liée à une structure spécifique de la bande de valence électronique.

3.2 Les cibles

3.2.1 Structure cristallographique et propriétés physiques de UO_2

L'oxyde d'uranium (pechblende) sous sa forme UO_2 est une céramique présentant une structure cubique à face centrée (CFC, fig. 3-20), analogue à celle de la fluorine CaF_2 . Le paramètre de maille de cette structure étant égal à $5,470 \pm 0,001 \text{ \AA}$ et sa densité volumique à $10,952 \text{ g/cm}^3$. La cohésion de ce cristal est essentiellement assurée par l'interaction coulombienne entre les cations U^{4+} et les anions O^{2-} [Blank 1970]. Il est généralement admis que la bande d'énergie interdite séparant la bande de valence de la bande de conduction à une largeur d'environ 2,5 eV [Kudin 2002]. Cependant, ce cristal ionique présente des propriétés

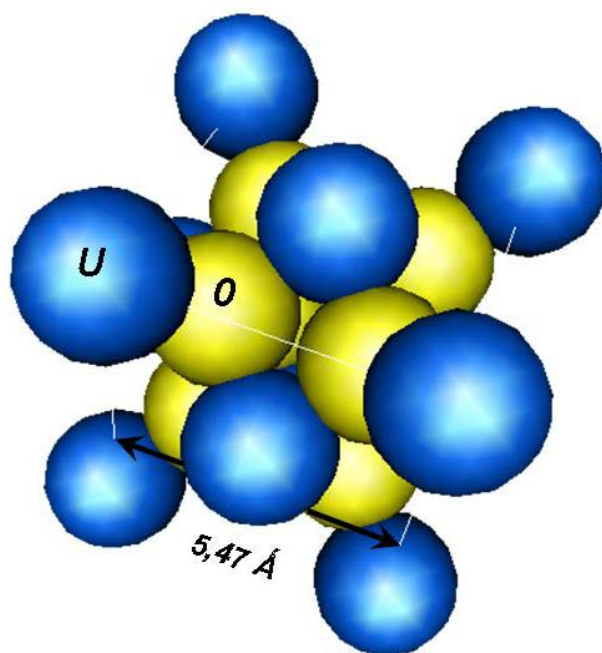


Figure 3-20 Structure cristalline du dioxyde d'uranium. Atomes U aux cotes 0 et $\frac{1}{2}$, atomes O aux cotes $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$

singulières telles que sa relativement bonne conductivité électrique (UO₂ est un semiconducteur) ou encore sa couleur brune. En effet, avec un gap de 2,5 eV, le dioxyde d'uranium devrait être un isolant transparent pour les longueurs d'onde comprises entre celles du rouge (620 - 700 nm) et du bleu (446 - 500 nm). D'autre part, P. Nagels et collaborateurs [Nagels 1964] ont mesuré la résistivité (ρ) de UO₂ et l'ont estimée à $\rho \sim 1000 \Omega \cdot \text{cm}$ à température ambiante. Une mesure de la mobilité des porteurs de charge par effet Hall a également été réalisée par les mêmes auteurs qui n'ont pas pu conclure quant à la nature (p ou n) des porteurs. La mobilité des porteurs de charge a été estimée inférieure à $0,015 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ à température ambiante. Une analyse par spectroscopie de photoélectrons induit par rayonnement X (XPS), réalisée par Veal et Lam [Veal 1974] a permis de révéler une particularité dans la structure électronique de UO₂, pouvant être à l'origine des propriétés singulières de UO₂. La comparaison de deux spectres XPS des bandes de valence de UO₂ et ThO₂, un cristal isolant et transparent à la lumière visible, est montrée sur la figure 3-21. Le thorium isolé ne possède aucun électron en couche 5f, alors que la structure électronique des couches incomplètes de l'atome U isolé correspond la configuration $5f^3 6d^1 7s^2$. Le pic important proche du niveau de Fermi dans le spectre relatif à UO₂ a donc été attribué à la présence des électrons en couche 5f de U. Ce pic est la seule différence notable entre les

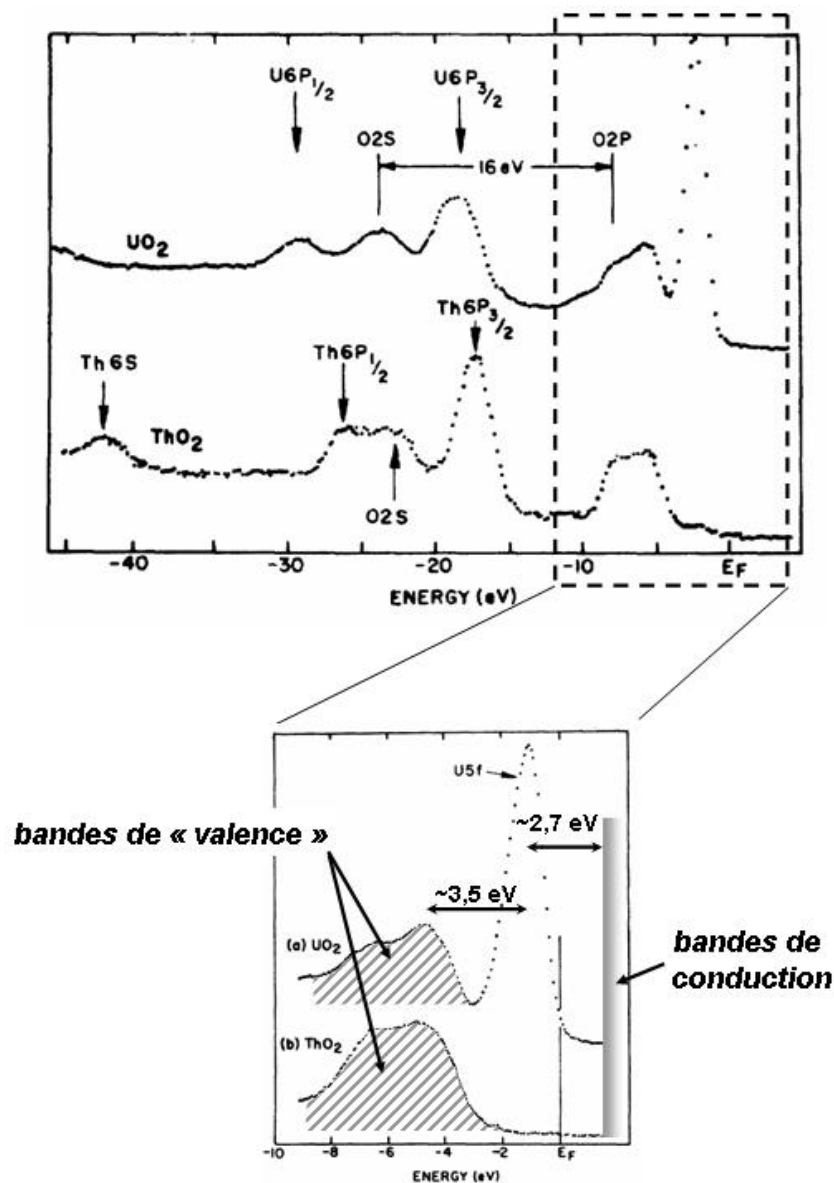


Figure 3-21 Comparaison des spectres XPS de la bande de valence de UO_2 et ThO_2

populations électroniques des bandes de valence de ThO_2 et de UO_2 et les auteurs suggèrent que la présence d'électrons en couche 5f de U dans UO_2 doit être à l'origine des particularités de ce cristal ionique. A partir de l'observation de l'évolution des spectres XPS lorsqu'un échantillon d' UO_{2+x} est soumis à un bombardement ionique donnant lieu à une pulvérisation préférentielle d'oxygène, les auteurs concluent que UO_2 est un semi-conducteur de type p dans lequel la conduction est assurée par des trous créés en couche 5f de U lors de l'excitation d'un électron vers un atome O accepteur d'électrons, en position interstitielle. Le caractère local d'un tel type d'excitation, ne permet pas de conclure quant à la validité de

l'interprétation du transport de charges dans UO_2 dans le cadre de la théorie des bandes d'énergies.

Des mesures de conductivité thermique ont mis en évidence une énergie d'activation du processus comprise entre 0,2 et 0,4 eV et permettent d'expliquer la couleur apparente de UO_2 . Il est à noter que le dioxyde d'uranium tend naturellement à se suroxyder à l'air, les atomes O excédentaires se plaçant en position interstitielle.

3.2.2 Méthode de préparation des cibles

Les cibles utilisées lors de nos expériences sont des poudres frittées d' UO_2 . La première étape de leur élaboration est réalisée par compaction à haute température et haute pression d'un mélange de poudre d' UO_2 et d'agents de porosité permettant d'atteindre un bon taux de compaction. Ces agents, essentiellement des molécules organiques, sont éliminés à haute température par calcination. Les *pastilles* ainsi formées sont identiques à celles constituant le combustible de l'industrie électronucléaire. Cependant, les échantillons que nous avons utilisés lors de nos expériences sont *appauvris* en isotope fissile et contiennent moins de 0,3 % de ^{235}U (0,7 % dans le minerai naturel).

Afin d'obtenir un état de surface des cibles frittées d' UO_2 aussi homogène que possible entre les différentes séries d'expériences, chaque pastille subit un traitement identique incluant polissage mécanique et recuit sous atmosphère contrôlée.

Le polissage s'obtient par abrasion mécanique de la surface et se déroule en plusieurs étapes, au cours desquelles la taille des particules abrasives utilisées diminue graduellement. La surface est tout d'abord érodée à l'aide d'un disque de papier abrasif (1200 particules / pouce). Ensuite, différents disques de tissu sont employés conjointement avec des suspensions de particules de diamant de diamètres différents. La taille des particules de diamant des suspensions utilisées successivement, décroît de 15 μm à $\frac{1}{4}$ μm (15 μm , 6 μm , 3 μm , 1 μm , $\frac{1}{4}$ μm). Suite à cette série de polissages, une surface « polie miroir » est obtenue et l'échantillon est alors recuit.

Le recuit permet d'éliminer les défauts structuraux créés au cours des étapes de polissage et d'ajuster la stœchiométrie des pastilles. Les échantillons sont recuits à une température de 1400°C pendant 4 heures. Les montées et descentes en température se font lentement (2°C / min) pour conserver une température homogène de l'échantillon et limiter les contraintes mécaniques. Durant les 27 heures de ce cycle thermique, un « balayage de flux

gazeux » d'un mélange Ar / H₂ (rapport 90/10) permet d'éliminer l'excédent d'oxygène présent dans les frittées ($\text{UO}_{2+x} + x \text{H}_2 \rightarrow \text{UO}_2 + x \text{H}_2\text{O}$). Cette réduction limite la formation d'une phase plus oxydée telle que U₃O₈.

Les pastilles d'UO₂ que nous avons utilisées pour nos expériences ont été préparées par F. Garrido au CSNSM.

3.2.3 Topologie de la surface des cibles

Avant chaque expérience, la surface des cibles est observée sous Microscope à Force Atomique (AFM) utilisé en mode contact, afin de vérifier que chaque surface présente des caractéristiques équivalentes en terme de rugosité et de taille de grains. La figure 3-22 met en évidence l'effet du recuit sur la structure de la surface. En 3-22 a) on peut voir une surface d'UO₂ après l'étape de polissage mécanique décrite précédemment. On peut distinguer (difficilement) des zones plus claires qui peuvent correspondre à des grains. En 3-22 b) on observe l'effet du recuit sur la structure de la surface. Chaque grain correspond à un monocristal, ou à un ensemble de monocristaux très faiblement désorientés les uns par rapport aux autres. Les joints de grains, séparant des domaines d'orientation cristalline différente, sont nettement visibles, contrairement à l'image obtenue avant recuit. Le recuit à haute température permet donc une reconstruction de la surface après polissage par recristallisation de la surface des grains. La taille des grains en surface varie entre 1 micromètre et presque 10 micromètres et la rugosité moyenne de la surface au niveau d'un même grain est en général inférieure à 2 nm.

Afin d'évaluer la surface apparente occupée par les joints de grains à la surface des cibles, un traitement de l'image de la figure 3-22 b) est présenté en figure 3-23. En augmentant le contraste de l'image et en modifiant la valeur de chaque pixel par une moyenne sur les pixels voisins, le contour de chaque grain est mis en évidence. Les zones en blanc sur la figure 3-23 correspondent aux joints de grains et à leur voisinage immédiat. Un histogramme de la valeur des pixels de l'image ainsi obtenue montre que ces zones de couleur blanche représente 7,3% de la surface de l'image. On considèrera que pour les cibles utilisées lors de nos expériences, la surface des joints de grains correspond à moins de 10% de la surface des échantillons et que leur répartition est homogène. Nous nous sommes également intéressés un effet éventuel de la rugosité des surfaces de nos cibles sur les distributions angulaires mesurées. Ce point fait l'objet de l'annexe IV, où il est montré, d'après un modèle

simplifié, que la rugosité des cibles utilisées ne peut que très légèrement influencer l'émission des éjectas et ce seulement pour les très grands angles d'émission (directions quasi parallèles à la surface).

Ces analyses systématiques par AFM des échantillons utilisés assurent une topologie des surfaces irradiées similaire pour chaque expérience. Un autre point à vérifier concerne la stoechiométrie des échantillons dont le contrôle est délicat lors de la préparation.

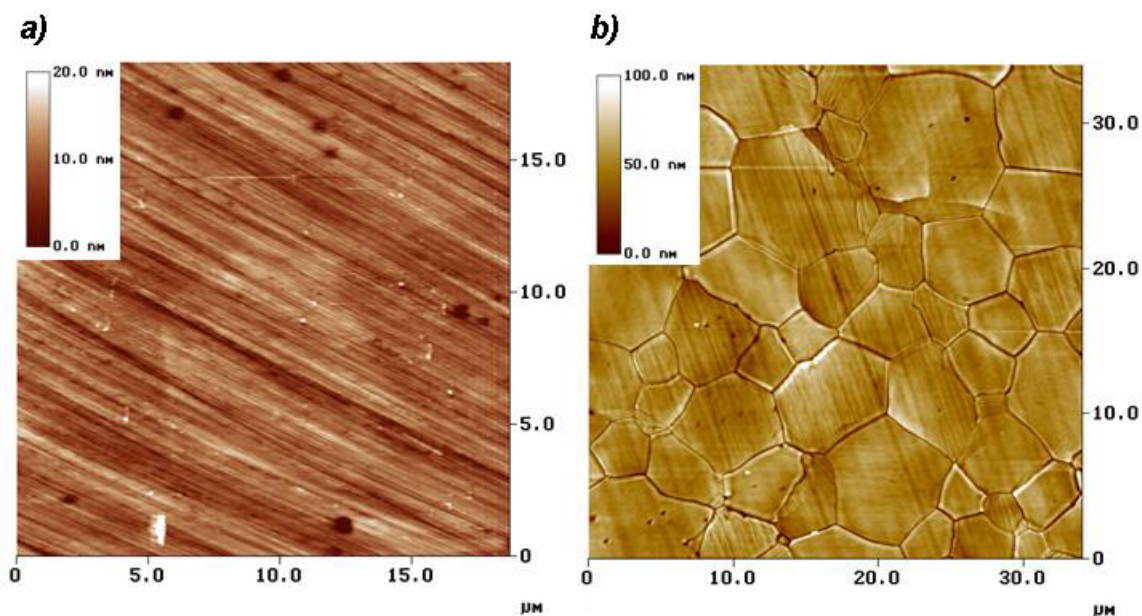


Figure 3-22 Images obtenues par AFM de la surface d'une cible de poudre frittée d' UO_2 . a) Après polissage mécanique et avant recuit sous atmosphère contrôlée. b) Après recuit.

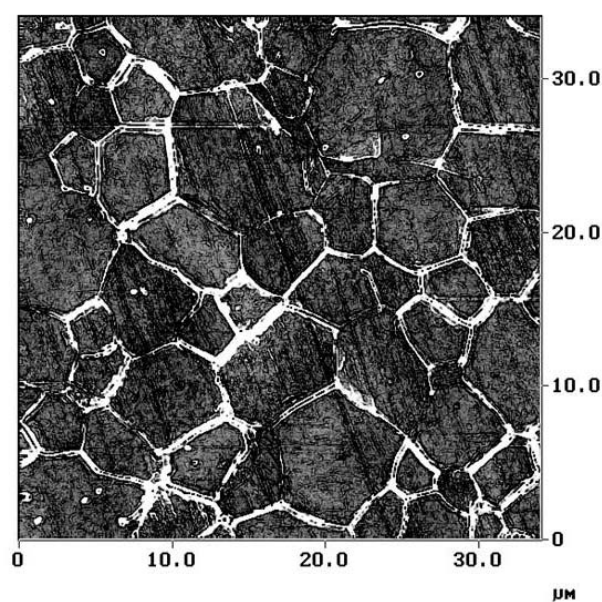


Figure 3-23 Mise en évidence des joints de grains par traitement de l'image en figure 3-22 b).

3.2.4 Stoechiométrie des échantillons

Lors de l'étape de recuit de la préparation de la surface des cibles, la formation d'une phase U_3O_8 , plus oxydée que UO_2 , peut intervenir. Cette situation peut être rencontrée si une faible fraction d'oxygène est involontairement introduite dans l'atmosphère du four lors du recuit, par exemple, par manque d'étanchéité d'un joint. Afin de contrôler la pureté de la phase présente à la surface, les échantillons ont été analysés par diffraction X, à l'aide du dispositif CHEXPIR du laboratoire.

Le dispositif CHEXPIR comporte un diffractomètre de rayon X basé sur la méthode des poudres. L'anode du tube X utilisé est en Cu et un monochromateur couplé à un jeu de fentes, permet de sélectionner les photons produits dans une certaine plage d'énergie. Pour notre analyse, nous avons utilisé les photons correspondants aux raies de transitions radiatives les plus énergétiques du Cu, $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$, correspondantes respectivement aux énergies 8,049 et 8,018 keV, soit à une longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Les fentes ont été ajustées de sorte à obtenir un faisceau d'environ 1mm de diamètre à la surface des échantillons analysés. S'il

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Équation 3-4 Relation de Bragg

où l'ordre n est entier.

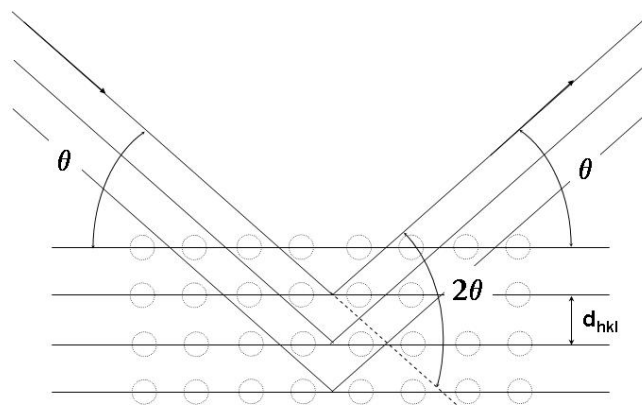


Figure 3-24 Représentation schématique de la diffraction selon la relation de Bragg.

existe des plans atomiques parallèles séparés d'une distance d_{hkl} , formant un angle θ avec la direction du faisceau X incident, alors le faisceau sera diffracté selon un angle 2θ par rapport à sa direction initiale (fig. 3-24) si la relation de Bragg peut être satisfaite :

Le taux d'atténuation (I/I_0) de l'intensité du faisceau X en fonction de la distance parcourue dans l'échantillon, peut être estimé à partir des coefficients d'absorption massique des éléments le constituant, U et O dans notre cas (éq. 3-5).

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_U w_U + \frac{\mu}{\rho}\right)_O w_O \rho x$$

Équation 3-5 Expression du taux d'absorption de l'intensité d'un faisceau X dans l'échantillon d' UO_2

où $\mu/\rho|_U$ et $\mu/\rho|_O$ correspondent aux coefficients massiques d'absorption de U et O, dont les valeurs approchées sont respectivement $18 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$ et $300 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$ pour un faisceau X de 8 keV [Internet NIST]. w_U et w_O correspondent à la proportion massique de chacun des deux constituants, ρ correspond à la masse volumique de l'échantillon. On prendra la masse volumique de l'échantillon égale à celle de UO_2 ($10,95 \text{ g.cm}^{-3}$). Enfin, x représente l'épaisseur de matière traversée. Ces valeurs conduisent à une atténuation de 90% de l'intensité initiale du faisceau après un parcours $x_{\text{max}} = 8 \mu\text{m}^{18}$ dans UO_2 . En supposant que l'intensité diffractée du faisceau atténué à 90% n'est pas mesurable par le dispositif et sachant que l'angle d'incidence α lors de nos analyse était égale à 17° , on peut déduire que l'épaisseur (e) maximale de matériau sondée est telle que $e = x_{\text{max}} \cdot \sin(\alpha) \sim 2,3 \mu\text{m}$.

La figure 3-25 montre deux spectres de diffraction obtenus à partir de nos échantillons. La largeur des raies de diffraction (environ 7 canaux) correspond à la résolution optimale du dispositif expérimental. Chacun des pics des spectres peut être identifié comme résultant de la structure CFC de UO_2 et aucun pic supplémentaire ni aucun élargissement du profil des pics¹⁹ ne permet de conclure quant à la présence d'une phase supplémentaire dans nos échantillons. On considèrera donc que même si cette analyse ne permet pas de déterminer avec précision la stoechiométrie du composé au voisinage immédiat de la surface, aucune phase autre que UO_2

¹⁸ Cette longueur d'atténuation est du même ordre de grandeur que la taille des grains et justifie donc l'utilisation de la densité volumique d'un monocristal d' UO_2 .

¹⁹ Un élargissement de certains pics d'un spectre d'un échantillon d' UO_{2+x} a déjà été mesuré grâce à ce diffractomètre, lors d'expériences antérieures.

n'est abondamment présente dans nos échantillon sur une épaisseur d'environ 2 μm à partir de la surface.

On peut également remarquer que l'intensité relative des raies de diffraction est différente d'un échantillon à l'autre. De même, en différents points d'un même échantillon, une variation de la hauteur relative des pics a été observée, montrant que la surface des échantillons d' UO_2 utilisés est *texturée*; les grains ne sont pas orientés de façon complètement aléatoire, il existe certaines orientations cristallographiques préférentielles dans certaines régions de la surface.

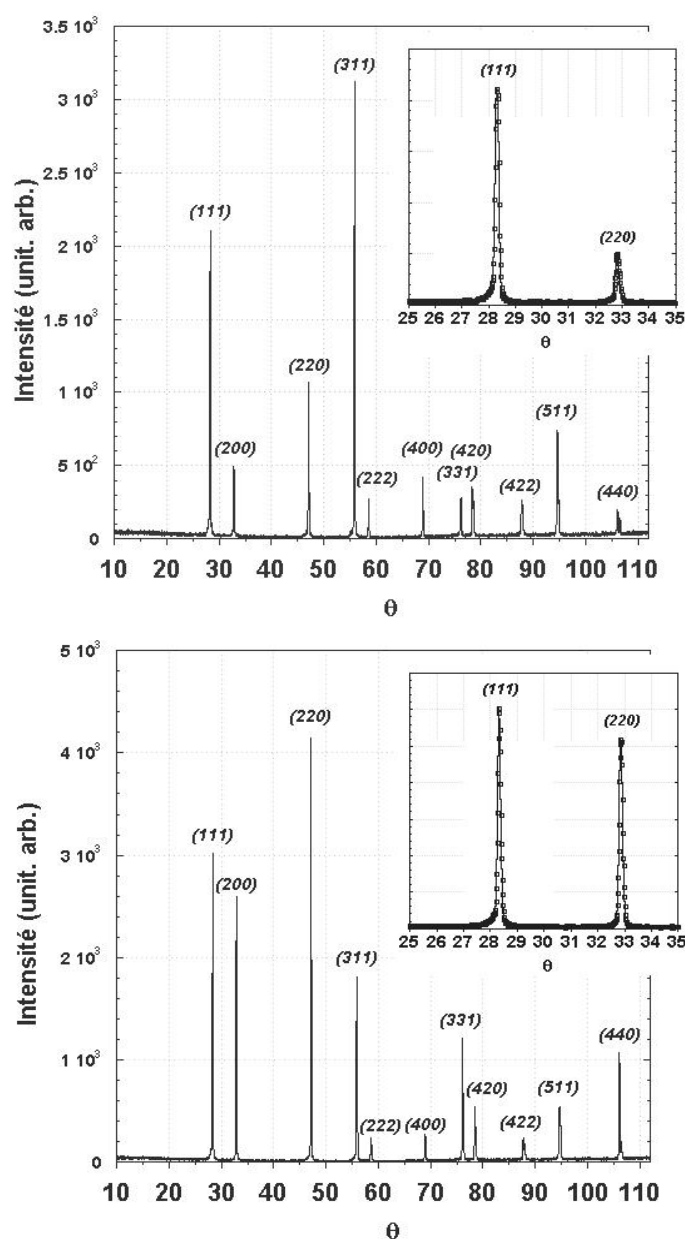


Figure 3-25 Spectres de diffraction X de la surface des cibles d' UO_2

3.3 Analyse des collecteurs

3.3.1 Nature des collecteurs et probabilité d'adhésion

Le choix de la nature du substrat de collection doit répondre à plusieurs critères. En premier lieu, le substrat doit permettre une collection efficace des particules incidentes, cette qualité correspond à la *probabilité d'adhésion* d'une particule donnée sur une surface donnée. En second lieu, le substrat doit être adapté à la technique utilisée pour analyser sa surface ; dans notre étude, cette analyse repose sur l'utilisation de la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford pour laquelle un collecteur constitué d'éléments légers est bien approprié (cf. 3.3.2.2). Le choix de l'utilisation de collecteurs en aluminium ultra pur (Al 99,999%, Goodfellow), permet de répondre à ces deux critères.

K.G. Liebbrecht et collaborateurs [Liebbrecht 1980] ont mesuré une probabilité d'adhésion d'atomes U sur une surface d'alumine (Al_2O_3) supérieure à 0,9 pour des atomes incidents d'énergie inférieure à 10 eV et quasiment égale à 1 pour les énergies supérieures. L'aluminium s'oxydant naturellement à l'air pour former une couche superficielle d'oxyde Al_2O_3 , nous considérerons que la probabilité d'adhésion des particules d'U incidentes sur la surface des collecteurs de notre dispositif est également supérieure à 0,9. Nous supposerons également que la probabilité d'adhésion est indépendante de l'énergie des particules d'U pulvérisées.

L'utilisation de collecteurs en aluminium ultra pur, permet de minimiser la quantité d'impuretés de masse élevée qui pourrait nuire à la précision de la mesure RBS de la densité surfacique d'uranium collecté. La figure 3-24 montre les résultats d'une analyse RBS de deux collecteurs en Al ultra pur, issus de deux lots de feuilles différents. On observe sur le premier spectre un pic confondu avec la base du pic correspondant à U, relatif à une pollution en surface par un élément lourd (probablement Ta ou W). Cette situation complique l'analyse des résultats puisqu'il n'est pas possible de savoir, a priori, si cette pollution est identique sur toute la surface du collecteur. Le second spectre montre qu'aucune pollution par un élément de masse proche de celle de l'uranium n'est détectable. Le premier pic correspondant à une pollution de surface (probablement Fe) est très nettement discernable du pic relatif à U. Les résultats expérimentaux qui seront présentés par la suite ont tous été obtenus pour des collecteurs issus du second lot de feuilles.

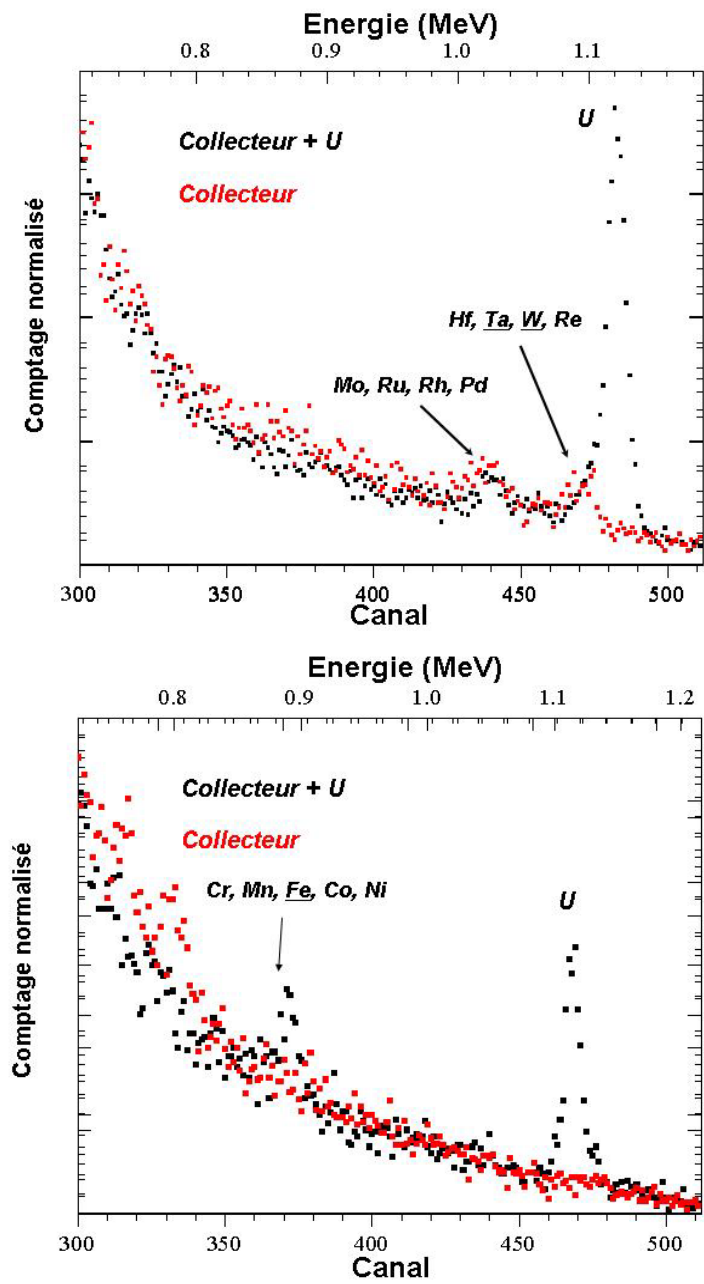


Figure 3-26 Spectres RBS de collecteurs en Al ultra pur, avec et sans dépôt d'U. En haut, collecteur pollué en surface par un élément lourd proche de U. En bas, collecteur sans pollution par un élément lourd.

3.3.2 Analyse des collecteurs par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford

3.3.2.1 Principe de l'analyse par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford

La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry*, RBS) permet de déterminer les profils de répartition d'éléments dans un solide sur des profondeurs allant d'une dizaine de nanomètres à quelques micromètres. Cette technique présente l'avantage d'être non destructive et permet une analyse quantitative avec une bonne résolution en profondeur. Elle consiste à envoyer des ions légers, le plus souvent des protons ou des particules alpha, d'énergie généralement comprise entre 300 keV et 10 MeV, sur un échantillon et à analyser l'énergie des particules rétrodiffusées selon un angle donné. Deux principes physiques sont à prendre en compte pour interpréter un spectre RBS.

Premièrement, le phénomène de rétrodiffusion résultant d'une collision élastique entre le noyau du projectile et un noyau d'un atome de l'échantillon, permet, par la mesure de l'énergie de la particule rétrodiffusée, de déterminer la masse de l'atome percuté (cf. 1.1.1). On rappellera ici l'expression du facteur cinématique K dans le cas d'une collision élastique :

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{M_1 \cos \theta \pm \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right]^2$$

avec E_1 l'énergie après la collision de la particule de masse M_1 et d'énergie initiale E_0 , M_2 la masse de l'atome diffuseur et θ l'angle de diffusion.

Deuxièmement, le ralentissement de la particule lors de son parcours dans le solide nous informe sur la profondeur du lieu de la collision. Dans le cas de la RBS, la perte d'énergie de l'ion incident dans le matériau est essentiellement induite par ralentissement électronique. Connaissant le pouvoir d'arrêt de l'ion dans le matériau (cf. 1.2.2), il est donc possible de localiser en profondeur la position des atomes.

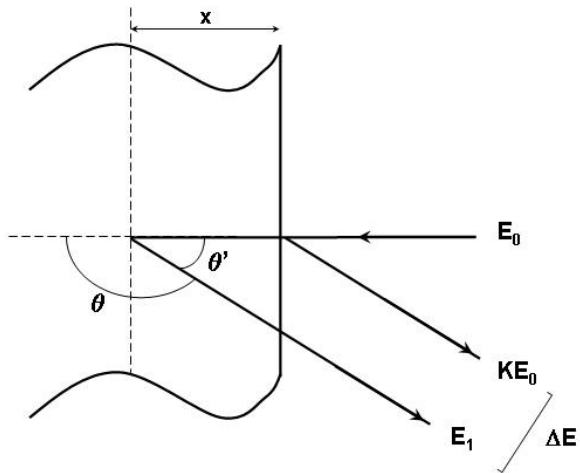


Figure 3-27 Schéma du principe de l'analyse en profondeur par RBS

Sur la figure 3-25, KE_0 correspond à l'énergie d'une particule rétrodiffusée à la surface de l'échantillon. E_1 représente l'énergie d'une particule rétrodiffusée sur le même élément, mais à une profondeur x . La différence d'énergie entre ces deux particules, induite par le parcours dans le solide, peut s'écrire :

$$\Delta E = KE_0 - E_1 = KE_0 - \left(K(E_0 - \int_0^x \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{elec}} dx) - \int_x^{x/\cos\theta} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{elec}} dx \right)$$

Équation 3-6 Ecart d'énergie entre une particule rétrodiffusée en surface et une particule rétrodiffusée en profondeur.

De plus, un spectre RBS délivre une information quantitative sur la composition d'un échantillon puisque le nombre de particules rétrodiffusées (dN) sur des atomes situés à une profondeur x , selon un angle θ et quittant le solide à une énergie comprise entre E_1 et E_1+dE est tel que :

$$dN = QN_i dE \frac{d\sigma}{d\Omega}(E_{\text{col}}) \Omega$$

Équation 3-7 Nombre de particules rétrodiffusées en fonction de la densité de noyaux diffuseurs et de leur profondeur

avec :

Q : nombre de particules incidentes.

N_i : densité de noyaux diffuseurs à la profondeur x (atomes par unité de surface).

E_{col} : énergie de la particule à l'instant de la collision ($E_{col} = E_0 - \int_0^x \frac{dE}{dx} \Big|_{elec} dx$).

$\frac{d\sigma}{d\Omega}(E_{col})$: section efficace de Rutherford à l'angle θ et à l'énergie E_{col} (cf. 1.1.2).

Ω : angle solide de détection.

La connaissance des pouvoirs d'arrêt et des sections efficaces de diffusion permettent donc de déterminer le nombre d'atomes diffuseurs présents à la profondeur x .

La section efficace de Rutherford variant comme Z_2^2 , la technique de rétrodiffusion Rutherford est bien adaptée pour le dosage et le profilage d'éléments lourds présents dans une matrice légère. Elle reste efficace dans le cas où l'élément à doser est léger à condition que la matrice le soit aussi. Cependant, dans le cas du dosage d'atomes légers dans une matrice nettement plus lourde, O dans UO_2 par exemple, cette technique est inadaptée car le signal relatif aux éléments légers est noyé dans celui de la matrice.

3.3.2.2 Utilisation de la RBS pour l'analyse de la surface des collecteurs.

En ayant choisi d'utiliser des supports en aluminium pour collecter les atomes d'uranium, nous nous sommes assurés d'être dans des conditions optimales d'utilisation de la technique RBS. La figure 3-26 montre les sections efficaces et les facteurs cinématiques calculés pour une particule alpha incidente sur des atomes aluminium et uranium. On constate que pour un angle de diffusion de 170° correspondant à l'angle de détection du dispositif d'analyse utilisé, le facteur cinématique pour He/U est 1,7 fois plus grand que pour He/Al. L'énergie des particules rétrodiffusées sur les atomes U en surface est donc largement différente de celle des particules rétrodiffusées sur le substrat d'aluminium. Ce point est primordial pour notre utilisation de la technique RBS car il minimise l'effet du phénomène *d'empilement*.

Si deux particules parviennent au détecteur dans un intervalle de temps trop court pour permettre une séparation franche de leurs signaux respectifs, la somme des énergies des deux ions sera enregistrée comme celle d'une seule particule virtuelle. Pratiquement, il n'est pas toujours possible de minimiser la probabilité d'un tel événement en diminuant l'intensité du

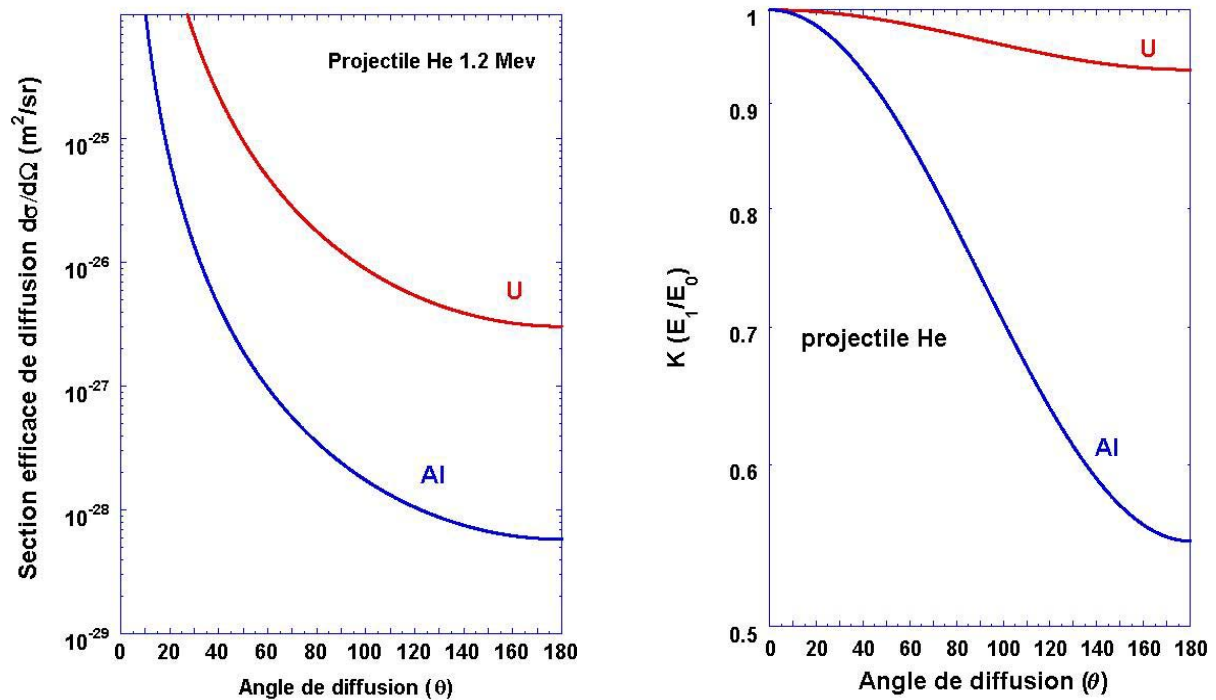


Figure 3-28 Section efficace de diffusion Rutherford et facteur cinématique K pour une particule alpha de 1,2 MeV incidente sur des atomes Al et U.

faisceau d'analyse, ce qui conduirait à des temps d'enregistrement des spectres RBS trop longs. Ce phénomène parasite d'empilement des énergies (fig. 3-29) peut très fortement limiter la sensibilité de détection d'un élément en faible concentration si sa masse est proche de celle du substrat ou de la matrice. Une solution idéale consisterait à utiliser un substrat très léger pour lequel le facteur K serait au moins deux fois plus petit que celui correspondant à l'élément dont on veut détecter des traces²⁰. Cependant, pour notre étude, l'utilisation de collecteurs plus légers que l'aluminium (carbone ou béryllium) soulèverait de nombreux problèmes techniques. Une autre solution consiste à utiliser un *amplificateur anti-empilement* pour amplifier les signaux du détecteur. Ce module permet, par l'analyse de la forme des signaux, de rejeter en partie les événements correspondant à un phénomène d'empilement et améliore ainsi la sensibilité de détection des éléments lourds. Cependant, même en utilisant ce type d'amplificateur, un empilement résiduel est toujours présent (fig. 3-29) et doit être pris en compte lors de l'analyse des spectres.

La figure 3-28 montre également une comparaison des sections efficaces de diffusion

²⁰ Un empilement impliquant plus de deux particules est très peu probables.

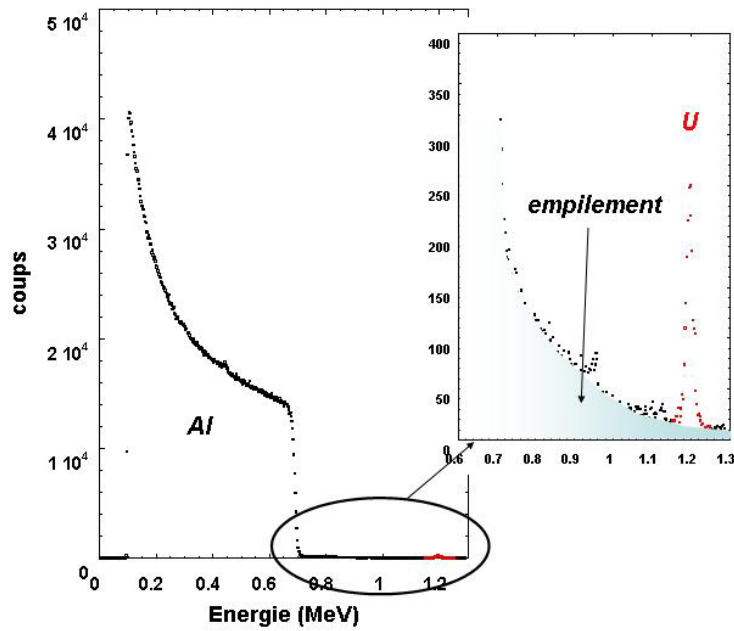


Figure 3-29 Phénomène d'empilement

sur l'uranium et l'aluminium. On peut voir que la sensibilité de détection d'un élément lourd tel que l'uranium est très élevée puisque environ 66 fois plus importante que pour l'aluminium.

Pour l'analyse d'une surface parfaitement plane, il est préférable d'adopter une configuration telle que l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la normale à la surface soit le plus grand possible. En effet, si la densité surfacique de l'élément à analyser correspond à N_i , la densité surfacique apparente N_i' dépend de l'angle d'analyse ϕ tel que $N_i' = N_i \cos \phi$. Ainsi, la sensibilité de l'analyse aux éléments présents à la surface de l'échantillon peut être très fortement augmentée pour un faisceau en incidence rasante. Cependant, cette configuration nécessite de bien connaître la topologie de la surface analysée car dans le cas d'une surface imparfaitement plane, des phénomènes d'ombrage peuvent intervenir et nuire fortement à la qualité de la mesure. Toutes nos analyses RBS ont été réalisées sous incidence normale car la surface de nos collecteurs, plusieurs fois manipulés lors d'une expérience, ne peut être considérée comme plane. Il est également envisageable d'augmenter la sensibilité de la mesure en choisissant un angle de détection θ petit. Cependant, une telle configuration conduit à réduire la différence entre les facteurs cinématiques relatifs à chaque élément (fig. 3-28) et augmente donc l'effet nuisible du phénomène d'empilement.

Enfin, comme l'indique l'expression de la section efficace de Rutherford, la sensibilité de détection d'un élément à la surface d'un échantillon peut être considérablement augmentée en utilisant un faisceau de projectiles lourds et lents ($d\sigma / d\Omega \propto (Z_2 / E)^2$). L'utilisation d'un dispositif d'analyse RBS avec un faisceau d'ions lourds rapides peut être envisagée (cf. 4.3.1), mais il faut, dans ce cas, tenir compte de la pulvérisation des éléments en surface par les ions du faisceau d'analyse. Une analyse de surface par RBS au moyen d'ions lents n'est pas envisageable avec un dispositif classique basé sur l'utilisation d'un détecteur à jonction. D'autres méthodes de mesure de l'énergie des ions rétrodiffusés doivent être employées, telle qu'une mesure par temps de vol et seuls quelques dispositifs de ce type existent dans le monde.

L'analyse des collecteurs de notre dispositif par RBS « classique » a été réalisée au centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse (CSNSM, Orsay). Deux collecteurs ont été analysés par RBS aux ions lourds au HMI (cf. 4.3.1, annexe V). Seules les analyses réalisées à Orsay sont détaillées dans la section suivante, celles ci représentant 90% du nombre total des analyses effectuées.

3.3.2.3 Analyse des collecteurs au Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse.

Les analyses de la surface des collecteurs au Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse d'Orsay (CSNSM), ont été réalisées auprès de l'accélérateur électrostatique Aramis dont la tension du terminal couvre un intervalle de 0,2 à 2 MV. Son originalité est de pouvoir fonctionner à la fois en mode tandem, avec une source d'ions négatifs à pulvérisation de césium à la masse, et en mode Van de Graaff avec une source d'ions positifs installée au terminal. Les mesures RBS sont réalisées sur la ligne caractérisation. Pour nos analyses, nous avons utilisé un faisceau d'ions He^+ à une énergie 1,2 MeV. La ligne est munie d'un jeu de fentes verticales et horizontales permettant de définir le diamètre du faisceau au niveau de la surface de l'échantillon. Ce diamètre, à la surface des collecteurs, lors de nos analyses, était en moyenne de $1,7 \pm 0,3$ mm, ce qui correspond à une résolution angulaire de 5° pour la détermination de l'angle d'émission des atomes U pulvérisés. L'angle de détection des particules alpha rétrodiffusés est fixé à $\theta = 170^\circ$. La surface des collecteurs est analysée par pas de 3 mm ou moins, les échantillons étant translats devant le faisceau grâce au support motorisé à l'intérieur de la chambre.

Ne connaissant pas l'énergie de liaison des atomes d'uranium à la surface de l'alumine, nous avons répété plusieurs mesures successives au même point d'un collecteur afin d'évaluer le taux de désorption induite par le faisceau d'analyse. Aucune variation de la quantité d'U en dehors des fluctuations statistiques, n'a été observée après plusieurs mesures

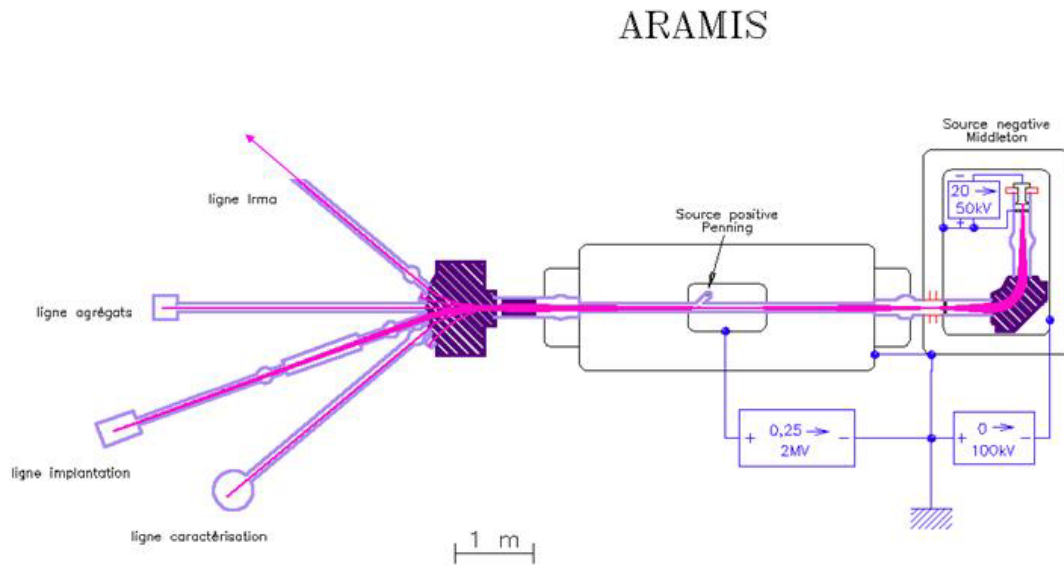


Figure 3-30 L'accélérateur Aramis et les lignes de faisceau

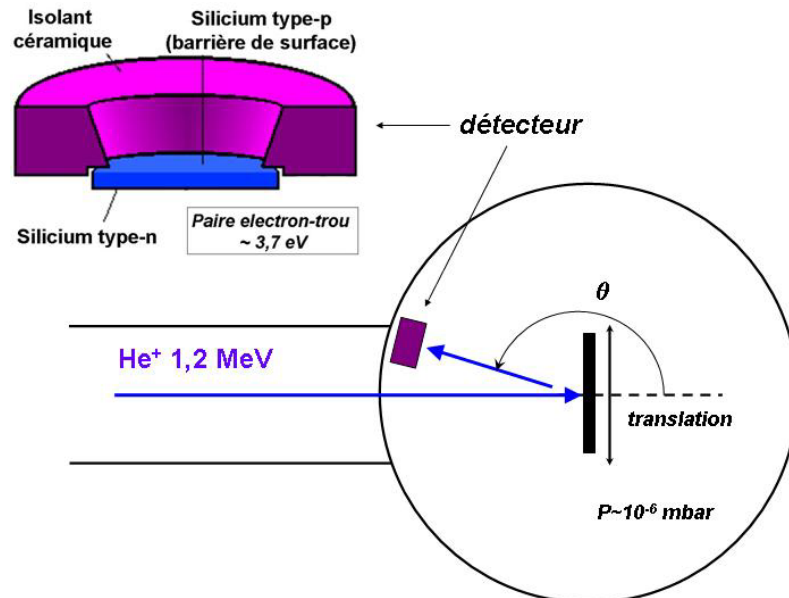


Figure 3-31 Schéma de la chambre d'analyse RBS

successives. On peut donc estimer que les atomes d'U présents à la surface ne sont pas pulvérisés lors de l'analyse.

Chaque spectre RBS relatif à chaque point analysé à la surface des collecteurs, est traité selon la même méthode, illustrée par la figure 3-30. Afin de déterminer le nombre de coups total correspondant à une rétrodiffusion d'une particule alpha, on doit sommer le contenu de chaque canal correspondant à une énergie comprise entre $(KE_0 - \Delta E)$ et $(KE_0 + \Delta E)$, avec K le facteur cinématique de la collision He / U pour l'angle de détection θ , E_0 l'énergie des ions du faisceau et ΔE la résolution du système d'analyse dans sa globalité. Cependant, cherchant à mesurer des quantités d'U très faibles, il est nécessaire de tenir compte, d'une part, des effets du phénomène d'empilement et, d'autre part, du bruit inhérent à

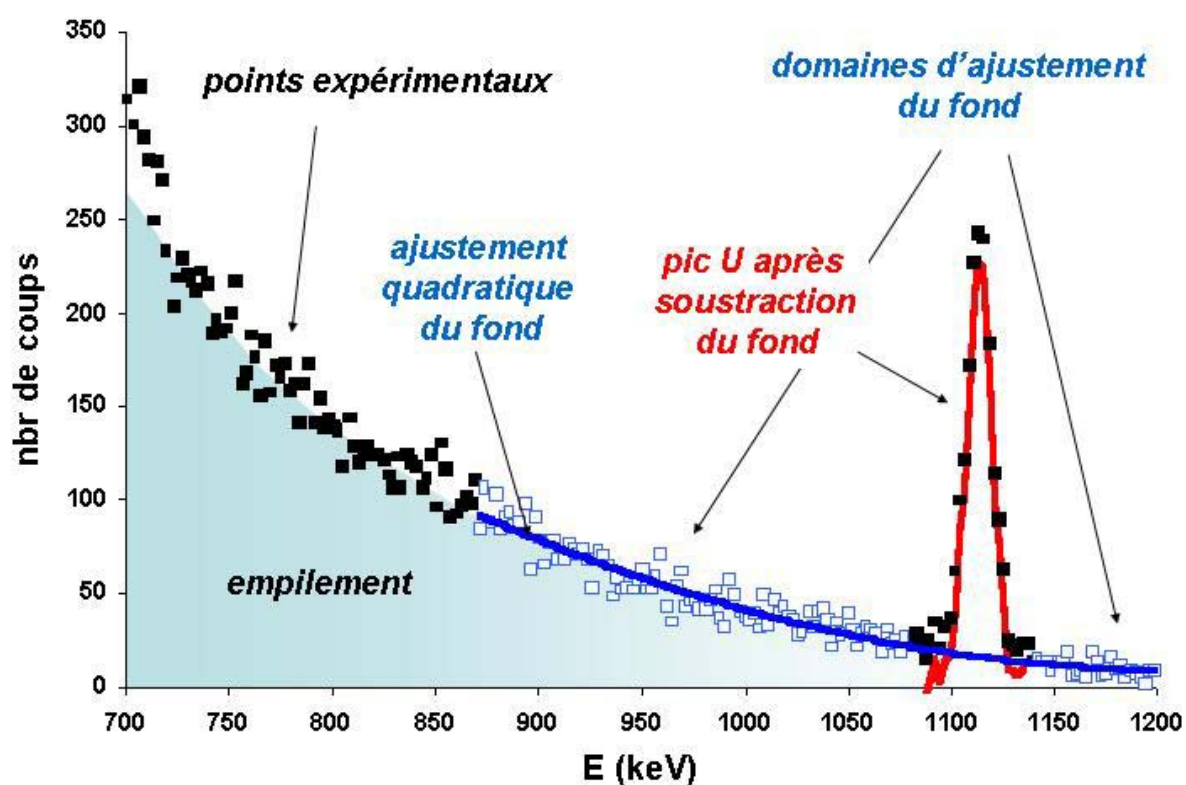


Figure 3-32 Illustration de la méthode d'analyse des spectres RBS

toute mesure statistique. D'après la figure 3-30, il est manifeste que l'effet parasite dominant est lié au phénomène d'empilement ; cette observation suggère l'utilisation d'une fonction exponentielle décroissante pour l'ajustement du fond, puisque par sa nature, l'empilement est un processus devant répondre à une loi de Poisson. Cependant, nous avons pu constater qu'un ajustement quadratique donne des résultats très acceptables (un seul point d'inflexion) et c'est

avec ce type de fonction que le fond a été ajusté lors de l'analyse des spectres. La fonction résultant de l'ajustement permet d'extrapoler la valeur du fond pour les canaux compris dans le pic relatif à U. Ces valeurs extrapolées sont soustraites à la valeur initiale du nombre de coups dans chaque canal (courbe rouge dans la figure 3-30), on peut ainsi évaluer le nombre total de coups relatifs à la rétrodiffusion d'une particule sur un atome U, corrigé des effets de bruit et d'empilement.

Par principe, un spectre RBS contient toutes les informations nécessaires à son analyse détaillée si on connaît précisément les sections efficaces de diffusion nous permettant de déterminer la concentration des éléments en présence et les pouvoirs d'arrêt, permettant la localisation en profondeur des éléments détectés. Nous avons cependant utilisé un étalon pour quantifier nos mesures ; un échantillon de silicium implanté en faible profondeur par du bismuth ($1,08 \cdot 10^{16} \text{ Bi.cm}^{-2}$), correspondant également au cas d'un élément lourd présent dans une matrice légère. Une mesure systématique de cet étalon a été réalisée à chaque série d'analyses. La densité surfacique d'atomes d'uranium en un point du collecteur est alors déterminée par :

$$\rho_U = \frac{N_U}{N_{\text{Bi}}} \frac{\sigma_U}{\sigma_{\text{Bi}}} \times \rho_{\text{Bi}}$$

où N_U est le nombre de coups mesurés dans le pic relatif à U, N_{Bi} est le nombre de coups mesuré dans le pic relatif à Bi sur le spectre de l'étalon, ρ_U et ρ_{Bi} sont les densités d'U et de Bi et enfin σ_U et σ_{Bi} sont les sections efficaces de diffusion sur U et Bi. N_U et N_{Bi} sont normalisés par rapport au nombre de particules incidente, c'est-à-dire par rapport à la charge intégrée durant les spectres.

En négligeant les incertitudes sur les sections efficaces, sur la densité de Bi dans l'étalon et sur l'intégration des charges par rapport aux incertitudes de comptage, l'incertitude sur l'estimation de ρ_U est telle que :

$$\frac{\Delta(\rho_U)}{\rho_U} = \sqrt{\frac{1}{N_U} + \frac{1}{N_{\text{Bi}}} + \frac{1}{N_{\text{fondU}}} + \frac{1}{N_{\text{fondBi}}}}$$

en supposant une dispersion Gaussienne sur la valeur des comptages et l'extrapolation des fonds, ainsi qu'une propagation quadratique des erreurs.

L'utilisation de collecteurs en aluminium ultra purs ainsi que d'un amplificateur de signal anti-empilement nous a permis de mesurer grâce au dispositif d'analyse RBS du CSNSM, des densités surfaciques d'uranium aussi faibles que $5.10^{12} \text{ U.cm}^{-2}$, soit environ cinq millièmes de monocouche atomique.

4. Présentation et analyse des résultats

Ce chapitre débute par la présentation des résultats des expériences menées à Caen auprès de la ligne LIMBE, avec des faisceaux de xénon d'énergie 81 keV, en incidence normale et oblique. Puis sont exposés les résultats obtenus à Berlin sur la ligne très basse énergie, avec des faisceaux de 8 keV et pour un angle d'incidence normal à la surface. Les résultats d'une étude de l'influence de l'énergie cinétique des projectiles sur la pulvérisation entre 1,5 et 81 keV, sont montrés par la suite. Enfin, l'ensemble des résultats est discuté et comparé à d'autres mesures disponibles dans la littérature.

4.1 Expériences à 81 keV sous incidence normale

4.1.1 Premiers résultats

Les premières expériences de pulvérisation que nous avons réalisées se sont déroulées auprès de la ligne LIMBE du GANIL, en utilisant des faisceaux d'ions Xe^{q+} , avec $q = 9, 15, 21$ et 27 à une énergie cinétique constante de 81 keV. Les distributions angulaires mesurées suite à cette première série d'expériences sont représentées en figure 4-2.

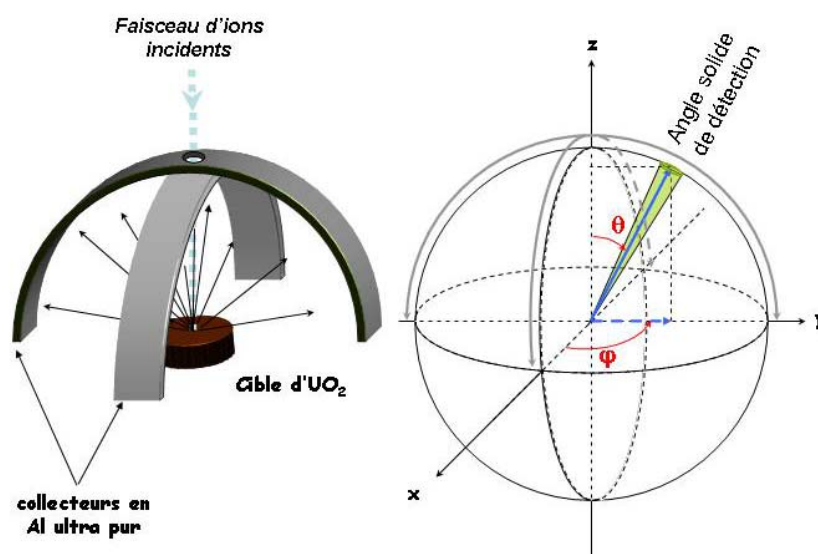


Figure 4-1 Géométrie utilisée pour la détermination des distributions angulaires de pulvérisation.

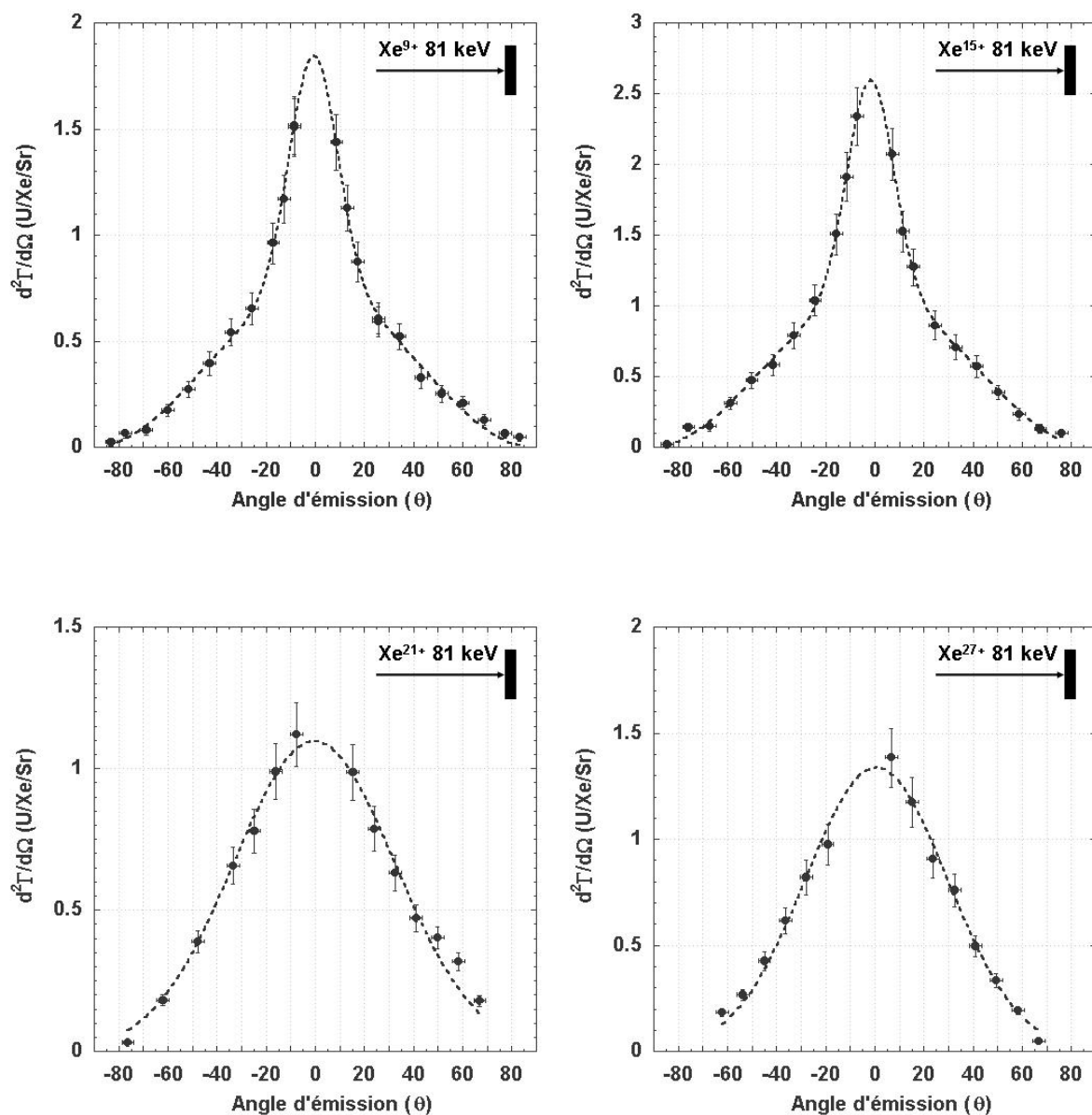


Figure 4-2 Distributions angulaires de pulvérisation de U depuis UO_2 mesurées auprès de la ligne d'ions lents multichargés LIMBE. Premiers résultats.

Pour chaque courbe, l'axe des abscisses correspond à l'angle d'émission par rapport à la normale à la surface correspondant à $\theta = 0$; l'axe des ordonnées représente le nombre d'atomes U émis par projectile incident et par unité d'angle solide (fig. 4-1). Il apparaît clairement pour les résultats obtenus avec les projectiles Xe^{9+} et Xe^{15+} une composante très piquée selon la normale à la surface. Les distributions obtenues avec les projectiles les plus chargés (Xe^{21+} et Xe^{27+}) ne présentent pas de composante aussi piquée, bien que celles-ci montrent également que l'émission des atomes pulvérisés est préférentiellement orientée selon la normale à la surface.

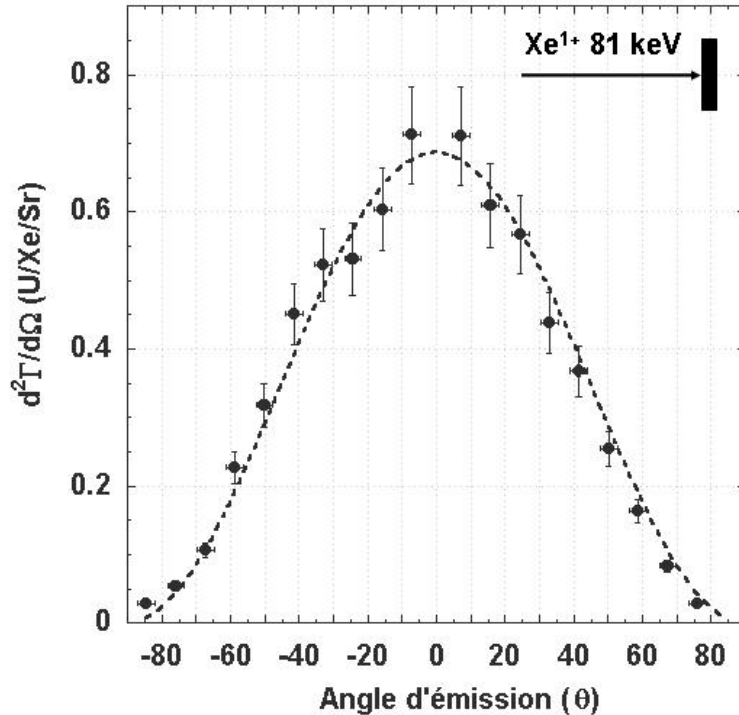


Figure 4-3 Distribution angulaire de pulvérisation de U depuis UO_2 obtenue pour des ions mono chargés Xe^{1+} auprès de l'implanteur Irma. Premiers résultats.

Afin d'obtenir un résultat de référence pour lequel la charge initiale du projectile ne puisse intervenir, une irradiation par des ions Xe mono chargés a ensuite été réalisée grâce à l'implanteur Irma du CSNSM. Le résultat obtenu à la suite de cette expérience est présenté en figure 4-3. On peut observer que la forme de la distribution angulaire est différente de celle mesurée suite à l'irradiation de la cible par les ions Xe^{9+} et Xe^{15+} et ne présente pas de composante très piquée selon la normale à la surface. Cependant, l'émission d'U est également orientée préférentiellement selon la normale à la surface et la distribution angulaire peut être ajustée par une fonction proche d'un cosinus carré.

Les valeurs des paramètres, obtenus par les différents ajustements de fonctions, relatifs aux distributions angulaires précédentes sont données dans le tableau 4-1. Dans le cas des projectiles Xe^{9+} et Xe^{15+} , il est possible de considérer une superposition de deux contributions, l'une en cosinus carré, l'autre Gaussienne²¹. Le choix de la première composante découle des résultats obtenus pour l'ion Xe^{1+} . En effet, il était envisageable à ce stade de supposer que l'effet de la charge du projectile sur le phénomène de pulvérisation s'exprimait par un

²¹ Le choix d'un ajustement par une fonction Gaussienne ne repose, a priori, sur aucun modèle.

Projectile	Fonction ajustée	Valeurs des paramètres
Xe ¹⁺ 81 keV	$A\cos(\theta + \theta_0)^n$	A=0,68 ± 0,05 n=1.95 ± 0.48
Xe ⁹⁺ 81 keV	$A\cos(\theta + \theta_0)^2 + B\exp(-(\theta + \theta_0)^2/\sigma^2)$	A=1,11 ± 0,14 $\sigma=13,77 \pm 1,93$ B=0,74 ± 0,07
Xe ¹⁵⁺ 81 keV	$A\cos(\theta + \theta_0)^2 + B\exp(-(\theta + \theta_0)^2/\sigma^2)$	A=1,54 ± 0,07 $\sigma=13,33 \pm 0,71$ B=1,06 ± 0,04
Xe ²¹⁺ 81 keV	$B\exp(-(\theta + \theta_0)^2/\sigma^2)$	B=1,10 ± 0,05 $\sigma=46,46 \pm 3,12$
Xe ²⁷⁺ 81 keV	$B\exp(-(\theta + \theta_0)^2/\sigma^2)$	B=1,34 ± 0,06 $\sigma=40,95 \pm 2,32$

Tableau 4-1 Valeurs des paramètres après ajustement des fonctions sur les points expérimentaux des distributions angulaires mesurées.

processus se superposant à celui induit par l'énergie cinétique du projectile. La figure 4-4 illustre cette hypothèse. La comparaison des distributions angulaires relatives aux projectiles Xe⁹⁺ et Xe¹⁵⁺ avec celle obtenue par irradiation par le Xe mono chargé (fig. 4-4), semblait indiquer que deux composantes pouvaient être distinguées, l'une associée à l'énergie cinétique du projectile ($\cos^2(\theta)$), l'autre à l'effet de la charge initiale de l'ion incident ($\exp(-\theta^2/\sigma^2)$), expression convenant bien aux résultats, mais sans relation avec les modèles).

On observe également sur la figure 4-4, une augmentation du rendement de pulvérisation lorsque la charge initiale du projectile augmente. Cependant, la comparaison des distributions angulaires obtenues après irradiation par des ions d'état de charge supérieur, soit Xe²¹⁺ et Xe²⁷⁺, avec celle correspondant à l'ion Xe¹⁵⁺ (fig. 4-5) soulève une contradiction avec les observations précédentes. En effet, l'émission d'atomes U apparaît moins préférentiellement orientée selon la normale à la surface pour les ions Xe²¹⁺ et Xe²⁷⁺ que pour l'ion Xe¹⁵⁺. De plus, les rendements de pulvérisation obtenus suite à l'irradiation par les deux ions les plus chargés sont inférieurs au rendement de pulvérisation induit par l'ion Xe¹⁵⁺.

En premier lieu, une pollution des faisceaux d'ions Xe²¹⁺ et Xe²⁷⁺ par des ions plus légers et moins chargés (de rapports m/q proches, tels que C²⁺ ou F⁴⁺ par exemple) a été envisagée. Une nouvelle série d'expériences a donc été réalisée, en utilisant deux faisceaux d'ions d'états de charge différents, Xe²⁰⁺ et Xe²⁵⁺ mais les résultats

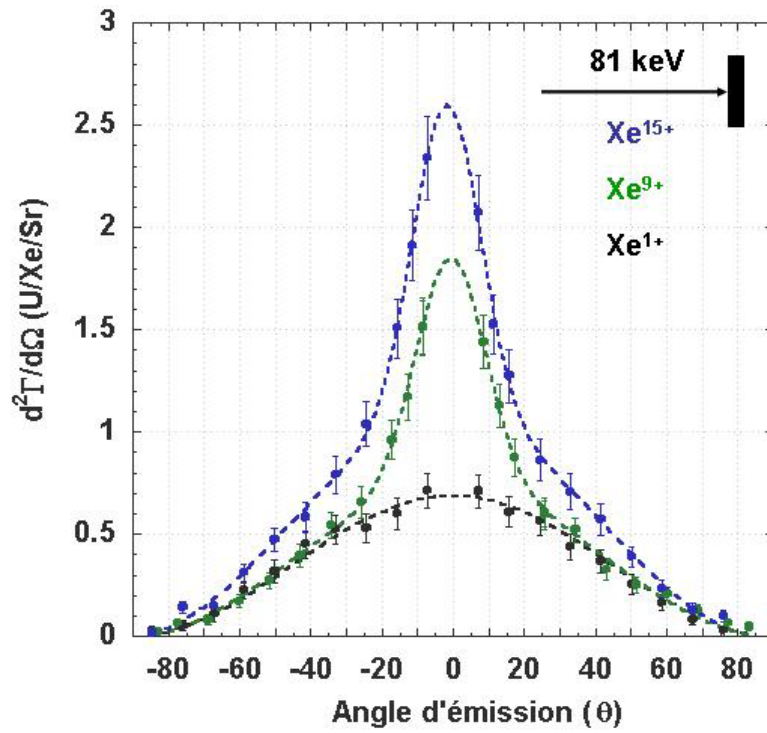


Figure 4-4 Comparaison des résultats préliminaires obtenus pour les projectiles multichargés et mono chargés

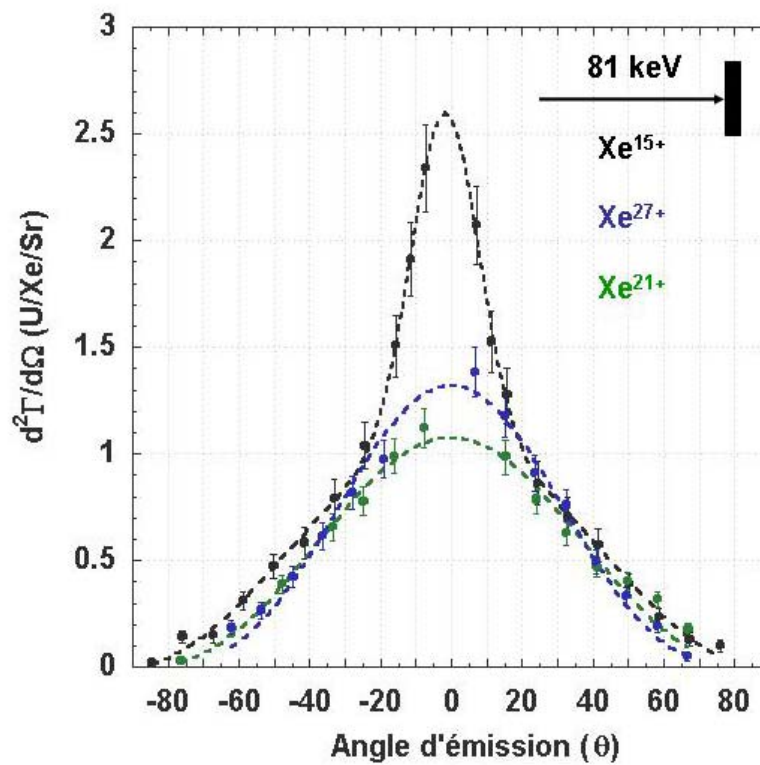


Figure 4-5 Comparaison des résultats préliminaires obtenus pour les projectiles les plus chargés.

obtenus se sont avérés similaires. Ainsi, une éventuelle pollution des faisceaux d'ions ne permettait pas d'expliquer les résultats contradictoires obtenus pour les ions projectiles les plus chargés. L'origine de l'incohérence des résultats présentés précédemment était en réalité liée à une erreur expérimentale, que nous allons à présent préciser.

Afin de diminuer le nombre d'impacts d'ions par unité de surface sur la cible celle-ci était maintenue en rotation au cours des irradiations, l'axe de rotation étant, quant à lui, décalé par rapport à l'axe du faisceau d'ions. En vérifiant les différentes parties du dispositif expérimental, il est apparu que l'axe du rotor du moteur sur lequel était fixé le support de la cible était isolé électriquement. L'accumulation des charges électriques portées par les ions du faisceau au cours d'une irradiation conduisait donc à charger électriquement les cibles d' UO_2 utilisées et ainsi à les porter à un potentiel électrostatique différent de celui de la masse électrique.

En assimilant le système constitué de la cible et du porte cible à une sphère parfaitement conductrice de dimension équivalente, soit environ 1cm, on peut estimer le potentiel électrostatique V atteint par l'ensemble, en ne supposant aucun courant de fuite ou phénomène de claquage :

$$V = \frac{Nqe}{4\pi\epsilon_0 R}$$

avec N le nombre d'ions ayant atteint la cible, qe la charge électrique d'un ion et R le rayon de la sphère équivalente. Dans ces conditions et pour 2.10^{14} ions ayant atteint la cible, ce qui correspond aux fluences utilisées lors de ces expériences, on peut estimer le potentiel de la cible à environ 29 MV/q. Il est cependant évident que de telles tensions n'ont pu être atteintes dans notre dispositif. Afin de déterminer l'influence réelle de l'isolation électrique du rotor du moteur, nous avons mesuré la tension de claquage de l'ensemble sous vide et avons estimé sa valeur à environ 3 kV. Cette valeur est comparable aux tensions d'accélération des faisceaux d'ions que nous avons utilisés sur la ligne LIMBE à Caen, il est donc très probable que les ions multichargés étaient très fortement décélérés à leur approche de la cible. Il est également très probable que cette polarisation involontaire de la cible n'était pas constante durant les périodes d'irradiations, la cible se chargeant jusqu'à la tension de claquage de l'ensemble puis se déchargeant brutalement lors du claquage. N'ayant aucune mesure ou approximation valable pour modéliser la dépendance temporelle de la polarisation de la cible sous irradiation, les résultats présentés précédemment sont de fait inexploitable dans leur totalité. On peut cependant supposer que l'influence du chargement de la pastille d' UO_2 sur l'énergie des ions au moment de l'impact est beaucoup moins importante dans le cas des expériences

réalisées avec les ions mono chargés qu'avec les ions multichargés, les premiers étant accélérés à une tension de 81 kV, très supérieure à la tension de claquage de 3 kV.

Un autre effet du chargement de la cible isolée électriquement peut permettre d'expliquer les composantes très piquées selon la normale à la surface dans les distributions angulaires obtenues avec les ions Xe^{9+} et Xe^{15+} . En effet, les résultats de Schenkel et collaborateurs [Schenkel 1998] montrent que dans un domaine d'énergie cinétique proche de celui considéré ici, quelque pourcents du nombre d'atomes pulvérisés le sont sous forme d'ions. Or le rapport du nombre d'atomes mesurés dans les pics centrés sur la normale à la surface et le nombre total d'atomes pulvérisés, est de l'ordre de 5 à 10 %. En supposant de plus que ces atomes émis sous forme d'ions suivent une distribution en énergie proche de celle mesurée par Seiberling et collaborateurs [Seiberling 1980] pour UF_4 , c'est-à-dire maximale aux alentours de quelques eV, on peut estimer l'effet de la polarisation de la cible sur la trajectoire des ions émis.

La figure 4-6 montre l'effet de focalisation selon la normale à la surface induit par la polarisation positive de la cible, sur des ions U^+ émis de façon isotrope depuis le centre de l'échantillon, à une énergie initiale de 1eV. Les résultats de cette simulation calculée à l'aide du logiciel SIMION, montre que pour une tension 100 eV, tous les ions sont confinés dans un angle d'ouverture 10° et que pour une tension de polarisation aussi basse que 1 V, la

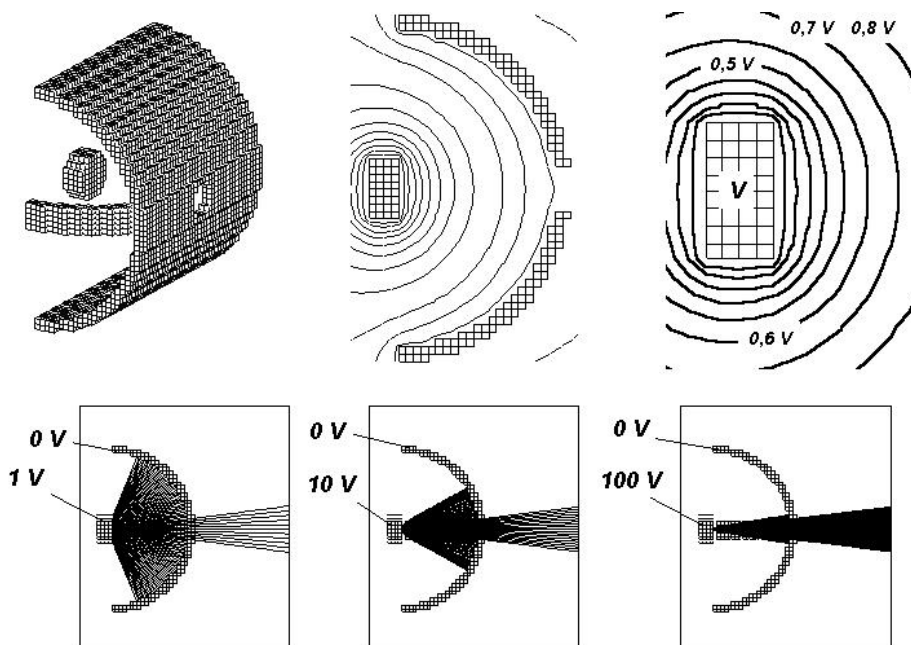


Figure 4-6 Effet de la polarisation de la cible sur la trajectoire d'ions U mono chargés d'énergie 1eV émis de façon isotrope depuis le centre de la cible.

modification de la trajectoire initiale des ions est déjà sensible. En regardant la forme des courbes équipotentielles au voisinage de la surface de la cible (haut droite fig. 4-6), on observe que l'orientation du champ électrique tend à s'aligner selon la normale à la surface, ce qui conduit à l'effet de focalisation mis en évidence par les résultats de cette simulation. Il apparaît donc que les résultats préliminaires présentés dans ce paragraphe, sont entachés d'une erreur expérimentale importante. Cette erreur a conduit au chargement électrique des cibles d'UO₂ lors des irradiations. Ce chargement a très probablement conduit à deux effets involontaires et très significatifs ; d'une part un fort ralentissement incontrôlé des ions pendant certaines phases de l'irradiation, d'autre part, un effet de focalisation selon la normale à la surface des ions secondaires émis lors de la pulvérisation de la surface.

Par la suite, le support métallique des échantillons d'UO₂ a été connecté électriquement à la masse, soit directement, soit par l'intermédiaire d'un instrument de mesure. Ainsi, l'erreur expérimentale précisée précédemment intervient exclusivement dans les résultats présentés dans ce paragraphe « premiers résultats ».

4.1.2 Distributions angulaires en fonction de l'état de charge du projectile

L'ensemble des résultats présentés dans le paragraphe précédent ne permettant pas de conclure quant à un éventuel effet de la charge initiale du projectile sur le processus de pulvérisation, de nouvelles séries d'expériences ont été réalisées. Trois faisceaux d'ions multichargés, Xe¹⁰⁺, Xe¹⁵⁺ et Xe²⁵⁺ ont été utilisés à Caen (cf. 3.1.1) et un faisceau d'ions mono chargés Xe¹⁺ à Orsay. Toutes les irradiations ont à nouveau été menées à une énergie cinétique constante de 81 keV. Le nombre d'impacts d'ions sur les surfaces a également été maintenu constant pour chaque expérience et fixé à une valeur proche de $4 \cdot 10^{14}$ ions, valeur correspondant à une fluence d'environ $5,6 \cdot 10^{15}$ ions / cm². La connaissance précise de la fluence relative à chaque irradiation permet de déterminer le nombre moyen d'atome U émis dans chaque direction par unité d'angle solide et par projectile incident. Les résultats présentés ici constituent donc des mesures absolues des distributions angulaires de pulvérisation des atomes U depuis les surfaces irradiées.

L'ensemble des distributions angulaires de pulvérisation d'atomes U mesurées est présenté par la figure 4-7. On peut constater que la forme de chaque distribution angulaire est

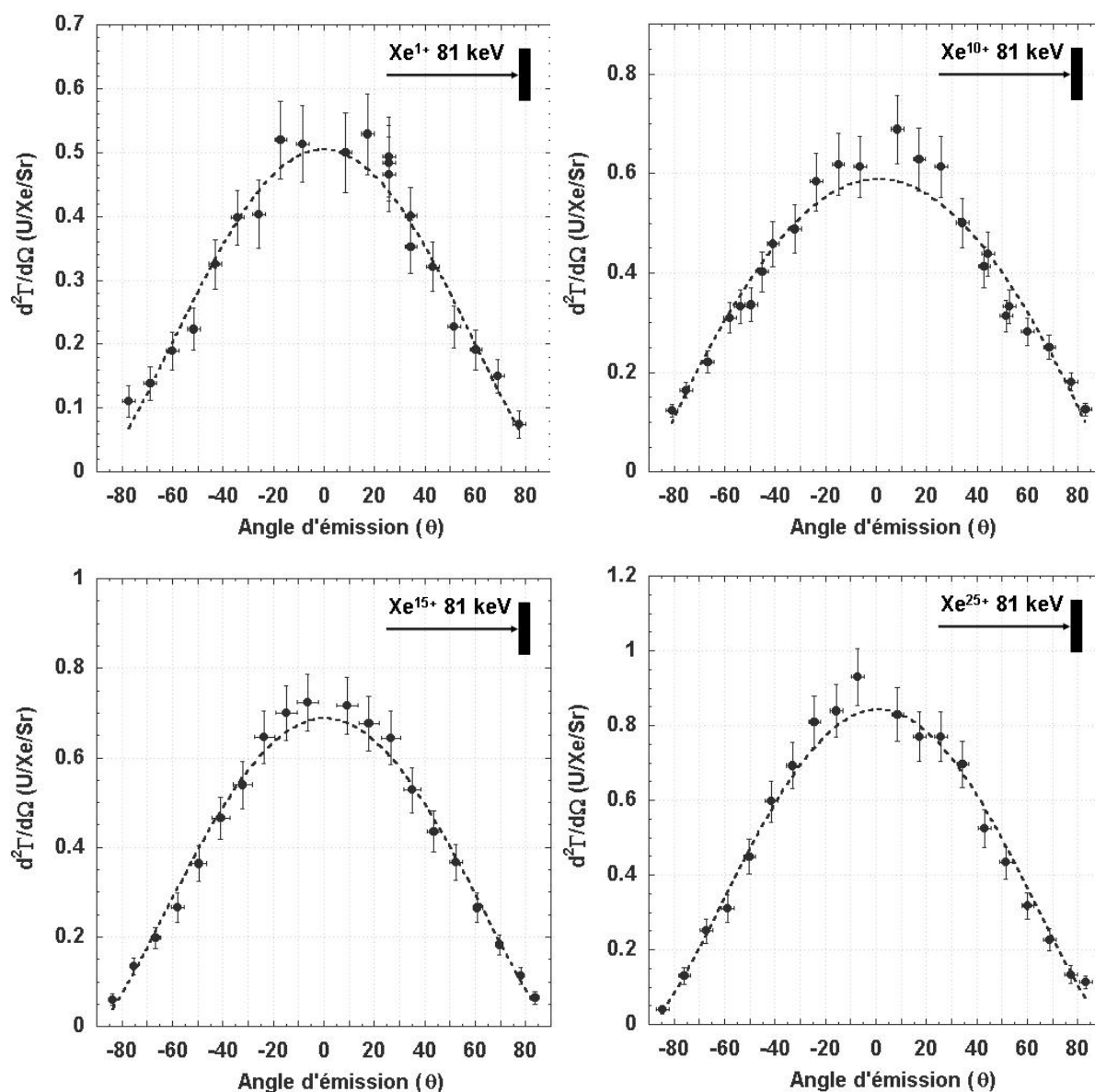


Figure 4-7 Distributions angulaires de pulvérisation de U depuis UO_2 mesurées pour des projectiles Xe^{q+} ($q = 1, 10, 15$ et 25), d'énergie cinétique 81 keV en incidence normale par rapport à la surface.

Projectile	Fonction ajustée	Valeurs des paramètres	
		A	n
Xe^{1+} 81 keV	$A \cos(\theta + \theta_0)^n$	$0,50 \pm 0,02$	$1,3 \pm 0,1$
Xe^{10+} 81		$0,59 \pm 0,02$	$0,91 \pm 0,05$
Xe^{15+} 81		$0,69 \pm 0,02$	$1,24 \pm 0,06$
Xe^{25+} 81		$0,84 \pm 0,02$	$1,26 \pm 0,05$

Tableau 4-2 Valeurs des paramètres de la fonction $A \cos(\theta)^n$ ajustée sur les différentes distributions angulaires.

similaire quelque soit l'état de charge des ions incidents. Ceci est en contraste avec les résultats obtenus lorsque les cibles étaient isolées électriquement, ce qui semble confirmer l'hypothèse d'une focalisation des ions secondaires par la polarisation de la cible lors de la précédente série d'expériences.

Ces résultats montrent que quelque soit l'état de charge du projectile, l'émission d'atomes U pulvérisés est toujours préférentiellement orientée selon la normale à la surface. On peut voir que l'ajustement d'une fonction en puissance de cosinus, pondéré par l'incertitude sur chaque point expérimental, donne un résultat acceptable pour chaque distribution angulaire. Les puissances n des fonctions cosinus ajustées sont comprises entre $n = 0,9$ et $n = 1,3$. Ces valeurs sont compatibles avec le modèle de pulvérisation dans le régime des cascades linéaires de collisions, qui prévoit des distributions angulaires proportionnelles à $\cos^n(\theta)$ avec n généralement compris entre 1 et 2.

Les valeurs des facteurs A , déterminées par les ajustements, sont quant à elles continuellement croissantes du plus faible état de charge du projectile vers le plus grand. La figure 4-8 présente une comparaison de l'ensemble des distributions angulaires obtenues. Il

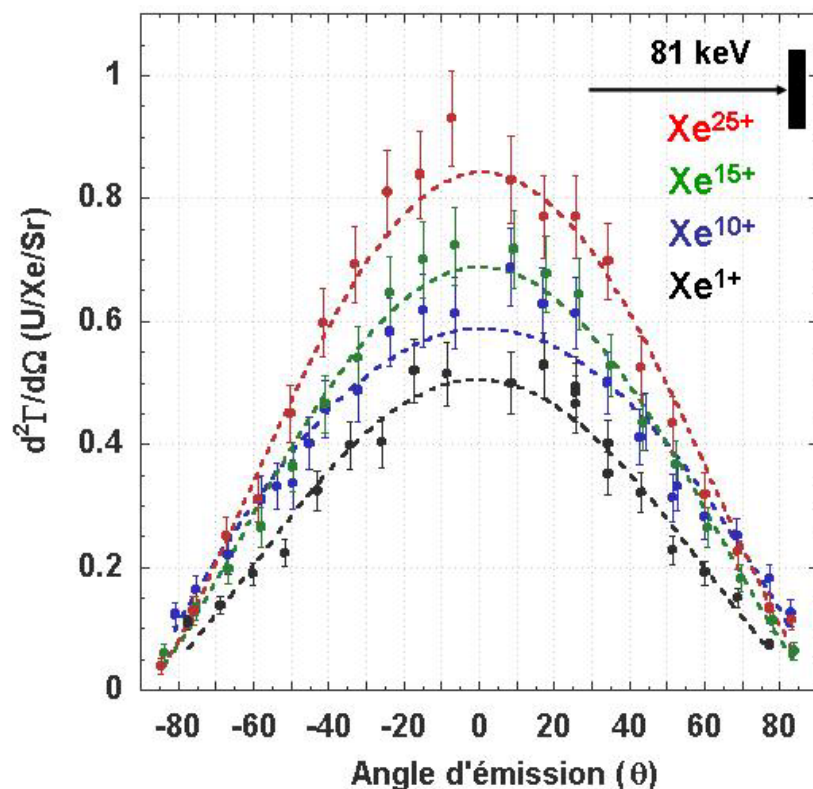


Figure 4-8 Comparaison des distributions angulaires d'atomes U obtenues lors de la pulvérisation d'une surface d'UO₂ par des projectiles Xe^{q+} ($q=1, 10, 15, 25$) d'énergie cinétique 81 keV.

apparaît clairement que la forme des distributions est similaire quel que soit l'état de charge considéré (exposant n) et que l'amplitude des distributions augmente lorsque la charge du projectile augmente (facteur A).

4.1.3 Rendements de pulvérisation en fonction de l'état de charge du projectile.

La mesure des rendements de pulvérisation doublement différentiels ($d^2\Gamma/d\Omega$) en angles θ et ϕ dans le système de coordonnées sphériques, permet également d'accéder à une estimation du rendement « total » de pulvérisation, c'est-à-dire au nombre moyen d'atomes U émis par ions incidents. On considérera à cette fin la symétrie de révolution du système autour de l'axe du faisceau d'ions perpendiculaire à la surface de la cible, qui permet d'avancer que les distributions angulaires doivent être indépendantes de l'angle ϕ . Cette estimation des rendements de pulvérisation peut alors être réalisée par intégration sur tous les angles d'émission des fonctions ajustées sur les points expérimentaux des distributions angulaires mesurées :

$$\Gamma = \iint \frac{d^2\Gamma}{d\Omega} d\Omega = \int_{\phi=0}^{\phi=2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi/2} A \cdot \cos(\theta)^n \sin(\theta) d\theta d\phi$$

Cette intégration pouvant être réalisée numériquement.

Pour déterminer l'incertitude sur le calcul des rendements de pulvérisation, notre démarche consiste à prendre en compte les erreurs $\pm\Delta A$ et $\pm\Delta n$ calculées sur les paramètres A et n des fonctions ajustées. Ces ajustements ont été réalisés à l'aide du logiciel KaleidaGraph qui utilise une méthode analogue à celle des *moindres carrés* et les erreurs sur les paramètres données par le logiciel et calculées à partir des incertitudes sur les points expérimentaux, correspondent à un intervalle de confiance de 95 %²². Pour le calcul des incertitudes sur les rendements totaux, nous estimons un rendement minimal (Γ_{\min}) et un rendement maximal (Γ_{\max}) définis comme suit :

²² On supposera que les incertitudes sont liées à la réalisation de variables aléatoires normales.

$$\Gamma_{\min} = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi/2} A_{\min} \cdot \cos(\theta)^{n_{\max}} \sin(\theta) d\theta d\varphi$$

$$\Gamma_{\max} = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi/2} A_{\max} \cdot \cos(\theta)^{n_{\min}} \sin(\theta) d\theta d\varphi$$

avec : $A_{\min} = A - \Delta A$; $A_{\max} = A + \Delta A$
 $n_{\min} = n - \Delta n$; $n_{\max} = n + \Delta n$

Les incertitudes sur l'estimation des rendements de pulvérisation sont ensuite définies telles que :

$$-\Delta\Gamma = \Gamma - \Gamma_{\min} ; +\Delta\Gamma = \Gamma_{\max} - \Gamma$$

Les rendements de pulvérisation obtenus par cette méthode (tab. 4-3) montrent un accroissement significatif du nombre d'atomes U émis par ion incident lorsque la charge du projectile augmente. En effet, la pulvérisation de la surface induite par les ions Xe^{25+} conduit à l'émission d'environ 2,5 atomes U en moyenne par projectile incident, alors qu'en moyenne environ 1,5 atomes U sont émis par ion incident lors de l'irradiation par un faisceau d'ions monochargés Xe^{1+} . Cette différence représente un accroissement de 66 % du rendement de pulvérisation. Ces résultats ont été obtenus pour des ions de même masse, de même énergie cinétique et donc de même vitesse. L'état de charge des projectiles étant le seul paramètre variable entre les différentes expériences, l'accroissement des rendements de pulvérisation

Projectile	Rendement de pulvérisation Γ (U/ Xe^{q+})	Rendement de pulvérisation minimal Γ_{\min}	Rendement de pulvérisation maximal Γ_{\max}
Xe^{1+} , 81 keV	1,36	1,25	1,48
Xe^{10+} , 81 keV	1,93	1,82	2,05
Xe^{15+} , 81 keV	1,93	1,82	2,04
Xe^{25+} , 81 keV	2,34	2,22	2,47

Tableau 4-3 Rendements de pulvérisation estimés à partir des distributions angulaires.

observé est exclusivement dû à un *effet de la charge du projectile* lors du processus de pulvérisation. En représentant ces résultats en fonction de la charge du projectile incident (fig. 4-9), les quatre points obtenus semblent pouvoir être considérés comme alignés sur une droite moyenne. Le point correspondant au projectile Xe^{10+} est situé au dessus de la droite moyenne mais l'ajustement reste dans les limites de l'incertitude calculée.

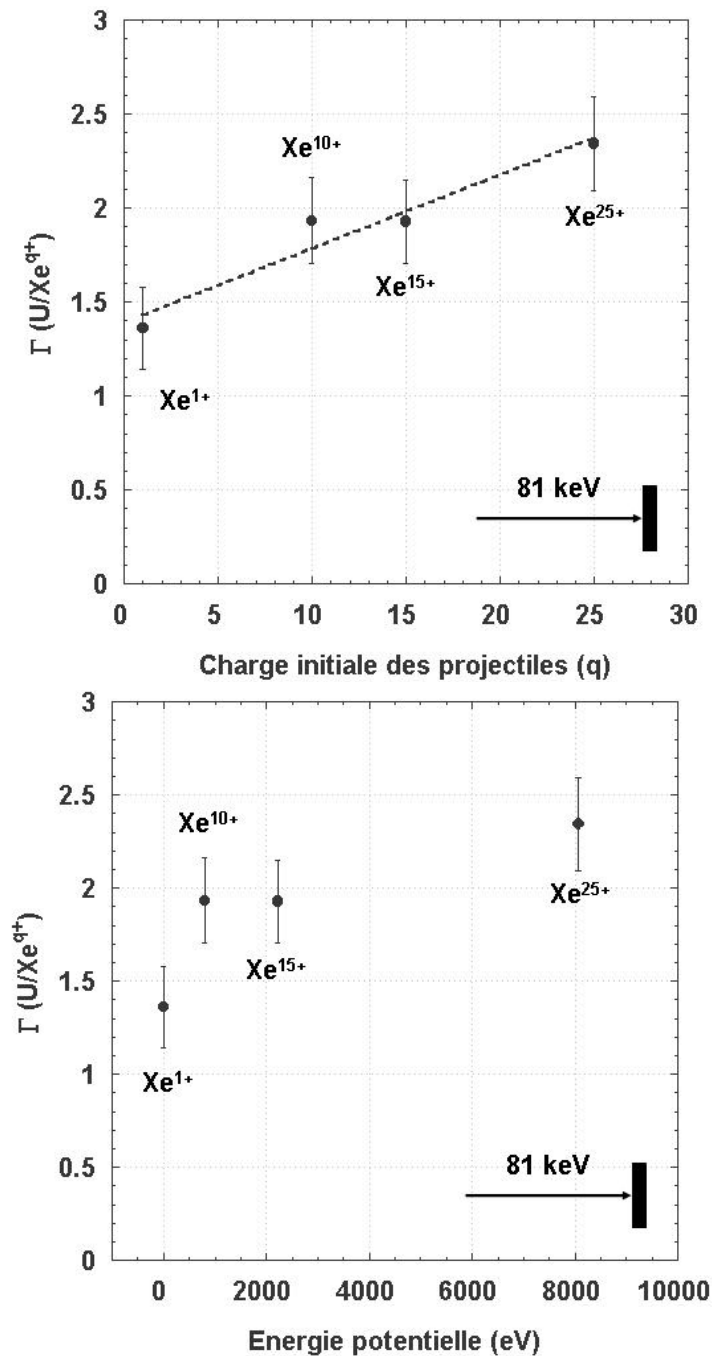


Figure 4-9 Rendements de pulvérisation d'atomes U depuis UO_2 induite par irradiation d'ions $\text{Xe}^{1, 10, 15, 25+}$ à une énergie cinétique de 81 keV, en fonction de la charge et de l'énergie potentielle initiales des projectiles.

Géométriquement, l'estimation des rendements de pulvérisation par intégration des distributions angulaires est très sensible à la valeur des points aux grands angles d'émission (facteur $\sin(\theta)$). Or, en observant les ailes de la distribution angulaire relative à l'état de charge $q = 10+$, on constate que les points expérimentaux sont situés au dessus de ceux correspondant aux autres projectiles. Ainsi, bien que le maximum de la distribution angulaire obtenue pour le projectile Xe^{10+} soit inférieur à celui obtenu pour l'ion Xe^{15+} , les rendements respectifs sont presque égaux. La représentation de l'évolution des rendements de pulvérisation en fonction de l'énergie potentielle initiale des ions incidents est également donnée par la figure 4-9.

Cette première série de résultats montre donc que sous incidence normale et à une énergie cinétique de 81 keV, le rendement de pulvérisation d'atomes U depuis une surface d' UO_2 augmente avec la charge q d'ions projectiles Xe^{q+} . L'émission des atomes n'est pas isotrope mais préférentiellement orientée selon la normale à la surface. Les distributions angulaires d'éjection des atomes U conservent un profil similaire quelque soit la charge de l'ion incident. Ce profil est proche d'une dépendance en cosinus à la puissance n de l'angle d'émission, avec n compris entre 0,9 et 1,3. Ces valeurs sont compatibles avec le modèle de pulvérisation induite par cascades linéaires de collisions [Sigmund 1969]. On rappellera que ces résultats ont été obtenus pour une énergie cinétique initiale correspondant presque au maximum du pouvoir d'arrêt nucléaire d'un ion Xe à l'état de charge d'équilibre dans UO_2 .

4.1.4 Emission d'électrons secondaires lors de la pulvérisation

La très forte perturbation électrostatique ressentie par les électrons à la surface d'un solide lors de l'approche et du passage d'un ion multichargé, peut intervenir très fortement dans le déroulement du processus de pulvérisation. Des électrons peuvent être arrachés de la surface avant que l'ion n'atteigne le solide essentiellement par capture résonnante au dessus de la surface (cf. 1-3-3). Des électrons secondaires sont également émis lorsque l'ion se trouve sous la surface, lors du processus de neutralisation et désexcitation non radiative. Une partie de l'énergie cinétique du projectile est également transférée aux électrons qui peuvent s'échapper du solide si leur énergie le permet.

Lors des expériences de pulvérisation, nous avons mesuré simultanément le nombre moyen d'électrons émis par projectile incident (cf. 3.1.4.3) afin de quantifier l'effet de la charge du projectile sur l'excitation électronique induite en surface. Nous ferons référence à

cette quantité en terme de *rendement électronique* (Γ_{e^-}). Cette mesure constitue un bilan net du nombre d'électrons ayant définitivement quitté la surface lors de l'interaction ; les électrons étant capturés au dessus de la surface puis réémis par le projectile vers la surface ne sont pas pris en compte. La détermination du rendement électronique lors des irradiations a été réalisée par la mesure des intensités électriques sur les cibles sous irradiation par la méthode présentée au paragraphe 3-4-3, en supposant que les rendements d'ions positifs et négatifs sont négligeables comparativement aux rendements électroniques. L'incertitude associée à ces mesures a été définie comme étant égale à deux fois l'amplitude maximale des fluctuations observées lors de mesures répétitives. L'incertitude relative ainsi déterminée est égale à 5 %²³.

Les rendements électroniques mesurés lors des expériences de pulvérisation sont présentés par la figure 4-10. Il apparaît clairement que l'émission d'électrons dépend très fortement de la charge initiale de l'ion incident. Ainsi, le rendement mesuré pour les projectiles Xe^{10+} correspond à l'émission de moins de 7 électrons par ion incident en moyenne alors que près de 42 électrons quittent la surface du solide lors de l'impact d'un ion Xe^{25+} .

Ces mesures montrent que l'émission d'électrons secondaires lors de l'irradiation d'une cible d' UO_2 par des ions Xe de 81 keV sous un angle d'incidence normal à la surface dépend très fortement de l'état de charge initial des projectiles. Le rendement électronique décroît très rapidement lorsque la charge des projectiles diminue. On notera que lors d'une collision élastique entre un noyau de xénon de 81 keV et un électron au repos, le transfert d'énergie maximal lors de la collision est d'environ 1 eV, énergie très inférieure à la largeur estimée de la bande interdite de UO_2 (2,5 eV, cf. 3.2.1) et ne permettant donc pas l'extraction d'un électrons du solide.

²³ La mesure du rendement d'électrons secondaires constituant avec la mesure de courant différentiel, un second moyen de détermination de la fluence lors des expériences, une erreur relative de 5 % est également supposée sur la détermination du nombre d'ions ayant atteint la surface durant une irradiation.

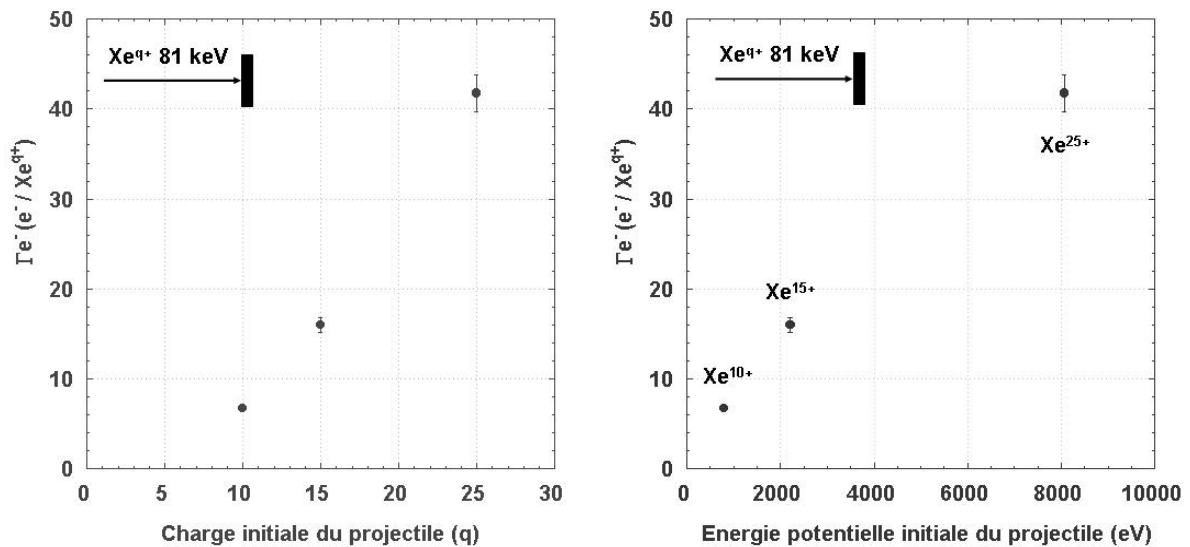


Figure 4-10 Rendements électroniques mesurés simultanément lors des expériences de pulvérisation. Nombre d'électrons quittant définitivement la surface par ion incident en fonction de la charge initiale (gauche) et de l'énergie potentielle initiale du projectile (droite)

4.2 Expériences à 81 keV sous incidence oblique

4.2.1 Distributions angulaires de pulvérisation dans le plan d'incidence

Les résultats obtenus sous incidence normale ont permis de mettre en évidence un effet de la charge des projectiles sur les rendements de pulvérisation. Cependant, aucun effet sur les profils des distributions angulaires n'a pu être observé. Afin d'estimer les conséquences d'un changement de l'angle d'approche des projectiles sur ces observations, une série d'expériences sous incidence oblique à 60° par rapport à la normale à la surface des échantillons a été réalisée. Pour permettre une comparaison directe avec les résultats précédents, les mêmes faisceaux d'ions ont été utilisés à une énergie cinétique identique de 81 keV. Nous avons également conservé le même nombre d'ions incidents au cours de ces nouvelles expériences, soit environ $4 \cdot 10^{14}$ projectiles par irradiation, ce qui implique un changement de la fluence directement proportionnel au cosinus de l'angle d'incidence, la zone irradiée étant dans cette configuration délimitée par une ellipse correspondant à la projection de la section droite du faisceau sur la surface. Ainsi, les irradiations sous incidence oblique

ont été réalisées à des fluences d'environ $2,8 \cdot 10^{15}$ ions / cm^2 , soit deux fois inférieures à celles utilisées lors des expériences sous incidence normale.

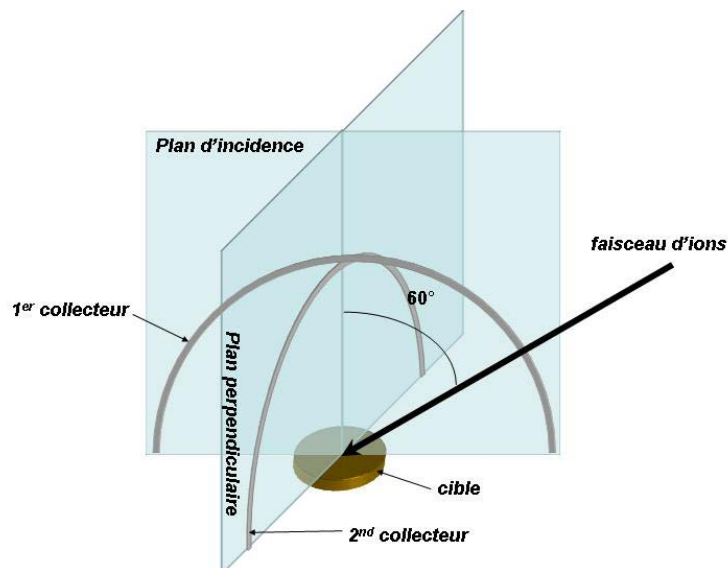


Figure 4-11 Géométrie de la mesure des distributions angulaires de pulvérisation sous incidence oblique. Un collecteur permet de mesurer l'émission d'atomes dans le plan d'incidence du faisceau d'ions. Un second dans le plan perpendiculaire au plan d'incidence.

Pour cette série de mesures en incidence oblique, les distributions angulaires de pulvérisation ne peuvent pas être considérées, à priori, comme indépendantes de l'angle de révolution ϕ autour de l'axe du faisceau d'ion. Les mesures ont donc été effectuées dans le plan d'incidence du faisceau et dans le plan perpendiculaire au plan d'incidence contenant le centre de la tâche du faisceau (fig. 4-11)

4.2.1.1 Emission d'atomes U pulvérisés vers l'avant du faisceau

L'ensemble des distributions angulaires de pulvérisation mesurées dans le plan d'incidence est présenté par la figure 4-12. Une première observation concerne l'asymétrie de l'émission des atomes U par rapport à la normale à la surface ($\theta = 0^\circ$) et ce quel que soit l'état de charge des projectiles. Les courbes pointillées correspondent à l'ajustement d'une fonction puissance de cosinus sur l'ensemble des points expérimentaux obtenus aux angles positifs, c'est-à-dire « côté faisceau », celui-ci arrivant selon la direction correspondant à l'angle $\theta = +60^\circ$ dans cette représentation. On observe donc une émission d'atomes U plus importante « vers l'avant » du faisceau que « vers l'arrière ».

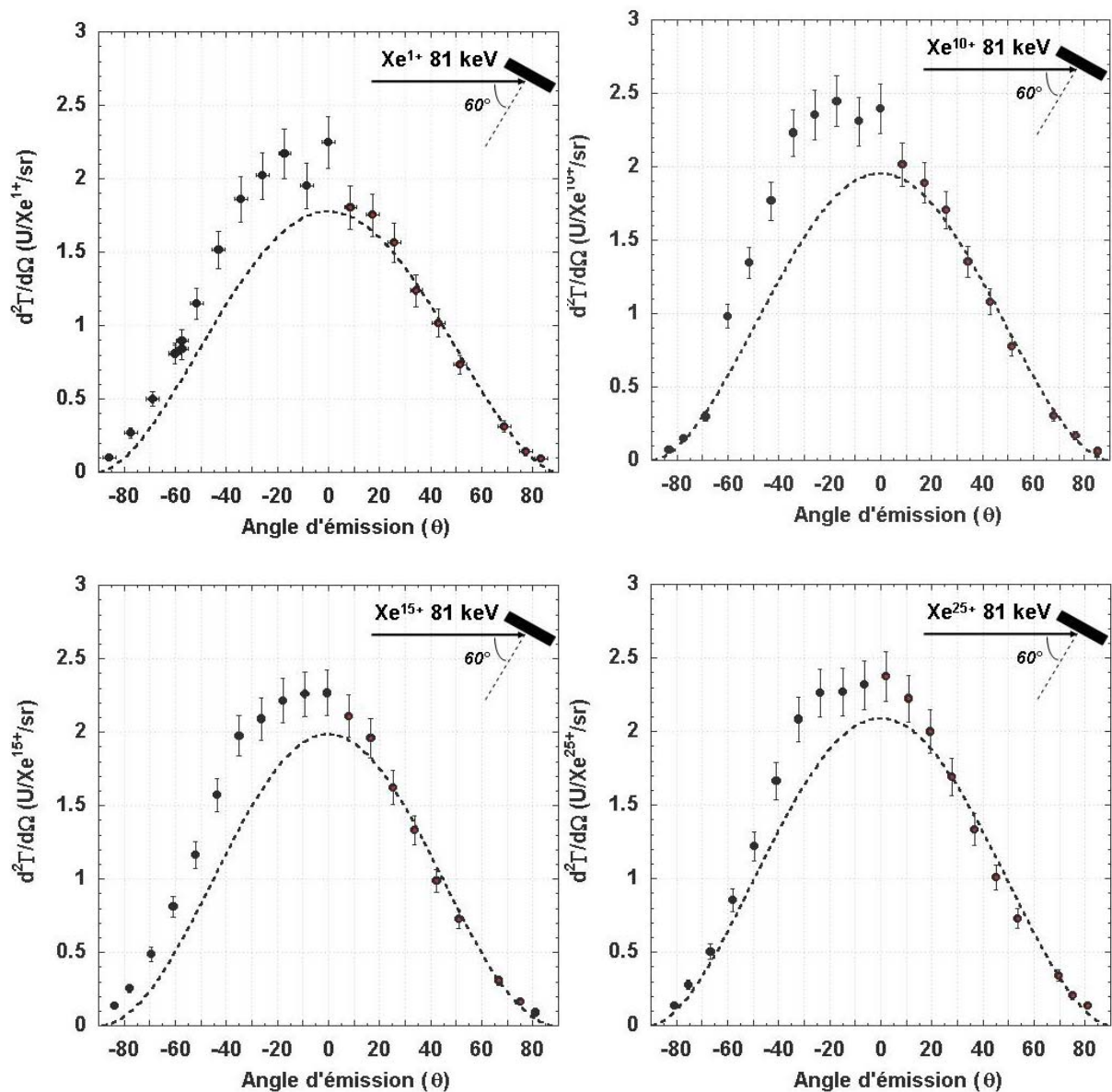


Figure 4-12 Distributions angulaires de pulvérisation de U depuis UO_2 mesurées pour des projectiles Xe^{q+} ($q = 1, 10, 15$ et 25), d'énergie cinétique 81 keV incidents selon un angle de $+60^\circ$ par rapport à la normale à la surface. Mesures dans le plan d'incidence des projectiles.

Afin de préciser cette observation, l'ajustement réalisé sur les points obtenus aux angles d'émission positifs a été soustrait à l'ensemble des points expérimentaux. Les résultats de cette opération effectuée pour chaque distribution angulaire sont présentés par la figure 4-13, les barres d'erreur reportées sur ces figures sont liées aux incertitudes sur les points expérimentaux. Il n'est pas tenu compte ici des erreurs sur les valeurs des paramètres obtenus par les ajustements.

On constate l'apparition systématique, quel que soit l'état de charge, d'un maximum au voisinage de l'angle d'émission $\theta = -30^\circ$. L'angle d'incidence des projectiles étant égale à 60° , ce maximum correspond à une émission d'atomes dans une direction proche de la perpendiculaire à la trajectoire des ions. Cette direction correspond également au maximum de la section efficace différentielle de recul lors d'une collision binaire entre un ion projectile et un atome cible, les collisions à grands paramètres d'impact étant les plus probables. Il semble donc possible qu'une partie non négligeable ($\sim 25\%$) des atomes U émis dans la direction correspondant à l'angle $\theta = -30^\circ$ puissent résulter de collisions binaires avec les ions projectiles.

Cependant, ces collisions binaires ne permettent pas d'expliquer les décroissances lentes observées de part et d'autre du maximum à $\theta = -30^\circ$. D'une part, un atome U ne peut être diffusé vers l'arrière lors d'une collision binaire avec un projectile, donc dans une direction correspondant à un angle supérieur à $\theta = -30^\circ$. D'autre part, on peut supposer une décroissance très rapide de la section efficace différentielle de collision d'un ion projectile Xe^{q+} et d'un atome U lorsque l'angle de recul de l'atome cible diminue. A titre d'exemple, on peut considérer la section efficace différentielle de collision de Rutherford d'un projectile Xe sur un atome cible U, exprimée en fonction de l'angle de diffusion du projectile et en fonction

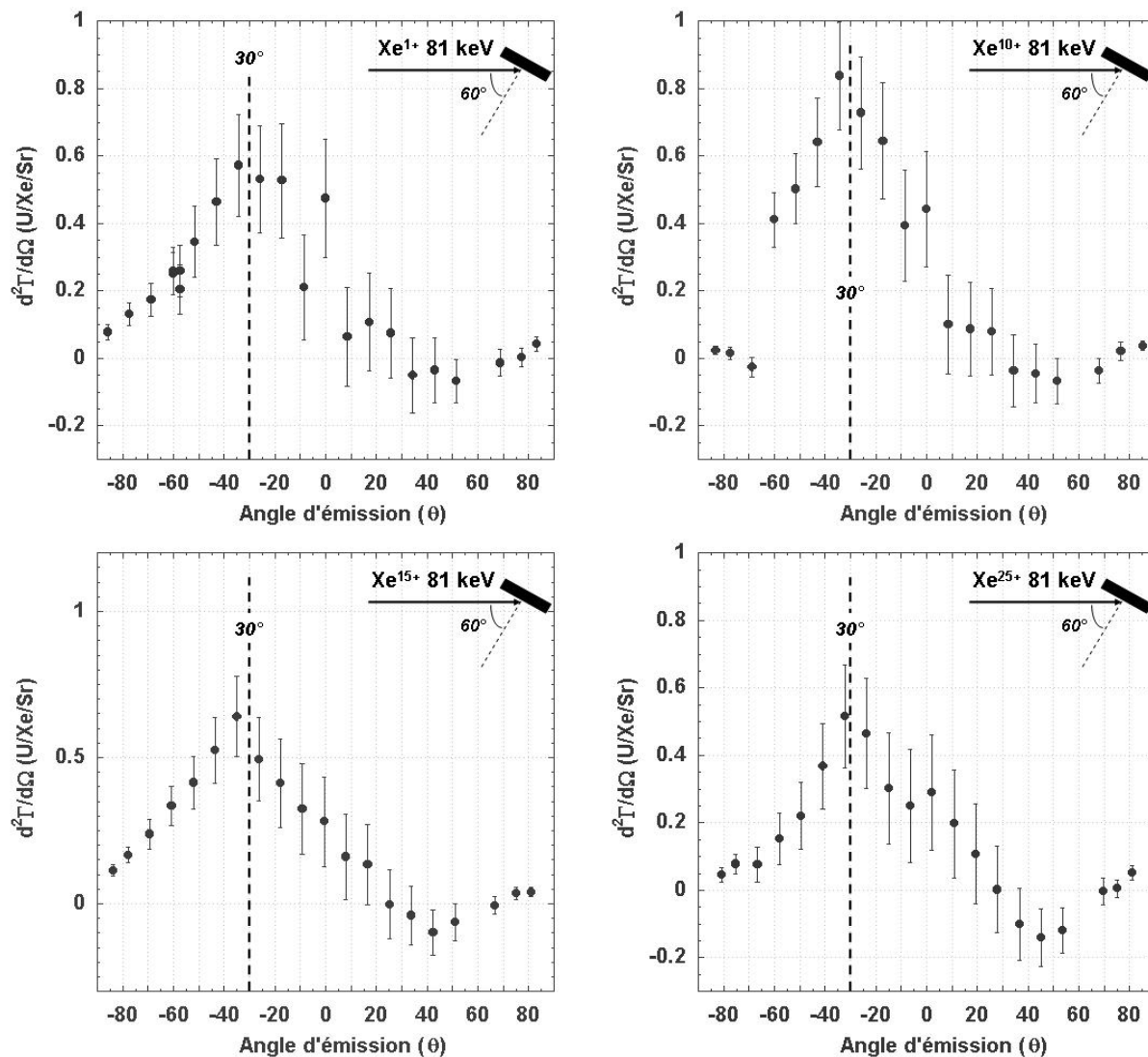


Figure 4-13 Résultats de la soustraction d'une fonction puissance de cosinus ajustée sur les angles positifs des distributions angulaires mesurées, à l'ensemble des points de chaque distribution.

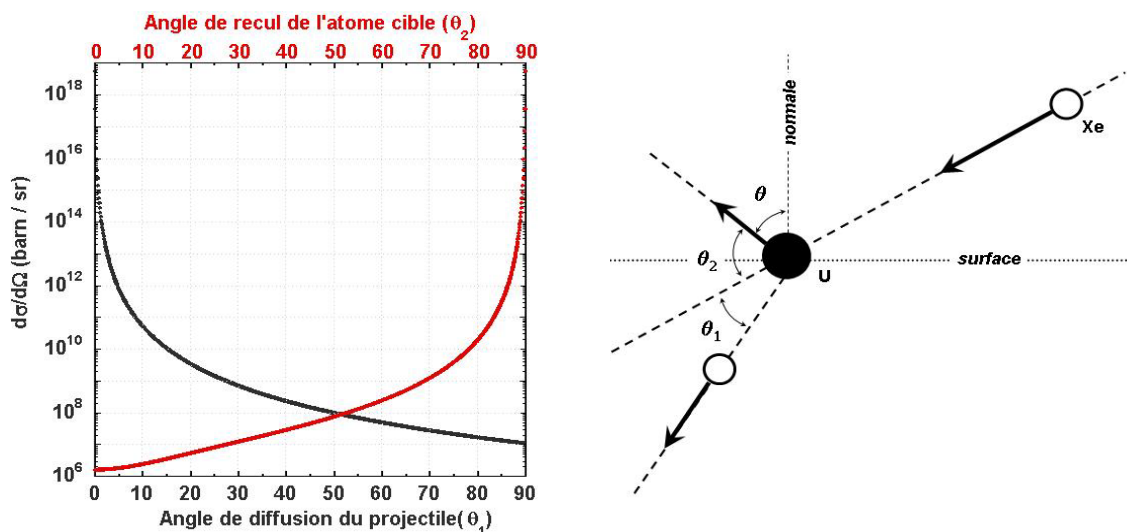


Figure 4-14 Xe 81 keV sur U. Section efficace de Rutherford en fonction des angles de diffusion (θ_1) et de recul (θ_2)

de l'angle de recul de l'atome cible représentée en figure 4-14, il est alors peu probable que les atomes U émis à des angles inférieurs à $\theta = -30^\circ$ soient issus d'une collision binaire avec un ion projectile.

Supposons à présent qu'un atome U situé en dessous de la surface de la cible soit mis en mouvement vers la surface de la cible lors d'une collision élastique à grand paramètre d'impact avec un ion projectile. Le long du trajet jusqu'à la surface, cet atome de faible énergie cinétique peut éventuellement subir une ou plusieurs diffusions sur des atomes situés sur son parcours. Cette hypothèse pourrait permettre de comprendre la largeur du pic centré sur $\theta = -30^\circ$. Il est également possible que le franchissement de la surface impose des conditions sur l'énergie des particules, telles que celles correspondant au modèle de barrière plane d'énergie de liaison de surface par exemple. Si les atomes de recul considérés ici ont une énergie cinétique faible et proche de l'énergie de liaison de surface, ces conditions peuvent avoir un effet majeur sur la direction des particules émises (réfraction forte).

On retiendra sur ce point que dans le plan d'incidence, un plus grand nombre d'atomes sont émis vers l'avant du faisceau d'ion. La différence la plus importante entre les distributions angulaires mesurées à l'avant et à l'arrière du faisceau d'ion est située à un angle d'émission $\theta = -30^\circ$, correspondant à la direction de recul d'un atome lors d'une collision à grand paramètre d'impact avec un ion projectile. Il semble alors possible qu'un processus de collisions binaires avec les projectiles conduise à l'émission d'atomes de recul primaires, ce processus de pulvérisation contribuant significativement aux distributions angulaires mesurées en incidence oblique.

4.2.1.2 Contribution en puissance du cosinus de l'angle d'émission

Une comparaison des distributions angulaires présentées précédemment est donnée par la figure 4-15. On constate que les profils obtenus sont similaires quel que soit l'état de charge des projectiles incidents. De même, l'amplitude des distributions angulaires mesurées ne semble pas dépendre de l'état de charge des ions projectiles pour ces expériences réalisées sous incidence oblique. On peut constater que les courbes pointillées résultant des ajustements de la fonction en puissance de cosinus sur les angles d'émission positifs, sont pratiquement confondues à l'exception de celle relative au projectile mono chargé. Cependant cette différence n'est sensible que pour les angles d'émission proches de la normale à la surface.

Les valeurs des paramètres de la fonction ajustée sur les angles positifs de chaque distribution angulaire sont données par le tableau 4-4. Les amplitudes A des fonctions ajustées sont effectivement très proches et l'écart relatif maximum, observé entre les résultats obtenus pour le Xe^{1+} et le Xe^{25+} , est inférieur à 15%. Les valeurs des exposants n calculés sont comprises entre $n = 1,7$ et $n = 2$. Il apparaît donc que pour une énergie cinétique des projectiles égale à 81 keV, l'émission des atomes U lors d'irradiations sous incidence oblique

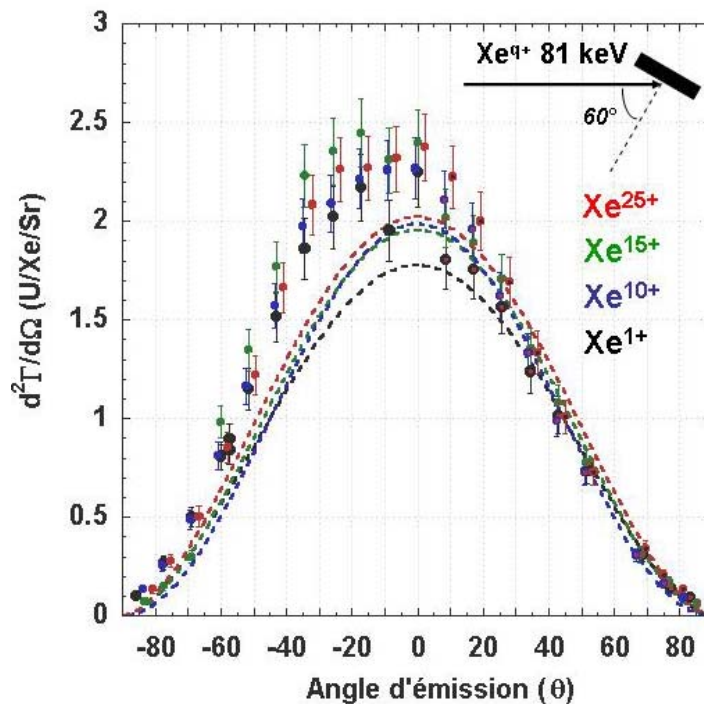


Figure 4-15 Comparaison des distributions angulaires de pulvérisation d'atomes U depuis UO_2 mesurées dans le plan d'incidence d'ions projectiles Xe^{q+} ($q=1, 10, 15, 25$) de 81 keV arrivant sous un angle de 60° par rapport à la normale à la surface.

Projectile	Fonction ajustée	Valeurs des paramètres	
		A	n
Xe^{1+} 81 keV 60°	$A \cos(\theta + \theta_0)^n$	$1,78 \pm 0,08$	$1,67 \pm 0,09$
Xe^{10+} 81 keV 60°		$1,95 \pm 0,08$	$1,76 \pm 0,09$
Xe^{15+} 81 keV 60°		$1,98 \pm 0,07$	$1,99 \pm 0,09$
Xe^{25+} 81 keV 60°		$2,09 \pm 0,07$	$1,72 \pm 0,07$

Tableau 4-4 Valeurs des paramètres de la fonction $A \cdot \cos(\theta + \theta_0)^n$ ajustée sur les angles positifs des différentes distributions angulaires.

est plus préférentiellement orientée selon la normale à la surface que lors d'irradiations sous incidence normale ($0,9 < n < 1,3$). Comme dans le cas des expériences réalisées sous incidence normale, ces valeurs de l'exposant n sont compatibles avec le modèle de pulvérisation résultant de cascades de collisions linéaires qui prévoit une émission suivant la relation $d^2\Gamma/d\Omega = A\cos^n(\theta)$, avec n compris entre 1 et 2.

Ces mesures des distributions angulaires sous incidence oblique dans le plan d'incidence des projectiles permettent donc de mettre en évidence que l'essentiel des atomes émis semble issu de cascades de collisions linéaires. Cette contribution principale correspondant à une loi d'émission en fonction puissance du cosinus de l'angle d'émission. Une quantité significative d'atomes pulvérisés autour de la normale à la direction du faisceau incident laisse penser que des atomes de recul primaires peuvent être éjectés directement ou indirectement après avoir subi un faible nombre de diffusions aux petits angles dans le solide.

Contrairement aux résultats obtenus en incidence normale avec les mêmes ions et à la même énergie cinétique, aucun effet significatif de la charge des projectiles n'est identifiable en incidence oblique.

4.2.2 Distributions angulaires de pulvérisation dans le plan perpendiculaire au plan d'incidence.

L'utilisation du second collecteur de notre dispositif, voir figure 4-11, nous a permis de mesurer les distributions angulaires de pulvérisation dans le plan perpendiculaire au plan d'incidence du faisceau d'ions. Les mesures des distributions angulaires dans les deux plans perpendiculaires l'un à l'autre sont simultanées.

La figure 4-16 présente l'ensemble des distributions angulaires mesurées pour les projectiles d'état de charge $q = 10, 15, 25$. Cette mesure n'a pas été réalisée pour le projectile mono chargé Xe^{1+} . L'absence de points expérimentaux entre les angles $\theta = -20^\circ$ et $\theta = 20^\circ$ est dû au recouvrement du second collecteur par le premier.

Ces résultats montrent que dans le plan perpendiculaire au plan d'incidence des projectiles, l'émission d'atomes U est symétrique par rapport à la normale à la surface. De plus, comme dans le plan d'incidence, la comparaison des distributions angulaires mesurées montre que celles ci sont quasiment identiques, quel que soit l'état de charge initial du

projectile. De nouveau, une fonction $A.\cos(\theta + \theta_0)^n$ a été ajustée sur les points expérimentaux de chaque distribution, les valeurs des paramètres calculés sont données dans le tableau 4-5.

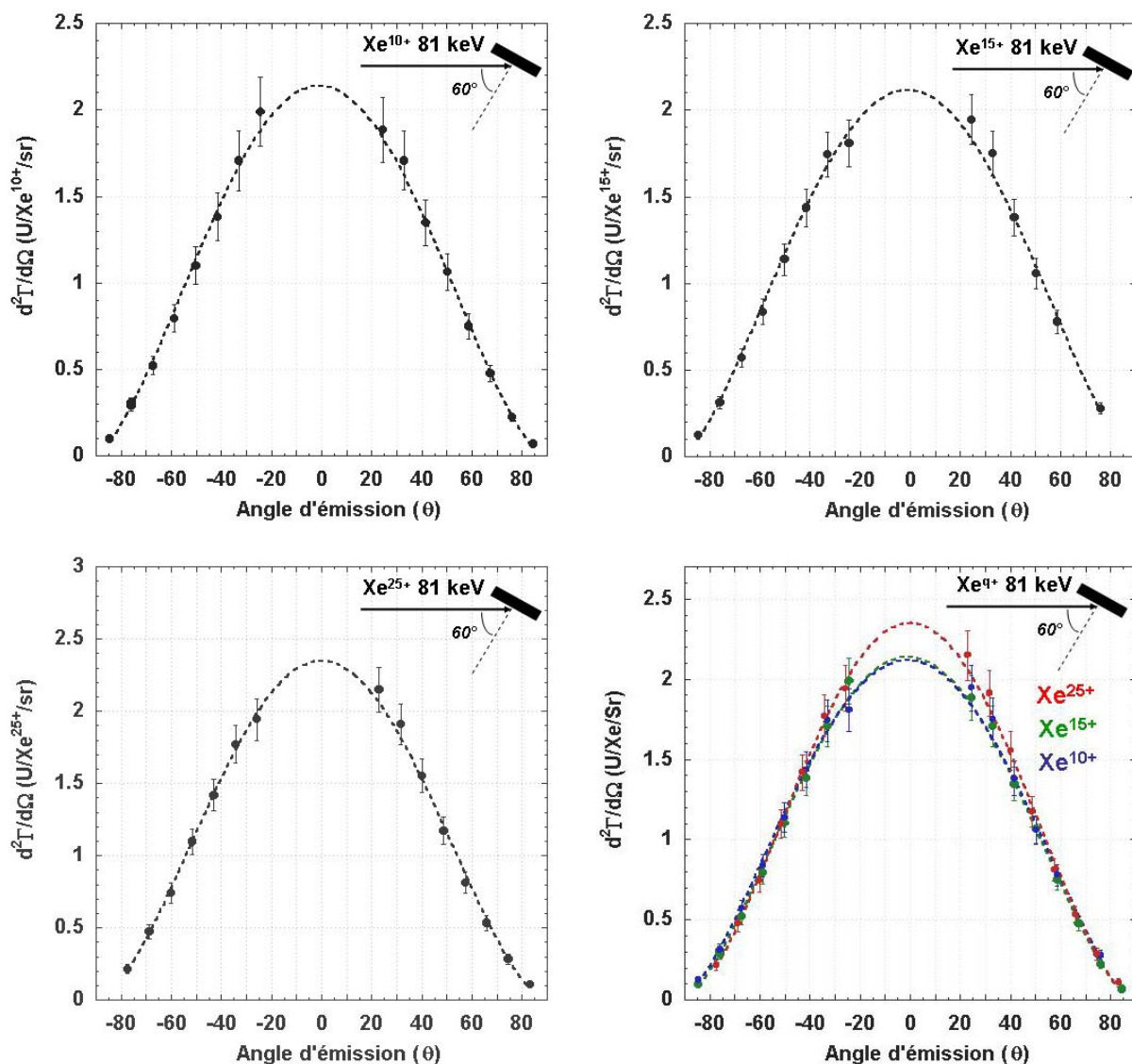


Figure 4-16 Distributions angulaires d'atomes U pulvérisés depuis une surface d'UO₂ soumise à une irradiation d'ions Xe^{q+} (q = 10, 15, 25) parvenant selon un angle de 60° par rapport à la normale à la surface, mesurées dans le plan perpendiculaire au plan d'incidence.

Projectile	Fonction ajustée	Valeurs des paramètres	
		A	n
Xe ¹⁰⁺ 81 keV 60°	$A \cos(\theta + \theta_0)^n$	$2,14 \pm 0,07$	$1,49 \pm 0,05$
Xe ¹⁵⁺ 81 keV 60°		$2,19 \pm 0,06$	$1,49 \pm 0,09$
Xe ²⁵⁺ 81 keV 60°		$2,35 \pm 0,08$	$1,60 \pm 0,06$

Figure 4-17 Valeurs des paramètres de la fonction $A.\cos(\theta + \theta_0)^n$ ajustée sur les différentes distributions angulaires mesurées dans le plan perpendiculaire au plan d'incidence.

Les amplitudes A des fonctions ajustées sur cet ensemble de résultats sont légèrement supérieures à celles calculées sur les angles positifs des mesures dans le plan d'incidence du faisceau. Elles restent cependant comparables, correspondant à un accroissement respectif de 9%, 10% et 12% pour les mesures correspondant aux ions Xe^{10+} , Xe^{15+} et Xe^{25+} , l'absence de points expérimentaux autour de l'angle $\theta = 0$ contribuant très probablement à cette légère différence.

Les valeurs des paramètres n , calculées pour cette série, sont toutes proches de $n \sim 1,5$, confirmant l'hypothèse d'un processus de pulvérisation induit par le développement de cascades de collisions traversant la surface, donc inférieures à celles obtenues dans le plan d'incidence.

4.2.3 Estimation des rendements de pulvérisation

Le calcul des rendements de pulvérisation à partir de l'intégration des distributions angulaires nécessite la connaissance de celles-ci pour chaque direction d'émission (θ , ϕ), si aucune symétrie ne permet de simplifier le calcul. Dans le cas des expériences réalisées sous incidence oblique, nous ne disposons que de la mesure de la distribution angulaire d'émission dans deux plans d'émission perpendiculaires. On ne peut donc pas calculer précisément les rendements totaux de pulvérisation et des hypothèses doivent être posées afin d'estimer leur valeur. Nous supposons alors que les ajustements de la fonction $A \cdot \cos(\theta)^n$ effectués sur les angles positifs des distributions angulaires mesurées dans le plan d'incidence, correspondent à une minoration des rendements réels de pulvérisation. De même, les distributions angulaires mesurées dans le plan perpendiculaire au plan d'incidence sont supposées correspondre à une majoration des rendements réels. Les rendements de pulvérisation ainsi calculés ne constituent qu'une évaluation approximative des rendements réels.

La figure 4-18 présente les rendements estimés à partir des distributions angulaires mesurées dans le plan d'incidence des projectiles et dans le plan perpendiculaire. Aucune augmentation significative des rendements de pulvérisation avec l'état de charge des projectiles n'est visible, les distributions angulaires mesurées étant toutes similaires. On peut alors estimer que les rendements de pulvérisation d'U sont compris entre environ 4,4 et 5,5 atomes par ion incident pour cette série de mesures sous incidence oblique ; ceux-ci sont plus

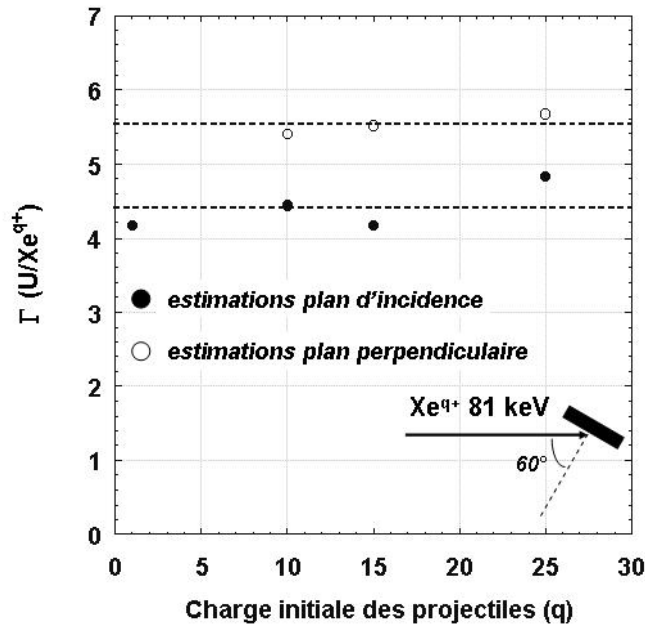


Figure 4-18 Estimation des rendements de pulvérisation d'atomes U depuis UO_2 , lors d'irradiations par des projectiles Xe^{q+} ($q = 1, 10, 15, 25$) de 81 keV, incidents sous un angle de 60° par rapport à la normale à la surface.

de deux fois supérieurs à ceux mesurés lors des expériences réalisées sous incidence normale.

Le modèle de pulvérisation induite par cascades de collisions linéaires prévoit une augmentation du rendement de pulvérisation lorsque l'angle d'incidence (α) par rapport à la normale à la surface augmente, telle que $\Gamma(\alpha) \sim \Gamma(0) / \cos(\alpha)$, la densité d'énergie déposée au voisinage de la surface augmentant avec l'angle d'incidence.

4.2.4 Rendements électroniques

Le nombre moyen d'électrons quittant la surface par ion incident a été mesuré lors des expériences de pulvérisation en incidence oblique. La figure 4-19 donne une comparaison des rendements électroniques mesurés en incidence oblique et en incidence normale.

Identiquement aux mesures réalisées sous incidence normale, le rendement électronique dépend très fortement de la charge des projectiles. On constate une légère augmentation des rendements lorsque l'angle d'incidence est égal à 60° . Celle-ci reste quasiment constante en valeur absolue quelle que soit la charge du projectile et représente un accroissement relatif allant de 10% pour le Xe^{25+} jusqu'à 80% dans le cas du projectile Xe^{10+} .

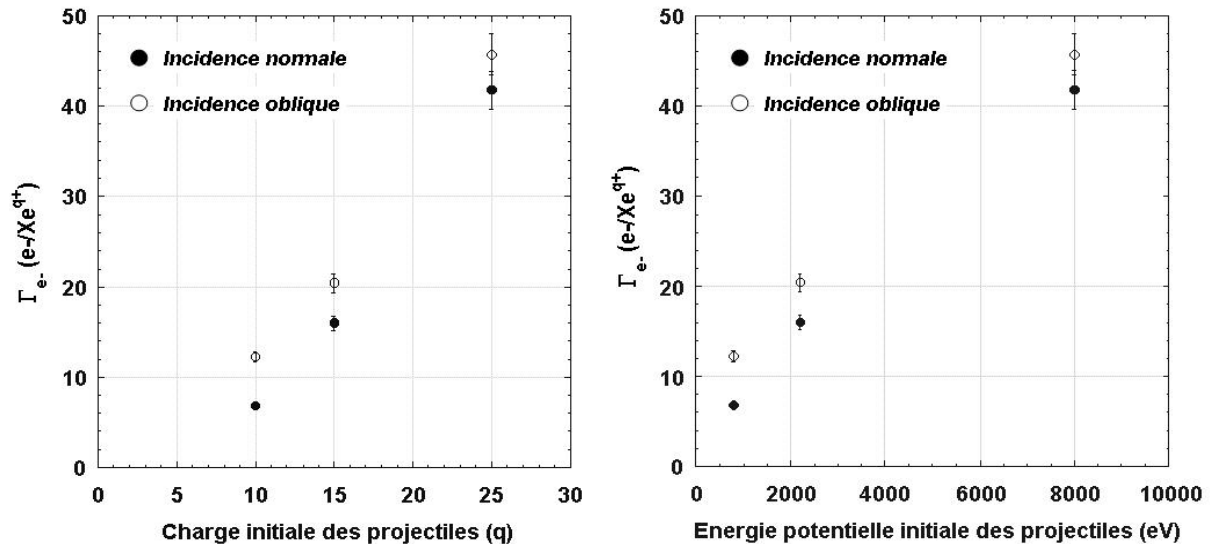


Figure 4-19 Rendements électroniques mesurés lors des expériences de pulvérisation. Nombre d'électrons quittant définitivement la surface par ion incident en fonction de la charge initiale (gauche) et de l'énergie potentielle initiale du projectile (droite), dans les cas d'une irradiation sous incidence normale à la surface et dans les cas d'un angle d'incidence de 60° par rapport à la normale à la surface.

Il apparaît donc que sous incidence oblique comme sous incidence normale, le rendement électronique dépend fortement de l'état de charge du projectile, alors qu'une dépendance claire des rendements de pulvérisation en fonction de l'état de charge n'est visible que dans le cas des irradiations sous incidence normale. Les rendements électroniques et rendements de pulvérisation ne sont donc pas corrélés lors d'irradiations sous incidence oblique.

4.3 Expériences à 8 keV sous incidence normale

4.3.1 Distributions angulaires et rendements de pulvérisation

Les expériences réalisées auprès de la ligne très basse énergie du Hahn Meitner Institut de Berlin, à l'aide du dispositif de décélération (cf. 3.1.3), ont permis d'atteindre un domaine de vitesses suffisamment bas ($\sim 0,16 v_{Bohr}$ pour Xe à 8 keV) pour que l'énergie potentielle des projectiles s'approche de l'ordre de grandeur de leur énergie cinétique. Par exemple, l'ion Xe^{25+} d'énergie 8 keV possède une énergie potentielle égale à son énergie cinétique. Ainsi, si l'effet de la charge initiale du projectile incident s'exprime par l'énergie

potentielle correspondante, indépendamment de l'énergie cinétique, alors celui-ci devrait être d'autant plus évident que cette dernière est faible.

Ces expériences ont été réalisées en incidence normale en conservant les mêmes faisceaux d'ions que sur la ligne LIMBE de Caen : Xe^{10+} , Xe^{15+} et Xe^{25+} , afin de permettre une comparaison directe des résultats obtenus à des énergies cinétiques différentes. Les fluences utilisées lors de ces expériences à 8 keV sont d'environ $5,6 \cdot 10^{15}$ ion.cm⁻², identiques à celles utilisées lors des expériences en incidence normale à 81 keV.

L'ensemble des distributions angulaires mesurées à 8 keV sous incidence normale sont présentées sur la figure 4-20. La distribution angulaire relative au projectile Xe^{10+} a été obtenue après analyse du collecteur par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford d'ions lourds (Ar^{2+} 4 MeV) réalisée au HMI. Il est tenu compte lors de cette mesure de la pulvérisation par le faisceau d'analyse des atomes U collectés (annexe V). En effet, la densité surfacique d'uranium, présent en un point du collecteur, diminue progressivement au cours du temps lors de l'acquisition d'un spectre, suite à la désorption des atomes induite par les ions lourds du faisceau. Le tableau 4-5 donne un récapitulatif des valeurs des paramètres de la fonction ajustée sur chaque distribution. On peut voir que ces distributions sont proches d'une distribution en simple cosinus. Il semble donc qu'à 8 keV la pulvérisation d'atomes U mesurée puisse également correspondre à une émission induite par des cascades linéaires de collisions traversant la surface.

Un effet de la charge initiale des ions incidents est également clairement mis en évidence à cette énergie cinétique. L'amplitude A de la fonction ajustée sur les mesures pour l'ion Xe^{25+} est très supérieure à celle obtenue pour l'ion Xe^{10+} , l'accroissement relatif entre les deux valeurs étant supérieur à 70%.

L'estimation des rendements de pulvérisation d'après l'intégration des distributions angulaires sur les angles d'émission a été effectuée en suivant la même méthode que celle employée pour la série de résultats obtenus en incidence normale à 81 keV (cf. 4-1-3). La représentation graphique de ces résultats est donnée par la figure 4-21.

On peut tout d'abord constater que ces rendements de pulvérisation sont inférieurs à ceux mesurés sous incidence normale à 81 keV avec les mêmes ions. De plus, les rendements de pulvérisation ainsi estimés augmentent fortement avec l'état de charge initial du projectile, puisque en moyenne 0,85 atomes U sont émis par Xe^{10+} et 1,33 U sont émis par Xe^{25+} , ce qui correspond à un accroissement relatif de 57%. Ces expériences à 8 keV n'ayant pas pu être réalisées avec un faisceau d'ions mono chargés, il est difficile de préciser d'avantage le comportement des rendements de pulvérisation en fonction de l'état de charge ou de l'énergie

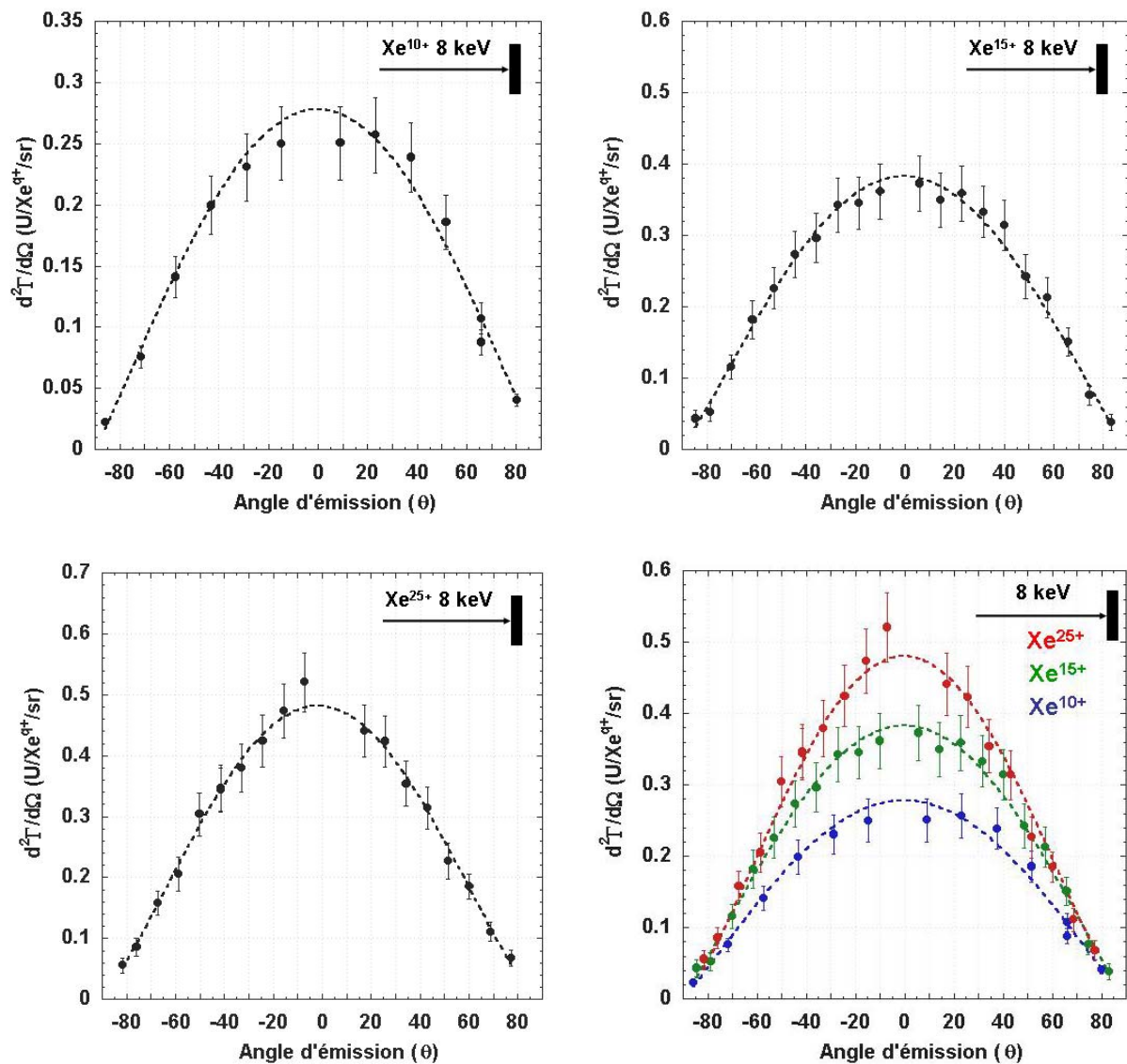


Figure 4-20 Distribution angulaire de pulvérisation d'atomes U depuis UO_2 lors d'irradiations par des ions Xe^{q+} ($q = 10, 15, 25$) d'énergie cinétique 8 keV en incidence normale par rapport à la surface

Projectiles	Fonction ajustée	Valeurs des paramètres	
		A	n
Xe^{10+} , 8keV	$A \cdot \cos(\theta + \theta_0)^n$	$0,28 \pm 0,02$	$1,06 \pm 0,09$
Xe^{15+} , 8 keV		$0,38 \pm 0,02$	$1,09 \pm 0,06$
Xe^{25+} , 8 keV		$0,48 \pm 0,02$	$1,28 \pm 0,07$

Tableau 4-5 Valeurs des paramètres calculés lors des ajustements réalisés sur les distributions angulaires mesurées à 8 keV sous incidence normale par rapport à la surface.

potentielle des projectiles. Cependant, en se reportant aux résultats obtenus à 81 keV, il semble probable que l'évolution des rendements en fonction de la charge des ions soit proche d'un comportement linéaire.

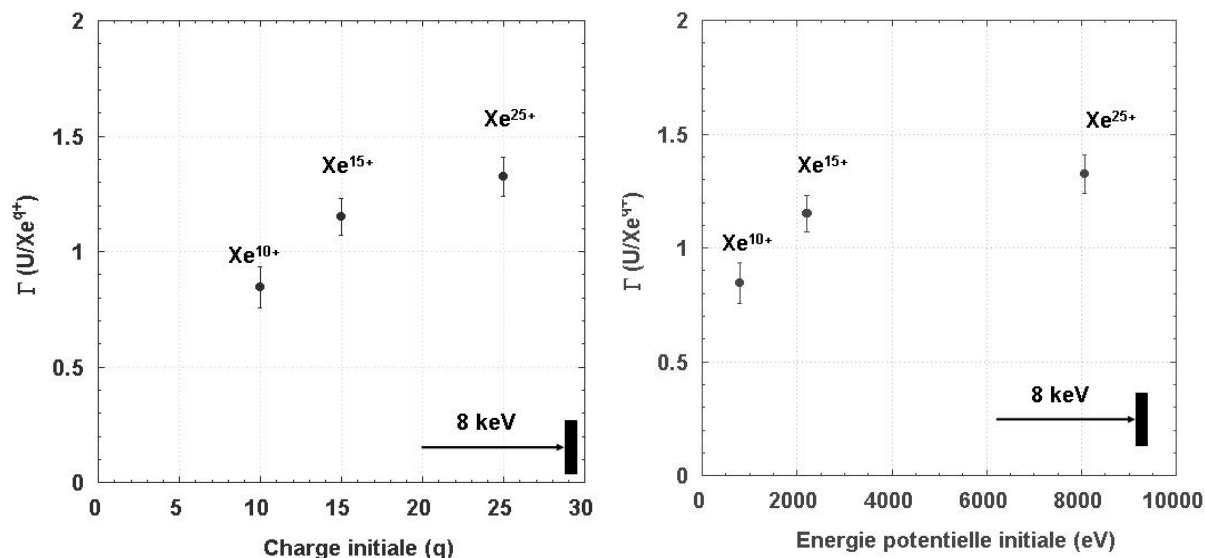


Figure 4-21 Rendements de pulvérisation d'atomes U depuis UO_2 estimés à partir des distributions angulaires de pulvérisation mesurées lors de l'irradiation par des ions Xe^{q+} ($q=10, 15, 25$) d'énergie cinétique 8 keV sous incidence normale.

4.3.2 Rendements électroniques

Lors de expériences de pulvérisation, les rendements électroniques ont été mesurés simultanément. Le nombre moyen d'électrons émis par ion incident est représenté en figure 4-22. Sur ces représentations, la très forte dépendance du rendement électronique en fonction de la charge ou de l'énergie initiale des ions est à nouveau observée, comme pour les résultats obtenus à 81 keV. Étonnamment, les rendements électroniques mesurés à 8 keV sont identiques à ceux mesurés à 81 keV, quel que soit la charge initiale du projectile. Ceci démontre le rôle très prépondérant de la charge du projectile sur les processus conduisant à l'émission d'électrons secondaires. L'énergie cinétique du projectile n'est pas un paramètre influençant l'émission électronique sur le domaine d'énergie étudié.

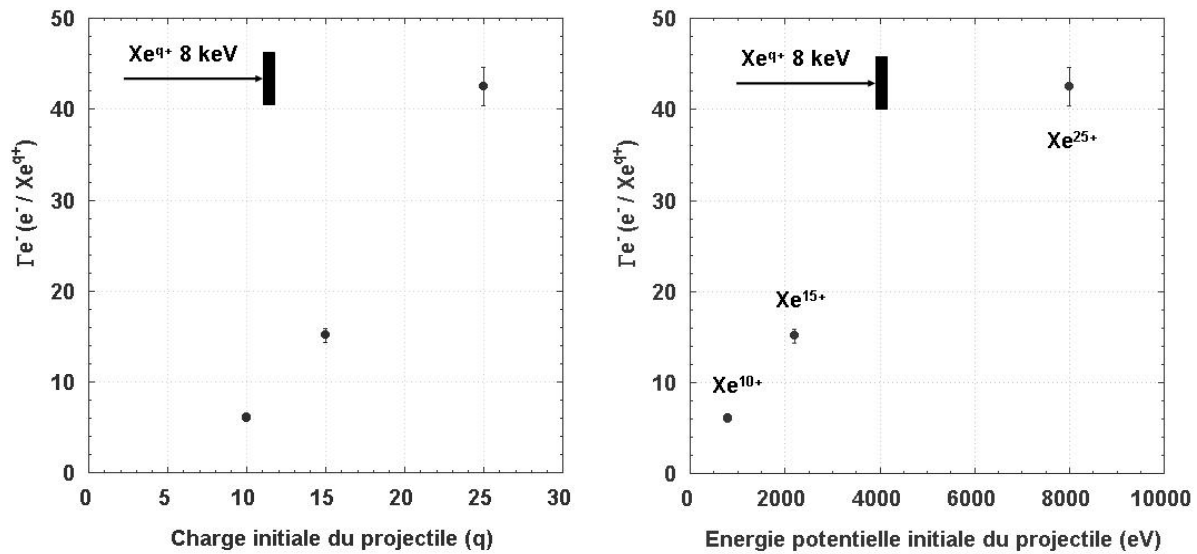


Figure 4-22 Rendements électroniques mesurés lors de l'irradiation des surfaces d' UO_2 par des ions projectiles Xe^{q+} ($q = 10, 15, 25$) de 8 keV sous incidence normale

Ces expériences de pulvérisation menées à 8 keV sous incidence normale montre donc un effet important de l'état de charge initial des ions projectiles. L'émission d'atomes U pulvérisés est préférentiellement orientée selon la normale à la surface et les distributions angulaires mesurées correspondent, à nouveau, au modèle de pulvérisation induite par cascades linéaires de collisions. Les rendements de pulvérisation estimés sont nettement inférieurs à ceux mesurés à 81 keV dans les mêmes conditions. Les rendements électroniques mesurés à 8 keV augmentent considérablement avec la charge ou l'énergie potentielle initiale des projectiles et sont identiques à ceux mesurés à 81 keV dans les mêmes conditions.

4.4 Evolution des distributions angulaires et des rendements de pulvérisation en fonction de l'énergie cinétique du projectile.

4.4.1 Distributions angulaires de pulvérisation en fonction de l'énergie cinétique d'un ion Xe^{10+}

Afin d'étudier l'effet de l'énergie cinétique du projectile sur les distributions angulaires et les rendements de pulvérisation, plusieurs expériences ont été menées avec des faisceaux de même état de charge mais d'énergie cinétique différente. Les résultats obtenus

avec un faisceau de Xe^{10+} à ($E_p \sim 800$ eV) à quatre énergies cinétiques différentes sont présentés en figure 4-23. Les distributions angulaires correspondant aux énergies cinétiques $E_C = 8$ keV et $E_C = 81$ keV sont celles présentées précédemment dans ce chapitre.

Les résultats obtenus à basse énergie cinétiques ($E_C = 1,5$ keV et $E_C = 5$ keV) se distinguent de l'ensemble des résultats présentés jusqu'à présent par leur forme « aplatie », voire en col, au sommet. Ces profils particuliers suggèrent que le régime de cascade de collisions linéaires n'est pas atteint à ces énergies cinétiques. En effet, il n'est plus possible d'ajuster de façon satisfaisante une fonction en puissance du cosinus de l'angle d'émission sur ces résultats. La distribution angulaire mesurée pour le Xe^{10+} à 1,5 keV est notablement différente de celle calculée à l'aide du programme TRIM (cf. 2-1-4, fig. 2-6) en supposant un modèle de barrière plane d'énergie de liaison en surface. En effet, le résultat de ce calcul prédit une distribution angulaire d'émission « piquée » selon la normale à la surface, ce qui ne correspond pas au résultat de notre mesure. Il semble que pour ces deux expériences réalisées à 5 et 1,5 keV, le régime de pulvérisation rencontré puisse correspondre à de courtes cascades de collisions, la densité d'énergie déposée par le projectile pouvant être insuffisante pour conduire au développement de cascades longues (cf. 2-1-1), l'isotropie de la distribution en énergie des atomes de recul ne peut plus être supposée dans un tel régime (ref. compil pulv mono). Une simulation TRIM pour des projectiles de très basse énergie cinétique (< 50 eV) conduit à une distribution angulaire comparable à celles mesurées aux énergies de 1,5 et 5 keV. Le désaccord observé entre les calculs TRIM et les distributions angulaires mesurées à 1,5 et 5 keV peut être associé à une surestimation des sections efficaces de collisions nucléaires utilisées dans le code dans le domaine des basses énergies cinétiques.

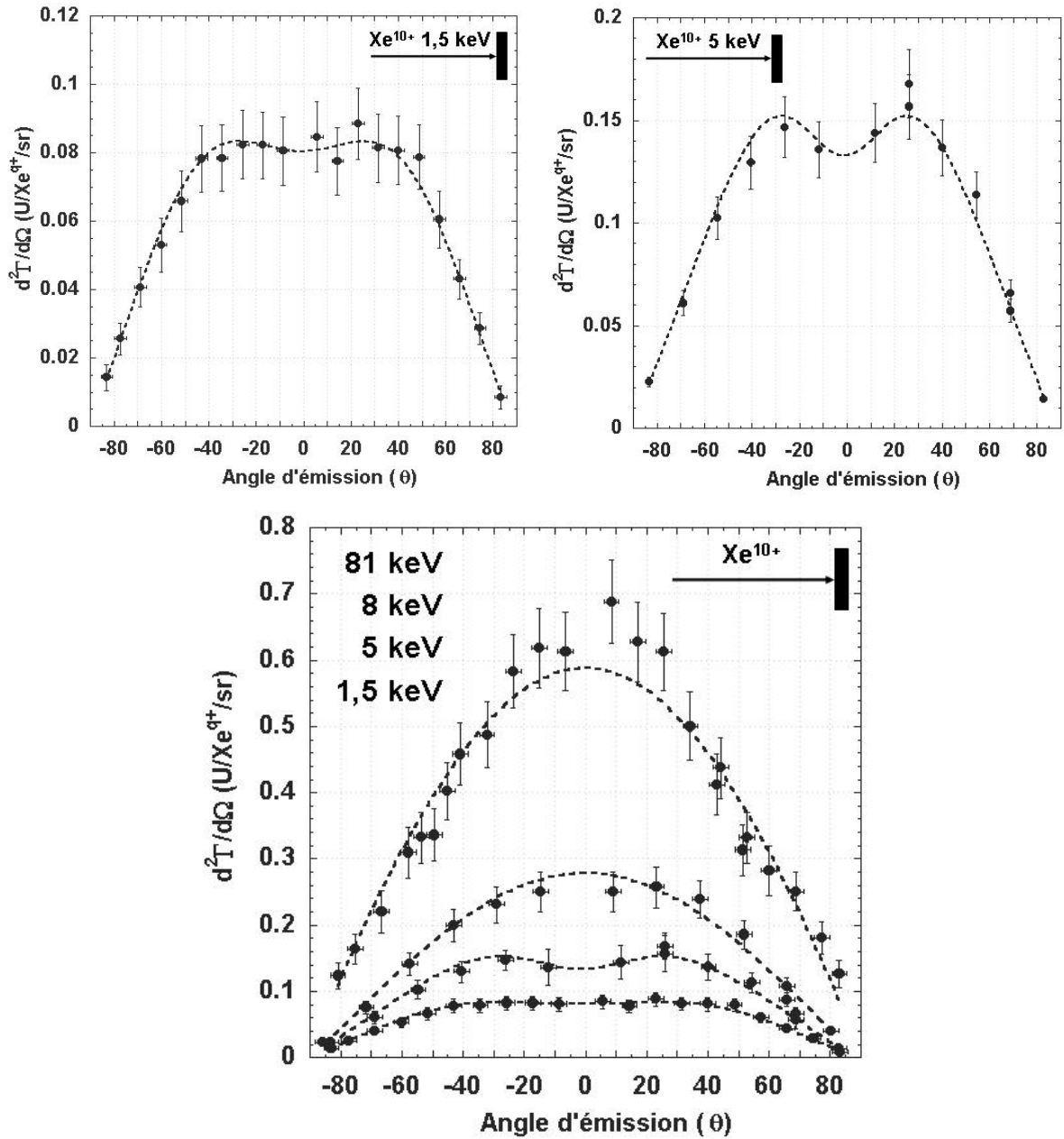


Figure 4-23 Distributions angulaires de pulvérisation d'atomes U depuis UO_2 en fonctions de l'énergie cinétique (de 1500 eV à 81 keV) de projectile Xe^{10+} incidents selon la normale à la surface.

Projectile	Fonction ajustée	Valeurs des paramètres			
		A	n	B	σ
Xe^{10+} 1,5 keV	$A \cdot \cos(\theta + \theta_0)^n - B \cdot \exp(-((\theta + \theta_0)^2 / \sigma^2))$	0,14±0,06	1,12±0,11	0,06±0,05	43,5±19,6
Xe^{10+} 5 keV		0,19±0,03	1,12±0,11	0,06±0,03	24,4±13,2

Tableau 4-6 Valeurs des paramètres des fonctions ajustées sur les distributions angulaires obtenues avec les projectiles Xe^{10+} à 1,5 et 5 keV.

La modification des profils des distributions angulaires lorsque l'énergie cinétique des projectiles augmente est interprétée ici comme résultant d'un changement de régime de pulvérisation. Lorsque l'énergie cinétique des projectiles croît, le passage d'un régime proche de la pulvérisation induite par collisions simples vers un régime de pulvérisation par cascades linéaires de collisions conduisant à une augmentation de l'émission d'atomes autour de la normale à la surface.

4.4.2 Rendements de pulvérisation en fonction de l'énergie cinétique d'un ion Xe¹⁰⁺

L'intégration des distributions angulaires de pulvérisation mesurées sur une large gamme d'énergie, nous permet de déterminer le comportement du rendement de pulvérisation en fonction de l'énergie cinétique d'un ion projectile d'état de charge donné.

Les rendements de pulvérisation déduits des différentes expériences réalisées avec l'ion Xe¹⁰⁺ sont représentés sur la figure 4-24. On peut constater que le rendement de pulvérisation n'augmente pas linéairement avec l'énergie cinétique des ions incidents. Sur la même figure sont reportées les valeurs des pouvoirs d'arrêts électronique, nucléaire et total calculés par le programme SRIM et correspondant au dépôt d'énergie d'un ion Xe entrant dans le solide UO₂ à l'état de charge d'équilibre. Les mesures expérimentales des rendements de pulvérisation induite par l'ion Xe¹⁰⁺ suivent le même comportement que celui du pouvoir d'arrêt calculé pour des ions Xe entrant, à l'état de charge d'équilibre, dans UO₂.

Ces résultats montrent l'influence très importante du transfert d'énergie cinétique du projectile proche de la surface du matériau dans le processus de pulvérisation. Il apparaît ici que les rendements de pulvérisation mesurés pour l'ion projectile Xe¹⁰⁺ croissent quasi linéairement avec les estimations de pouvoir d'arrêts donnés par SRIM, bien que ces estimations correspondent au cas d'un projectile à l'état de charge d'équilibre dans le solide.

Une augmentation quasi linéaire des rendements de pulvérisation avec le dépôt d'énergie cinétique proche de la surface est prévisible dans un modèle de pulvérisation induite par cascades linéaires de collisions. En effet, dans le cadre de cette théorie, il est attendu une augmentation linéaire de la densité d'atomes mis en mouvement avec la densité d'énergie déposée par le projectile, la distribution en énergie ϵ restant proportionnelle à $1/\epsilon^2$ (cf. 2-1-2).

Le nombre moyen d'atomes de recul d'énergie comprise entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$ mis en mouvement au cours du ralentissement d'un ion primaire d'énergie E est donné par :

$$N(E, \varepsilon)d\varepsilon \approx \Gamma \frac{v(E)}{\varepsilon^2} d\varepsilon$$

Équation 4-1 Nombre moyen d'atomes dont l'énergie est comprise entre ε et $\varepsilon+d\varepsilon$, mis en mouvement par le dépôt d'énergie $v(E)$ d'un ion d'énergie E .

Dans cette relation, $v(E)$ correspond à l'énergie déposée par l'ion primaire, en dehors de l'énergie déposée sur les électrons. Le facteur Γ est une constante dépendant des potentiels inter atomiques.

Ainsi, les rendements de pulvérisation mesurés avec les faisceaux d'ions Xe^{10+} d'énergie cinétique comprise entre 1,5 et 81 keV semblent évoluer proportionnellement au pouvoir d'arrêt nucléaire des ions entrant dans le solide. Cette observation correspond au modèle de pulvérisation dans le régime de cascades linéaires de collisions.

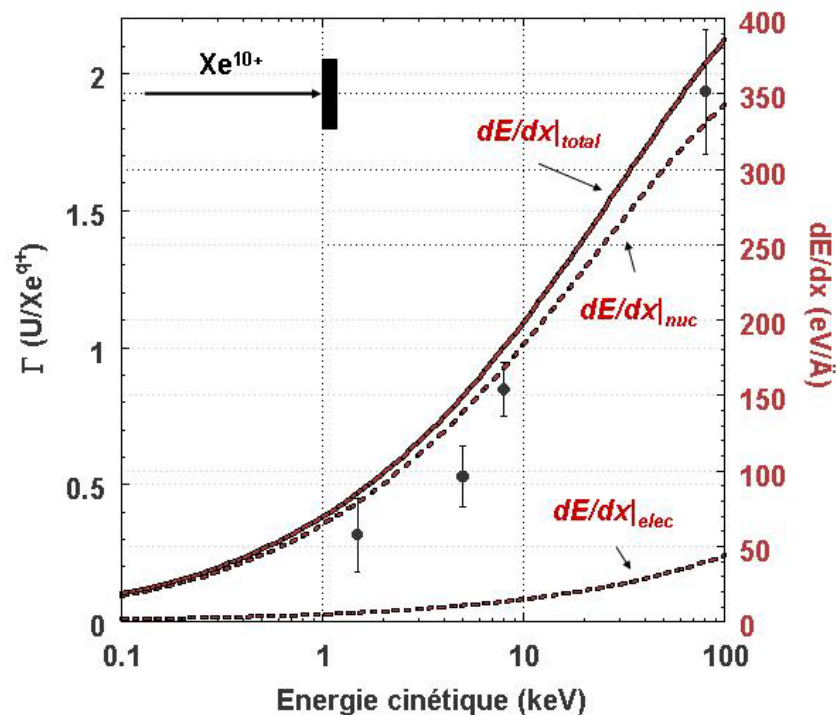


Figure 4-24 Rendements de pulvérisation d'atomes U émis depuis UO_2 lors d'irradiations par des ions Xe^{10+} de différentes énergies cinétiques, allant de 1,5 à 81 keV. Comparaison de l'évolution des rendements par rapport aux pouvoirs d'arrêts calculés à l'état de charge d'équilibre de l'ion Xe entrant dans UO_2 (SRIM)

4.5 Discussion des résultats

4.5.1 Evolution des rendements de pulvérisation en fonction de l'énergie cinétique.

Les distributions angulaires de pulvérisation induite par des ions lents multichargés ont été peu étudiées jusqu'à présent. Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons plus particulièrement aux rendements de pulvérisation, afin de comparer nos résultats avec les données disponibles dans la littérature.

La figure 4-25 présente l'ensemble des résultats obtenus sous incidence normale à la surface au cours de ce travail, en fonction de l'énergie cinétique des ions incidents. L'augmentation des rendements de pulvérisation en fonction de l'énergie cinétique d'un projectile de charge donnée apparaît clairement sur ce graphique. Cette contribution *cinétique* à la pulvérisation est mise en évidence par les mesures réalisées à l'aide des faisceaux d'ions Xe^{10+} d'énergie comprise entre 1,5 et 81 keV. Nous avons vu au paragraphe précédent que pour ces mesures, l'évolution du rendement de pulvérisation semble suivre un comportement similaire à celui du pouvoir d'arrêt d'un ion entrant dans le solide à la charge d'équilibre. Dans la gamme d'énergie considérée ici, la charge d'équilibre d'un ion est généralement considéré comme très faible, le processus de capture électronique étant très largement dominant.

Quel que soit l'état de charge considéré on constate sur la figure 4-25, une nette augmentation des rendements de pulvérisation avec l'énergie cinétique initiale des projectiles. Le processus de pulvérisation induit par des ions lents multichargés est donc très fortement influencé par l'énergie cinétique des projectiles.

L'augmentation relative des rendements de pulvérisation en fonction de l'état de charge des projectiles semble augmenter lorsque l'énergie cinétique diminue. En effet, en comparant les résultats obtenus pour les ions Xe^{10+} et Xe^{25+} à 8 keV et 81 keV, on constate une augmentation relative des rendements d'environ 60% et 30% respectivement.

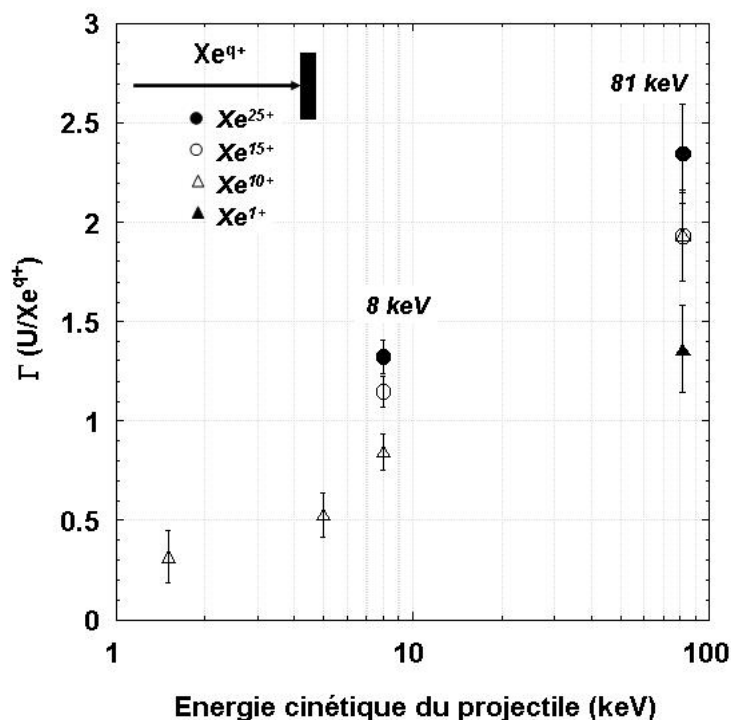


Figure 4-25 Rendements de pulvérisation en fonction de l'énergie des différents faisceaux utilisés lors des expériences sous incidence normale à la surface.

4.5.2 Evolution des rendements de pulvérisation en fonction de la charge des ions.

La figure 4-26 présente l'évolution de l'ensemble des rendements de pulvérisation mesurés en fonction de la charge initiale des ions incidents et de l'énergie potentielle correspondante. Nos résultats montrent que le rendement de pulvérisation augmente linéairement avec la charge initiale des ions incidents, à énergie cinétique constante.

Neidhart et collaborateurs ont rapporté une augmentation linéaire du rendement de pulvérisation de LiF avec l'énergie potentielle des ions projectiles, pour des énergies cinétiques comprises entre 10 et 1000 eV (cf. 2-3-1). Afin d'expliquer ces résultats, Aumayr et collaborateurs ont proposé un modèle de désorption par migration de défauts électroniques résultant de la dissociation d'exciton auto piégés dans ce matériau où le fort couplage électron-phonon peut conduire à la formation de tels défauts électroniques (cf. 2-3-2).

La différence de comportement du rendement de pulvérisation, vis-à-vis de l'énergie potentielle, observé lors de ces expériences sur LiF et UO₂ peut en partie résulter des gammes

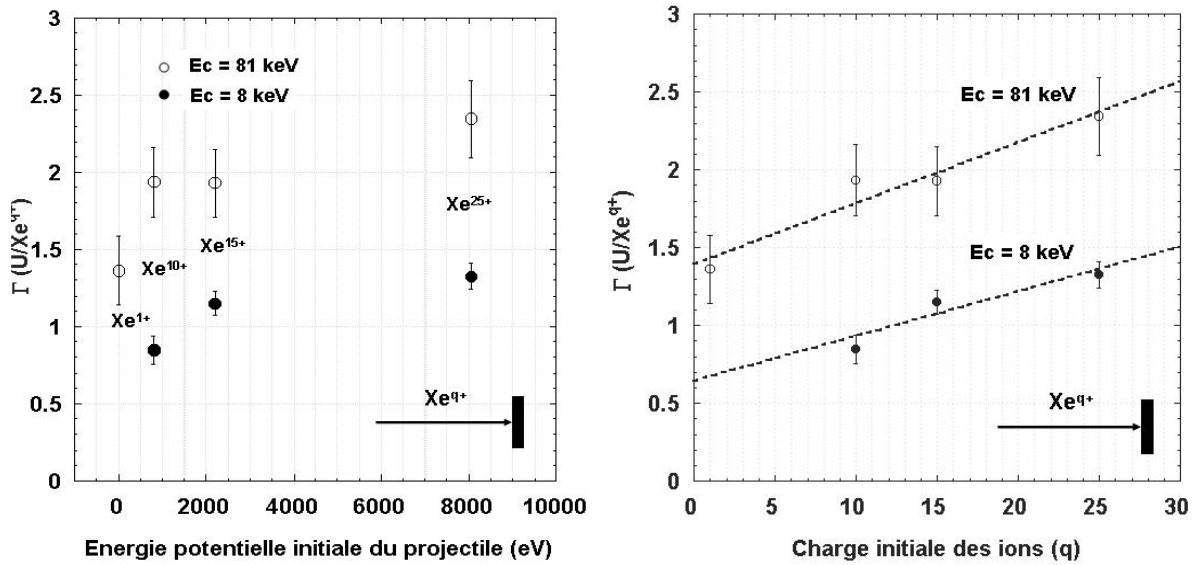


Figure 4-26 Représentation des rendements de pulvérisation mesurés à différentes énergies cinétique en fonction de la charge initiale des projectiles et de l'énergie potentielle correspondante.

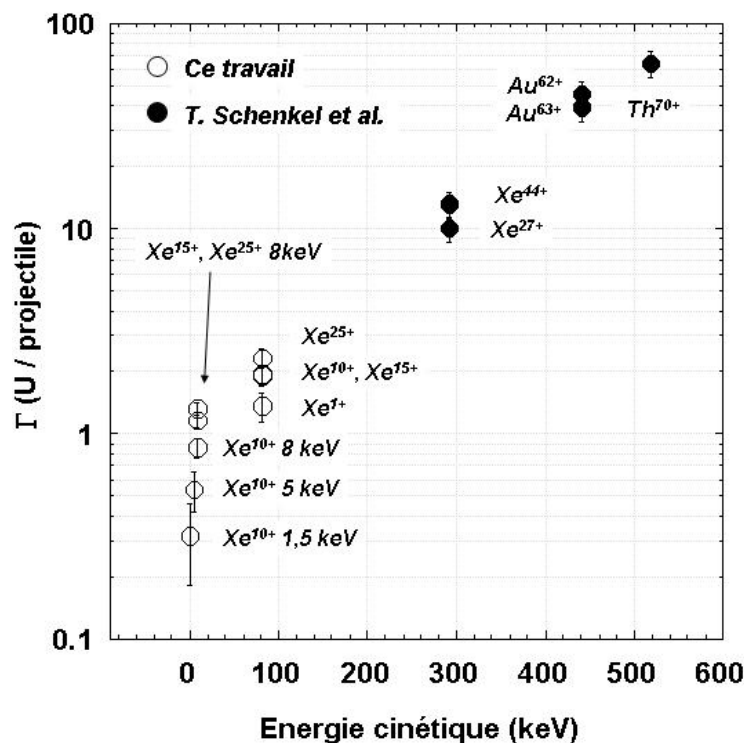
d'énergies cinétiques différentes dans lesquelles ces mesures ont été réalisées. D'autre part, à notre connaissance, la formation d'excitons auto-piégés n'a pas été observée expérimentalement dans UO_2 et le modèle de pulvérisation par désorption de défauts électroniques (pulvérisation potentielle) proposé par Aumayr ne peut donc être appliqué directement au cas de la pulvérisation de UO_2 par des ions lents multichargés.

Le modèle de pulvérisation potentielle assistée par transfert d'énergie cinétique (cf. 2-3-2) devrait, à priori, pouvoir correspondre au cas de notre étude. D'après ce modèle, les défauts structuraux, produits par le transfert d'énergie cinétique du projectile, devraient permettre le piégeage des électrons excités, trous ou excitons, résultants de l'excitation électronique intense induite par le passage de l'ion multichargé. Dans ce cas, on peut envisager que la quantité de défauts électroniques créés soit proportionnelle à l'énergie potentielle du projectile plutôt qu'à sa charge initiale et donc, que le rendement de pulvérisation évolue également linéairement avec l'énergie potentielle initiale du projectile plutôt qu'avec la charge initiale. Cet argument reste très qualitatif mais nous garderons certaines réserves quant à l'interprétation de nos résultats par le modèle de pulvérisation potentielle assistée par dépôt d'énergie cinétique dans le domaine d'énergie de notre étude.

4.5.3 Comparaison aux résultats antérieurs

Lors d'une étude antérieure à ce travail, T. Schenkel et collaborateurs [Schenkel 1998] ont mesuré les rendements de pulvérisation d'atomes U depuis une surface d'oxyde d'uranium irradiée par des ions très chargés, du Xe^{27+} jusqu'au Th^{70+} . Ces expériences ont été réalisées par une méthode de collection similaire à la notre mais non résolue en angle. L'angle d'incidence des projectiles est égal à 30° par rapport à la normale à la surface. Les auteurs précisent que la méconnaissance des distributions angulaires de pulvérisation ajoutée aux différentes incertitudes expérimentales, conduit à une incertitude relative de 15% sur la détermination des rendements de pulvérisation.

L'observation d'une augmentation des rendements de pulvérisation pour les ions projectiles les plus chargés a conduit les auteurs à supposer que cet effet pouvait être lié à la charge des ions incidents ou à une « *augmentation du transfert d'impulsion due au développement de cascades de collisions élastiques* ». En effet ces expériences ont été réalisées à vitesse constante ($0,3 v_{Bohr}$) en utilisant des projectiles de masses différentes, donc d'énergie cinétique différente.



La figure 4-27 présente une comparaison des rendements de pulvérisation mesurés lors de ce travail et de ceux mesurés par Schenkel et collaborateurs [Schenkel 1998], exprimés en fonction de l'énergie cinétique des projectiles. En comparant les deux points les plus proches de chaque série d'expériences, Xe^{25+} à 81 keV et Xe^{27+} à 293 keV, on constate une différence importante des rendements de pulvérisation mesurés. En effet, les mesures indiquent respectivement environ 2,3 et 10 atomes U éjectés par ion Xe^{27+} et Xe^{25+} , soit un rapport de ces rendements de pulvérisation supérieur à 3. L'énergie potentielle associée à l'ion Xe^{27+} n'étant supérieure que de 20% à celle de l'ion Xe^{25+} , il paraît improbable que l'écart entre ces deux mesures soit lié à la différence d'état de charge des projectiles. L'angle d'incidence $\alpha = 30^\circ$ peut conduire à une augmentation des rendements de pulvérisation de l'ordre de 15% par rapport à une mesure sous incidence normale ($\Gamma \sim \Gamma_0/\cos(\alpha)$)²⁴ et ne permet pas d'expliquer la différence des rendements mesurés. Enfin, le pouvoir d'arrêt nucléaire de UO_2 pour un ion Xe à l'état de charge d'équilibre d'énergie 290 keV n'est supérieur que de 20% à celui du même ion d'énergie 81 keV. Il semble donc que nos mesures ne soient pas directement comparables à celles obtenues à Livermore.

L'origine de cette incompatibilité des résultats peut être liée aux protocoles de préparation des échantillons irradiés. En effet, les cibles utilisées par le groupe de Livermore ont été préparées à partir d'échantillons d'uranium métallique polycristallin, polis puis oxydés à l'air ; ces conditions de préparation peuvent conduire à la formation d'une couche d'oxyde différente de UO_2 . Cette comparaison montre un désaccord des résultats de deux séries d'expériences, probablement lié aux conditions de préparation des échantillons.

4.5.4 Quelques pistes et scénarii envisageables

Ce paragraphe a pour unique but de soumettre certaines spéculations qualitatives quant à l'interprétation des résultats obtenus. A ce titre, les considérations avancées ici, afin de dégager quelques idées conductrices, doivent être perçues comme des suggestions pouvant permettre d'engager une réflexion approfondie.

²⁴ Si l'on admet que le rendement de pulvérisation est proportionnel à l'énergie déposée par l'ion au voisinage de la surface et si l'on suppose de plus que le pouvoir d'arrêt est quasi constant sur la distance d'intérêt, alors on trouve directement que $\Gamma \sim \Gamma_0/\cos(\alpha)$. La distance d'intérêt peut être définie comme la distance parcourue par l'ion en dessous de la profondeur maximale d'origine des atomes pulvérisés. On remarque évidemment que l'hypothèse du pouvoir d'arrêt quasi constant n'est plus valable pour les très grands angles d'incidence.

4.5.5.1 Section efficace de collision et charge initiale de l'ion

Dans le domaine d'énergie où les expériences ont été réalisées, l'estimation habituelle du pouvoir d'arrêt nucléaire, telle que celle donnée par le programme SRIM, repose sur l'hypothèse d'un écrantage très fort des charges des noyaux cibles et projectiles lors des collisions. En effet, la capture électronique dominant très largement l'ionisation et l'excitation, l'ion tend à atteindre un état d'équilibre proche de la neutralité électrique et peu excité.

Dans le cas d'un ion incident lent et multichargé, la capture électronique, vers des états peu liés, intervenant « au dessus » de la surface, peut conduire à la neutralisation mais la durée du trajet de l'ion entre la distance maximale de capture et la surface du solide n'est pas suffisante pour permettre une désexcitation complète avant son entrée dans le solide (*atome creux*, cf. 1.3.2). Ainsi, schématiquement, lors des premières collisions avec les atomes du solide, l'ion est dans un état très excité et la densité d'électrons autour du noyau est plus faible que lors d'une collision impliquant un ion à son état d'équilibre dans le solide. Donc, la portée du potentiel d'interaction et les sections efficaces de collision augmentent, à priori, avec le degré d'excitation de l'ion projectile (fig. 4-28).

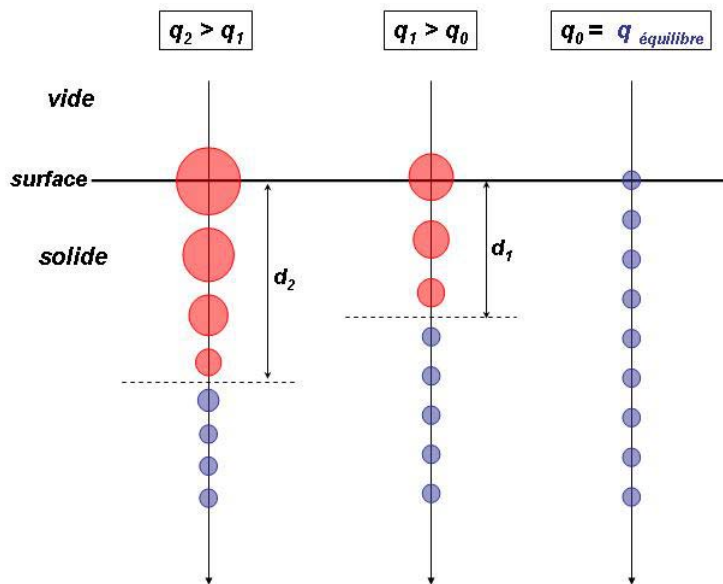


Figure 4-28 Représentation schématique d'un scénario supposant une augmentation significative des sections efficaces de collision, au voisinage de la surface, avec l'état d'excitation du projectile. Les distances d_1 et d_2 représentent les distances parcourues par deux ions d'états de charge différents, avant d'atteindre un état d'équilibre.

Il est alors envisageable qu'un ion incident d'état de charge et d'énergie cinétique donnés, mette en mouvement un plus grand nombre d'atomes, au voisinage de la surface, qu'un ion de même énergie cinétique mais de charge inférieure, ceci conduisant à une augmentation du rendement de pulvérisation avec la charge du projectile. Il a d'ailleurs été montré par Schenkel et collaborateurs [Schenkel 1997] que la perte d'énergie cinétique, dans un solide, peut dépendre de la charge initiale dans le cas d'ions très chargés de faible vitesse ($v \sim 0,3 v_{\text{Bohr}}$). La figure 4-29 montre la distribution en perte d'énergie pour des ions Au^{69+} et Au^{33+} (énergie initiale $(454,4 \pm 3)$ keV) après la traversée d'une même feuille mince de carbone d'épaisseur environ égale à 10 nm. Il apparaît que la perte d'énergie cinétique moyenne dans le cas de l'ion le plus chargé, Au^{69+} , est supérieure d'environ 45% à celle mesurée pour l'ion Au^{33+} .

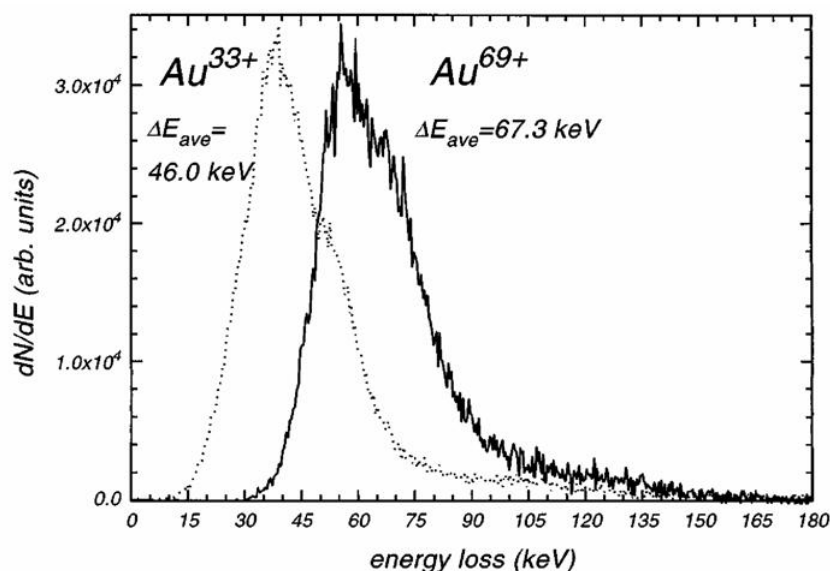


Figure 4-29 Distribution en perte d'énergie d'ions Au^{33+} et Au^{69+} (énergie initiale $(454,4 \pm 3)$ keV) après la traversée d'une même feuille de carbone d'épaisseur environ 10 nm [Schenkel 1997]

Ainsi, si le dépôt d'énergie cinétique augmente en fonction de l'état de charge initial de l'ion considéré, alors le rendement de pulvérisation devrait également augmenter. Cependant, il est à remarquer que ces résultats ont été obtenus pour des ions beaucoup plus chargés que ceux que nous avons utilisés lors de ce travail.

En supposant qu'un ion excité, d'état de charge initial et d'énergie cinétique donnés, parcourt une distance moyenne $d_{\text{éq}}$ (fig. 4-30) avant d'atteindre l'état d'équilibre dans le solide, de même qu'il existe une profondeur maximale d'échappement au-delà de laquelle la

probabilité qu'un atome de recul primaire puissent donner lieu à l'éjection d'un atome, l'effet de l'augmentation des sections efficaces de collision, avec la charge initiale des projectiles, peut être atténué lors d'une irradiation sous incidence oblique.

Appelons $d_{\text{eff N}}$, une distance « effective » moyenne correspondant au parcours projeté d'un ion le long duquel les collisions avec les atomes de la cible pourront créer des cascades de collisions conduisant à l'émission d'atomes à travers la surface. La distance effective moyenne ainsi définie, limitée par la profondeur maximale d'échappement, dépend de l'angle d'incidence des projectiles, tel que : $d_{\text{eff O}} = d_{\text{eff N}} / \cos(\theta)$, avec θ l'angle d'incidence par rapport à la normale à la surface. Supposons de plus, que la distance de mise à l'équilibre des ions ($d_{\text{éq}}$) est indépendante de l'angle d'incidence, alors le rapport de ces deux distances varie comme l'inverse du cosinus de l'angle d'émission : $d_{\text{éq}} / d_{\text{eff O}} = (d_{\text{éq}} / d_{\text{eff N}}) \cdot 1 / \cos(\theta)$. Ainsi,

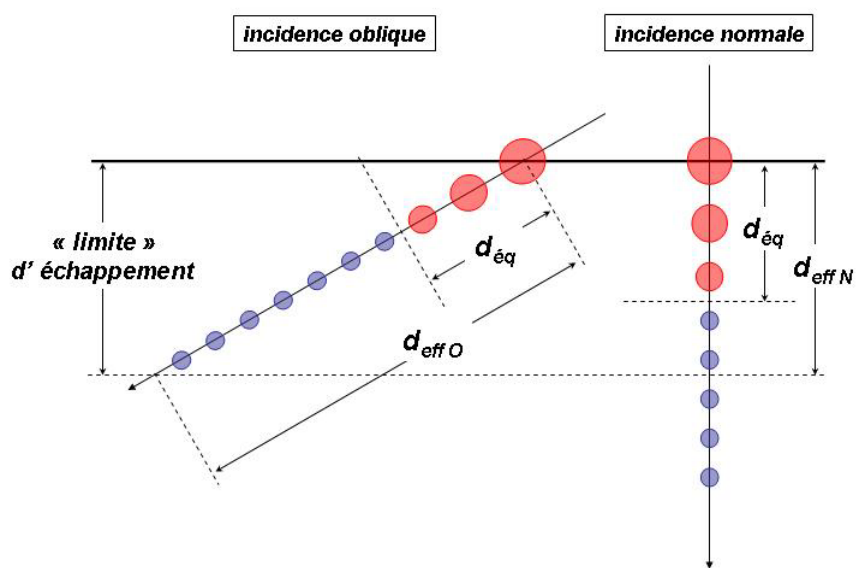


Figure 4-30 Effet de la charge en fonction de l'angle d'incidence du projectile

le nombre d'atomes de recul primaires mis en mouvement suite à une collision avec le projectile lorsque celui-ci n'est pas à l'état de charge d'équilibre (collision à grande section efficace) reste constant, quelque soit l'angle d'incidence, alors que le nombre total d'atomes de recul primaire, croît avec l'angle d'incidence (parcours plus grand en dessous de la profondeur limite d'échappement). Dans cette hypothèse, l'effet de la charge initiale du projectile est atténué lorsque l'angle d'incidence augmente, conformément à nos résultats expérimentaux.

4.5.5.2 Ionisation de la surface et énergie de liaison

Au cours de ces expériences, des rendements d'émission électronique allant jusqu'à presque 50 électrons émis par ion incident ont été mesurés et ceci indépendamment de l'énergie cinétique dans notre domaine d'étude (Xe^{25+} , cf. 4.1.4 et 4.3.2). Bien que l'hypothèse d'une pulvérisation par explosion coulombienne semble peu probable, en général (cf. 2.3.2) et en particulier dans le cas d' UO_2 , compte tenu de sa conductivité électrique (cf. 3.2), il n'en reste pas moins que l'excitation électronique intense résultant de l'éjection d'un grand nombre d'électrons peut être d'importance lors du processus de pulvérisation. On peut supposer que la densité d'ionisation, ainsi que la mobilité des porteurs de charges dans le matériau, sont deux facteurs pondérant l'effet de la création de trous à la surface du solide.

Si les processus collisionnels interviennent, alors que le solide est encore dans un état d'excitation électronique intense, une diminution de l'énergie de liaison des atomes proches de la surface peut conduire à une augmentation significative des rendements de pulvérisation (cf. 2.1.2). Dans cette hypothèse, l'intensité de l'excitation électronique dépend à priori de la densité d'ionisation en surface or il est probable que celle-ci diminue lorsque l'angle d'incidence par rapport à la normale augmente. Lors de ce travail, il a, en effet, été montré que les rendements électroniques augmentaient très peu entre les expériences réalisées sous incidence normale et sous un angle de 60° , alors qu'il est probable que la taille de la zone d'extraction des électrons depuis la surface croisse lorsque le projectile approche sous incidence oblique. Dans ces conditions, la densité d'ionisation, décroît lors d'irradiations en incidence oblique et l'effet de la charge du projectile sur les rendements de pulvérisation peut être atténuée, en accord avec les résultats de nos expériences.

Les accroissements des sections efficaces de collision et / ou de la densité d'ionisation au voisinage de la surface, sont deux hypothèses qualitatives conduisant à une interprétation de l'augmentation des rendements de pulvérisation en fonction de la charge initiale des ions incidents. De plus, une atténuation de l'effet de la charge lors d'irradiations sous incidence oblique, observée expérimentalement, est compatible avec ces deux hypothèses. Il semble donc intéressant d'approfondir ces « pistes » par une étude théorique quantitative.

Conclusion

Ce mémoire présente un ensemble d'expériences ayant permis de mesurer les distributions angulaires de l'uranium émis lors de la pulvérisation d'une surface de dioxyde d'uranium, induite par des ions xénon multichargés, sur une plage d'énergie cinétique s'étendant de 1,5 keV à 81 keV. Un effet de la charge initiale des projectiles est mis en évidence, quelque soit l'énergie cinétique des ions, lors des irradiations en incidence normale par rapport à la surface des cibles. Cet effet correspond à une augmentation des rendements de pulvérisation avec l'état de charge des ions, sans modification apparente du profil des distributions angulaires.

Lorsque l'angle d'incidence du faisceau est égal à 60° par rapport à la normale à la surface l'effet de la charge n'est plus observé, à 81 keV, alors que les rendements de pulvérisation augmentent considérablement, en comparaison à ceux mesurés en incidence normale à la même énergie. Par ailleurs, les distributions angulaires dans le plan d'incidence des projectiles présentent une asymétrie, l'émission étant plus importante vers l'avant du faisceau que vers l'arrière. Cette observation est interprétée comme pouvant résulter de collisions binaires, à larges paramètres d'impact, entre les ions projectiles et les atomes éjectés.

Les distributions angulaires mesurées à 8 et 81 keV correspondent aux prédictions du modèle de cascades de collisions linéaires et l'évolution du rendement de pulvérisation, mesuré entre 1,5 et 81 keV, pour l'ion Xe^{10+} , suit celle du pouvoir d'arrêt calculé par le programme TRIM, soit à l'état de charge d'équilibre.

Il est envisageable qu'une augmentation des sections efficaces de collision, au voisinage de la surface, entre le projectile et les atomes (ions) de la cible soit induite par l'état

de charge initial des ions incidents. Celle-ci pouvant intervenir alors que la cohésion du matériau est perturbée par l'excitation électronique résultant de la neutralisation du projectile. Ce scénario pourrait expliquer l'accroissement du rendement de pulvérisation observé en incidence normale et une diminution de cet effet en incidence oblique, avec l'hypothèse que la profondeur « d'échappement » des atomes éjectés soit nettement supérieure à la distance parcourue par l'ion avant d'atteindre la charge d'équilibre dans le solide.

Il serait donc intéressant de répéter ces expériences à des angles d'incidence intermédiaires, entre 0° et 60° , afin d'observer l'évolution progressive de l'effet de charge sur les distributions angulaires et les rendements de pulvérisation. De même, ces expériences permettraient de vérifier l'hypothèse de l'éjection de certains atomes lors de collisions binaires avec le projectile, ceux-ci devant être émis perpendiculairement au faisceau incident.

De nouvelles expériences pourraient être réalisées en polarisant les cibles lors des irradiations. Ainsi, un champ électrique bien défini permettrait de séparer la contribution des ions secondaires de celle des neutres dans les distributions angulaires. Ceci fournirait une estimation directe et rapide du rapport des rendements d'ions et de neutres secondaires.

L'expérience de pulvérisation idéale consisterait à mesurer, événement par événement et simultanément, la masse des particules émises, leur état de charge et leur vecteur vitesse. Le projet du laboratoire dans ce domaine est axé sur l'utilisation d'un dispositif de mesure de temps de vol, permettant la localisation des particules détectées. La détection des particules neutres, principal défi expérimental, étant assurée par un LASER de post-ionisation. Cette expérience permettra d'accéder à la distribution en énergie des particules émises, information cruciale pour vérifier la validité des modèles proposés actuellement.

ANNEXE I – Programme TRIM

Le programme Transport of Ions In Matter (TRIM), inclus dans le logiciel Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM), de la famille des programmes fonctionnant dans l'Approximation des Collisions Binaires (BCA) et basé sur le principe de la méthode stochastique dite de "Monte Carlo", permet de simuler la trajectoire d'un ion dans un solide ainsi que celle des atomes de recul. Une brève description du principe de fonctionnement de ce programme est proposée ici.

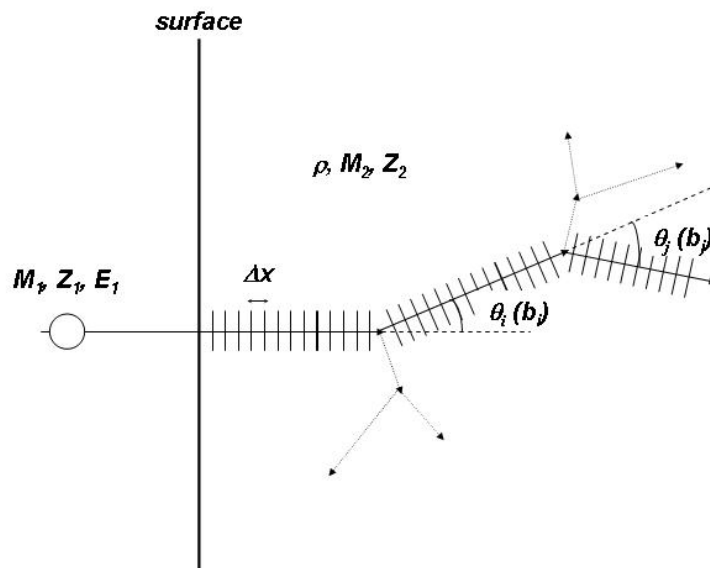


Figure annexe I-1 Représentation schématique du principe de fonctionnement du programme TRIM

Le projectile est initialement défini par sa masse M_1 , la charge de son noyau Z_1 et son énergie cinétique E_1 , le matériau cible étant quant à lui caractérisé par les atomes le constituant (M_2 , Z_2) et sa densité volumique (ρ), sans considération de sa structure cristalline.

Le lieu d'une collision entre l'ion projectile et un atome de la cible est défini aléatoirement à partir de la section efficace totale de collision (σ) et de la densité du matériau. Schématiquement, le tirage d'un nombre aléatoire (A) permet de réaliser la probabilité d'une collision sur un pas Δx du parcours projeté, à partir de la connaissance du libre parcours

moyen $\lambda = 1/\rho\sigma$ de l'ion dans le solide, tel que $A \leq \Delta x / \lambda$, avec A tiré de façon uniforme entre 0 et 1, implique qu'une collision a lieu sur l'intervalle de parcours Δx .

L'angle de diffusion du projectile et l'énergie transférée lors d'une collision est déterminé par tirage aléatoire d'un paramètre d'impact b , connaissant les sections efficaces différentielles de collisions en angle ($d\sigma/d\theta$) et en énergie transférée ($d\sigma/dT$).

Un atome de recul mis en mouvement lors d'une collision avec l'ion projectile devient à son tour un projectile et la même procédure est répétée, ainsi que pour les atomes de recul d'ordre supérieur impliqués dans une cascade de collision. Les sections efficaces de collision utilisées dans le programme TRIM sont issues du calcul à partir de potentiels d'interactions écrantés de type ZBL (cf. 2.1.4).

Les différentes situations pouvant être rencontrées après une collision sont les suivantes, avec E_1 l'énergie du projectile (ion ou atome) avant la collision, E_2 l'énergie transférée à un atome lors d'une collision, E_1' l'énergie du projectile après la collision, E_d l'énergie nécessaire au déplacement d'un atome :

Si $E_2 < E_d$, l'atome cible n'est pas déplacé, le projectile perd l'énergie E_2

Si $E_2 > E_d$, l'atome cible est déplacé lors de la collision :

Si $E_2' = E_2 - E_d < E_d$ l'atome déplacé retourne à sa position initiale.

Si $E_2' > E_d$, l'atome est mis en mouvement dans le solide.

Si $E_2' > E_d$ et $E_1' < E_d$, le projectile est arrêté (*interstitiel*).

Enfin, une énergie E_F est définie telle que tout atome ou ion, dont l'énergie est inférieure à E_F , est considéré comme stoppé.

Entre chaque collision, il est tenu compte de la perte d'énergie de l'ion ou de l'atome induite par le pouvoir d'arrêt électronique ($-dE/dx|_{\text{élec}}$) tabulé par le programme SRIM et les sections efficaces de collision utilisées sont calculées à partir d'un potentiel d'interaction coulombien écranté par la fonction d'écran « universelle » ZBL (cf. 2.1.4).

ANNEXE II – Dynamique de la neutralisation au dessus de la surface: Modèle classique over-the-barrier (COB ou CBM).

L'analyse théorique proposée par Burgdörfer et collaborateurs, basée sur le modèle CBM, concerne la dynamique de la neutralisation d'un ion lent multichargé à l'approche d'une surface métallique et inclut la capture et la perte d'électrons par transitions résonnantes entre l'ion et la bande de conduction du métal, ainsi que la désexcitation Auger du projectile. Dans ce paragraphe sont présentés les points essentiels de cette approche théorique.

a) potentiel électronique

L'interaction d'une particule de charge q à une distance z d'une surface métallique est classiquement décrite par la méthode des images et le potentiel d'interaction résultant est alors:

$$V^I(z) = -\frac{q}{4z} \text{ (cgs)}$$

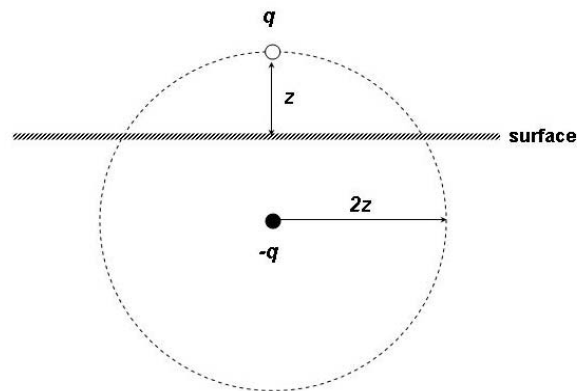


Figure annexe II-1 Potentiel d'interaction entre une particule chargée et une surface métallique par la méthode de la charge image « classique »

Par la même méthode, l'interaction simultanée d'un électron avec une surface métallique et un ion projectile approchant la surface, peut être décrite par la superposition de trois potentiels d'interaction, V_e^I , V_{pe} et V_{pe}^I , correspondants, respectivement, aux interactions de l'électron avec sa propre image, le projectile et l'image du projectile (fig. 1). Le potentiel électronique total peut alors s'écrire $V(z) = V_e^I(z) + V_{pe}(r_{pe}) + V_{pe}^I(r_{pe}^I)$; avec z , r_{pe} et r_{pe}^I respectivement, la distance entre l'électron et la surface, le projectile et l'image du projectile.

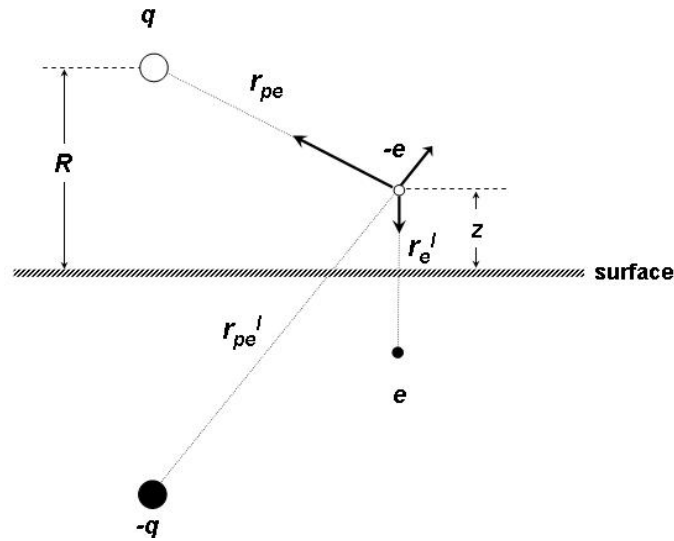


Figure annexe II-2 Forces exercées sur un électron par, son image, l'ion projectile et l'image de l'ion projectile

La représentation de l'interaction, par la création d'une charge image virtuelle sous la surface, traduit l'excitation collective des électrons de conduction, en surface, par le champ électrique extérieur induit par la particule chargée. Le potentiel d'interaction, choisi par Burgdörfer et al. et proposé par Echenique et al., entre l'électron et la charge image du projectile (V_{pe}^I), prend en compte, par l'intermédiaire de la constante diélectrique, l'excitation de plasmons de surface. Ce potentiel d'interaction est inférieur en valeur absolue au potentiel image classique (éq. 1), particulièrement lorsque l'ion est très proche de la surface.

L'interaction entre l'électron et sa propre image est représentée par $V_e^I(z) = -1/(4(z+z_0))$, où z_0 assure la continuité en $z = 0$ du potentiel image classique.

Enfin, le potentiel d'interaction V_{pe} est un potentiel coulombien dont l'écrantage est exprimé par l'introduction d'une charge effective de l'ion, dépendante de la distance entre le noyau du projectile et l'électron considéré ($-q_{\text{eff}}(r_{pe}) / r_{pe}$).

La figure 2 montre le potentiel électronique total $V(z)$ calculé à partir du potentiel image classique et à partir du potentiel image tenant compte de l'excitation de plasmons de surface, au voisinage du point de selle minimum dans le cas d'un ion N^{6+} situé à $R = 18$ a.u. d'une surface d'or. Dans cette situation, le franchissement de la barrière de potentiel, par des électrons de conduction proches du niveau de Fermi, est possible si l'excitation de plasmons de surface est prise en considération.

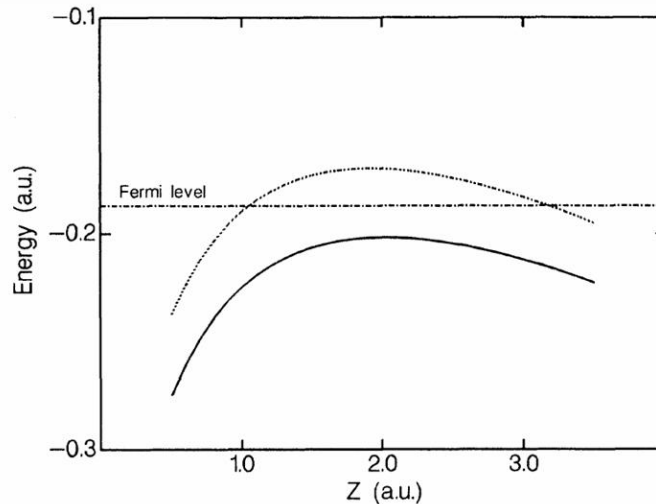


Figure annexe II-3 Potentiel électronique total $V(z)$, autour du point de selle, dans le cas d'un ion N^{6+} situé à une distance de 18 a.u. d'une surface d'or, — : plasmons de surface pris en compte, : potentiel d'image classique.

b) taux de transition

Lorsque l'ion projectile approche de la surface, les électrons sont transférés d'un niveau d'énergie du solide vers un niveau équivalent du projectile (*capture*, transfert résonnant). Au même moment, le processus inverse est possible, des électrons capturés antérieurement peuvent retourner vers le solide (*perte*). Le caractère résonnant des transitions considérées repose sur l'hypothèse que le potentiel électronique ne fluctue pas durant le temps de transfert des électrons. De plus, la désexcitation par transition Auger induit un flux supplémentaire d'électrons quittant l'ion projectile (*auto ionisation*).

L'évolution de la population des niveaux électroniques (continuum discrétisé) de l'ion projectile dépend donc des flux d'électrons quittant le projectile par transition résonnante vers la surface et par auto ionisation, ainsi que du flux d'électrons capturés. La description de l'évolution temporelle de la population des niveaux d'énergie du projectile nécessite alors l'introduction de probabilités de réalisation de chacun des trois processus élémentaires.

Une capture résonnante devient possible si le point de selle du potentiel $V(z)$ est abaissé en dessous de l'énergie potentielle de l'électron dans le solide (CBM). Cette condition implique l'existence d'une distance maximale de capture depuis la surface, en dessous de laquelle la neutralisation du projectile peut débiter. Le taux de capture, vers un niveau n du projectile, est défini à partir de la densité d'état dans le solide autour de l'énergie correspondante, d'une fonction de transmission classique, ainsi que d'une section efficace

$\sigma(R)$ correspondant à la surface apparente de la selle du potentielle électronique $V(z)$, représenté en deux dimensions sur la figure 3, cette section efficace évoluant en fonction de la position de l'ion par rapport à la surface. Le courant I_n^C d'électrons capturés est alors défini par : $I_n^C(R) = \sigma(R)J_z^n(R)$, où $J_z^n(R)$ est la densité de courant, selon la normale à surface, faisant intervenir la densité d'états à la surface à l'énergie de la transition et la fonction de transmission.

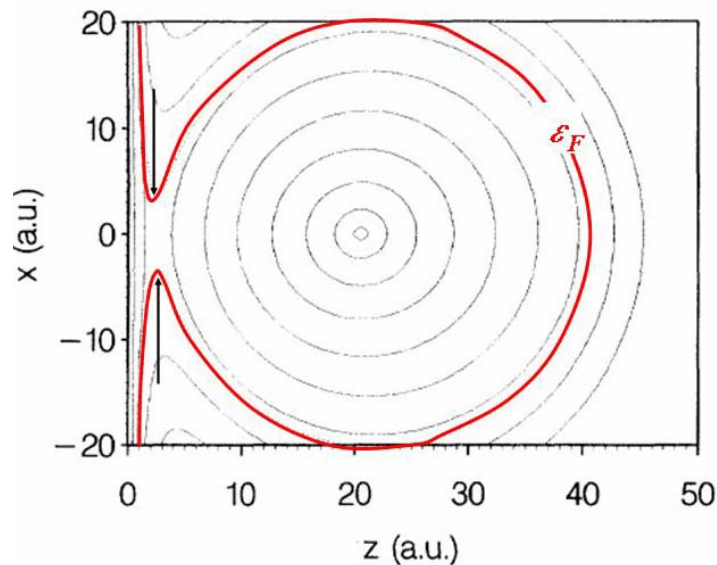


Figure annexe II-4 Surfaces équipotentielles pour un électron dans le champ d'un ion N^{6+} situé à une distance $R = 20,5$ u.a. d'une surface d'or. Le diamètre de la selle de la surface d'énergie potentielle égale au niveau de Fermi du métal définit les sections efficaces de capture et de perte.

De façon identique, la probabilité de perte d'un électron est définie à partir de la section efficace géométrique correspondant à la surface de la selle du potentiel $V(z)$. Il est alors considéré qu'un électron est perdu lorsqu'il touche la surface de la selle de potentiel. La fréquence de collision étant déterminée à partir de la période de rotation de l'électron dans l'orbite correspondant à l'énergie du niveau n considéré.

Le point central du modèle proposé par Burgdörfer et collaborateurs concerne les taux de desexcitation par processus Auger ($A_{n,n'}$) qui détermine la cinétique de désexcitation de l'ion. Ceux-ci sont déterminés à partir du code de calcul Cowan et supposent que les transitions Auger n'interviennent que pour des paires d'électrons initialement dans la même couche n .

L'évolution temporelle de la population P_n d'une couche n de l'ion est alors définie par l'équation suivante:

$$v_{\perp}(R) \frac{d}{dR} P_n(R) = I_n^C(R) - I_n^L(R) P_n(R) + \frac{1}{2} \sum_{n' > n} A_{n,n'} P_{n'}^2(R) - P_n^2(R) \sum_{n' < n} A_{n',n}$$

Équation annexe II-1 Equation déterminant l'évolution de la population d'une couche n en fonction de la distance de l'ion à la surface.

où I_n^C et I_n^L sont respectivement les courants de capture et de perte d'électrons et v_{\perp} la vitesse d'approche du projectile. Le troisième terme correspond à un accroissement de la population par désexcitation Auger depuis les couches supérieures et le quatrième à une diminution de la population par désexcitation Auger vers les couches inférieures.

Ce modèle, développé pour l'analyse de la dynamique de neutralisation au dessus d'une surface métallique, fut ensuite étendu par Lotten Hägg *et al.* pour le cas d'une surface isolante. Il a été montré que, dans le cadre du CBM et pour le même projectile, que la distance maximale de capture au dessus d'une surface de LiF est inférieure à celle correspondant à une surface d'or et que la première capture a lieu dans une couche électronique plus liée.

Annexe III - Cascades linéaires de collisions : équation de transport de Boltzmann

Le modèle de pulvérisation dans le régime des cascades linéaires de collisions, développé par P. Sigmund, repose sur la résolution de l'équation de transport de Boltzmann, en présence de collisions.

Dans l'espace (des phases) à six dimensions des coordonnées cartésiennes \mathbf{r} et de la vitesse \mathbf{v} , la fonction de distribution $f(\mathbf{r},\mathbf{v})$ est définie comme :

$$f(\mathbf{r},\mathbf{v})d\mathbf{r}d\mathbf{v} = \text{nombre de particules dans le volume élémentaire } d\mathbf{r}d\mathbf{v}$$

D'après le théorème de Liouville de la mécanique classique, la distribution des particules est conservée si on suit un élément de volume le long d'une ligne de flux, en l'absence de collisions :

$$f(t + dt, \mathbf{r} + d\mathbf{r}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}) = f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})$$

En présence de collisions, on écrit alors :

$$f(t + dt, \mathbf{r} + d\mathbf{r}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}) - f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v}) = dt(\partial f / \partial t)_{\text{collisions}}$$

soit,

$$dt(\partial f / \partial t) + d\mathbf{r} \cdot \text{grad}_{\mathbf{r}} f + d\mathbf{v} \cdot \text{grad}_{\mathbf{v}} f = dt(\partial f / \partial t)_{\text{collisions}}$$

et avec $\boldsymbol{\alpha}$ l'accélération $d\mathbf{v}/dt$, on obtient l'équation de transport de Boltzmann sous sa forme classique :

$$\partial f / \partial t + \mathbf{v} \cdot \text{grad}_{\mathbf{r}} f + \boldsymbol{\alpha} \cdot \text{grad}_{\mathbf{v}} f = (\partial f / \partial t)_{\text{collisions}}$$

La géométrie utilisée par P. Sigmund pour le calcul du transport des atomes dans le solide est donnée par la figure 1.

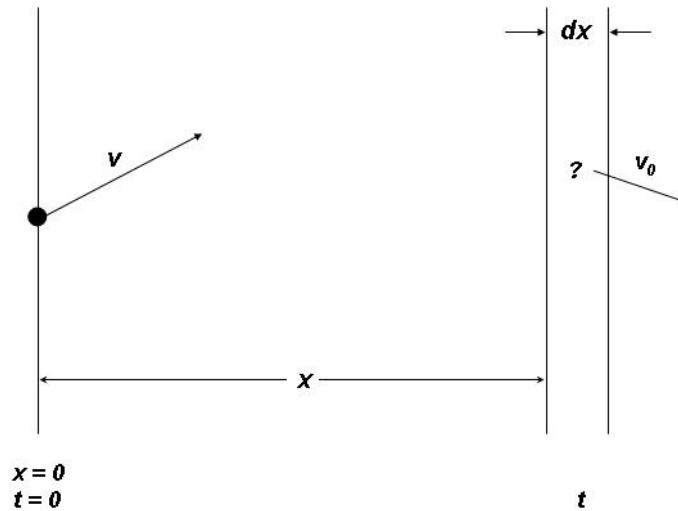


Figure 0-1 Géométrie utilisée pour le calcul du transport des atomes dans le solide.

En supposant un atome initialement mis en mouvement dans le plan $x = 0$ au temps $t = 0$ à la vitesse v , la quantité d'intérêt est le nombre moyen d'atomes mis en mouvement à l'instant t dans la couche (x, dx) , à une vitesse comprise entre v_0 et $v_0 + dv_0$, défini par :

$$G(x, v_0, v, t) dv_0 dx$$

La fonction $G(x, v_0, v, t)$ peut être définie à partir de la relation suivante :

$$G(x, v_0, v, t) = Nv\delta t \int d\sigma [G(x, v_0, v', t) + G(x, v_0, v'', t)] + (1 - Nv\delta t \int d\sigma) G(x - \eta v\delta t, v_0, v, t - \delta t)$$

En supposant qu'un atome est en mouvement à l'instant $t = 0$ en $x = 0$ à la vitesse v et dans un milieu contenant N atomes par unité de volume, après une durée δt cet atome peut produire, ou non, une collision et cette équation s'interprète comme suit (fig. 2):

Le premier terme du deuxième membre de l'équation correspond au produit de la probabilité $(Nv\delta t d\sigma)$ d'une collision durant δt , conduisant à la diffusion de l'atome avec une vitesse v' et à la mise en mouvement d'un nouvel atome, reculant à la vitesse v'' ($d\sigma(v, v', v'')$), par la contribution à G de chacun des deux partenaires de la collision, intégré sur toutes les collisions possibles. Le second terme correspond quant à lui au produit de la probabilité qu'une collision n'ait pas lieu, par la contribution à G de l'atome, ne changeant pas de vitesse, mais étant « translaté » en temps et en position.

En ne retenant que les termes du premier degré d'un développement en puissances de δt de cette expression, l'équation suivante est obtenue :

$$-\frac{1}{v} \frac{\partial}{\partial t} G(x, \mathbf{v}_0, \mathbf{v}, t) - \eta \frac{\partial}{\partial x} G(x, \mathbf{v}_0, \mathbf{v}, t) = N \int d\sigma [G(x, \mathbf{v}_0, \mathbf{v}, t) - G(x, \mathbf{v}_0, \mathbf{v}', t) - G(x, \mathbf{v}_0, \mathbf{v}'', t)]$$

où η correspond au rapport v_x / v . Cette dernière équation correspond à l'équation du transport de Boltzmann dans le cas considéré, c'est-à-dire projetée sur x ($\text{grad}_r \rightarrow \partial/\partial x$) et sans action d'une force extérieure au système ($\alpha = 0$). De plus, elle n'est valable que dans le cas où le solide est monoatomique et si l'ion incident est de même nature que les atomes de la cible. En procédant identiquement et en choisissant les sections efficaces adaptées aux partenaires des collisions considérées, l'équation de Boltzmann précédemment définie peut être généralisée au cas d'un ion projectile de nature différente de celle des atomes de la cible.

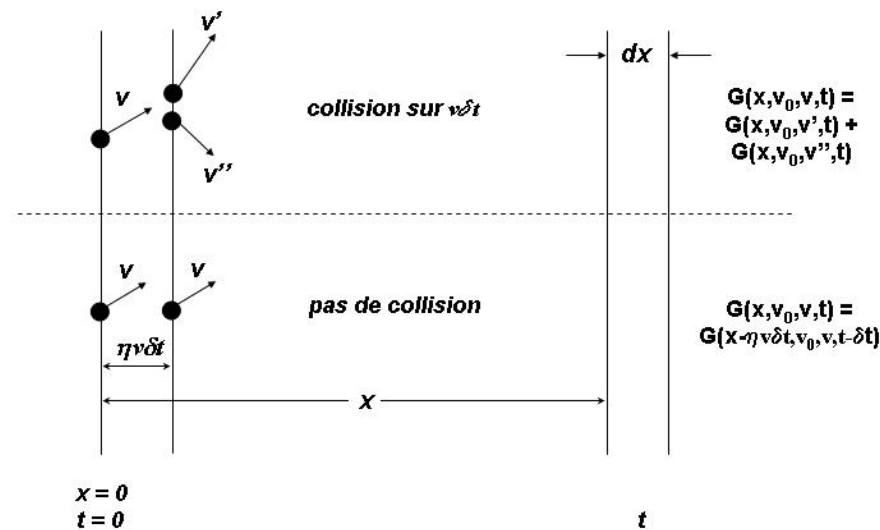


Figure 0-2 Représentation schématique de l'écriture de l'équation de transport (cf. texte)

En connaissant la fonction de distribution G , on peut, par exemple, déterminer le rendement de pulvérisation « vers l'arrière » S , cas de notre étude, à travers la surface située en $x = 0$ (fig. 1) :

$$S = \int d\mathbf{v}_0 |v_{0x}| \int_0^{\infty} dt G(0, \mathbf{v}_0, \mathbf{v}, t)$$

où l'intégration s'étend sur toutes les vitesses \mathbf{v}_0 , dont les composantes négatives v_{0x} permettent aux atomes de s'extraire des forces de liaison en surface.

C'est donc l'étude de l'intégrale sur \mathbf{v}_0 et sur le temps de la fonction G , prise en $x = 0$, qui permet de caractériser la pulvérisation dans ce modèle.

Annexe IV - Effet de la rugosité de surface sur les distributions angulaires de pulvérisation

Les modèles théoriques évoqués pour l'analyse de nos résultats supposent que la surface du solide traversée par les atomes pulvérisés est parfaitement plane. La surface des échantillons que nous avons utilisés présente une certaine rugosité à l'échelle nanométrique, à la surface des grains individuels et à l'échelle de quelques dixièmes de micromètres, au niveau des joints de grains. Il est donc intéressant d'évaluer l'effet de cette rugosité sur l'émission d'atomes depuis la surface comparativement au cas idéal d'une surface parfaitement plane.

Le problème général de l'influence de la rugosité sur la mesure des distributions angulaires de particules émises depuis la surface est vaste et complexe, d'autant que la notion de rugosité demande à être précisée si on s'intéresse à des effets liés à l'environnement d'un atome à la surface d'un solide.

Pour approcher ce problème, nous avons utilisé un modèle simple à deux dimensions, répondant aux conditions suivantes :

Un atome émis depuis un point de la surface suit une trajectoire rectiligne. Si la droite correspondant à cette trajectoire intercepte la surface en un second point, l'atome est adsorbé et ce quelle que soit son énergie. La topologie de la surface n'est pas modifiée suite à l'émission ou l'adsorption d'un atome

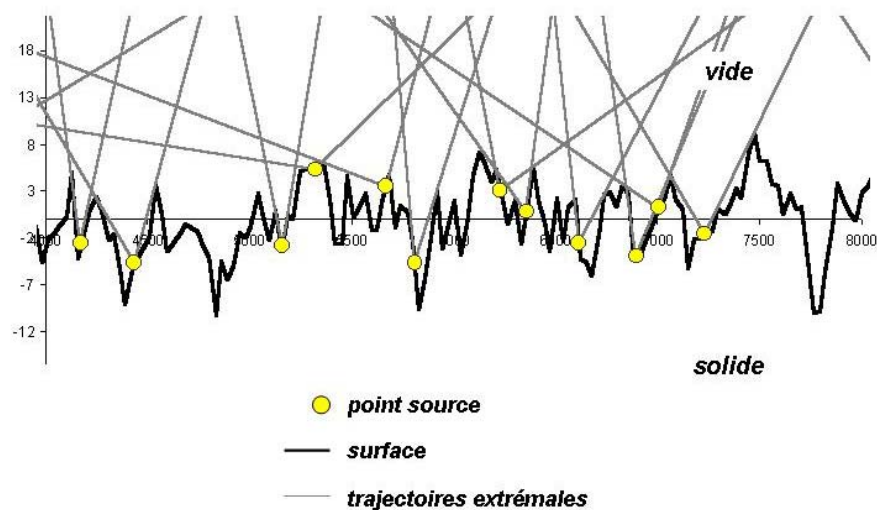


Figure annexe IV-1 Représentation graphique du modèle utilisé pour évaluer l'effet de la rugosité des surfaces sur les distributions angulaires de pulvérisation.

La figure annexe IV-1 est une illustration graphique du modèle utilisé. Les cercles symbolisent un point d'éjection d'un atome. Les directions d'émission d'un atome vers le vide sont comprises entre les deux droites issues d'un point d'émission.

La programmation de ce modèle a été réalisée selon la procédure suivante :
 La position d'un point d'émission sur la surface est tirée au hasard. La recherche des pentes maximales entre le point d'émission et les points de la surface situés à sa gauche et à sa droite permet de définir l'angle minimum et l'angle maximum d'émission. Une loi de distribution angulaire est appliquée sur les angles compris entre l'angle minimum et l'angle maximum. Un histogramme des angles d'émission est actualisé. Cette procédure étant réitérée jusqu'à l'obtention d'un résultat convergent.

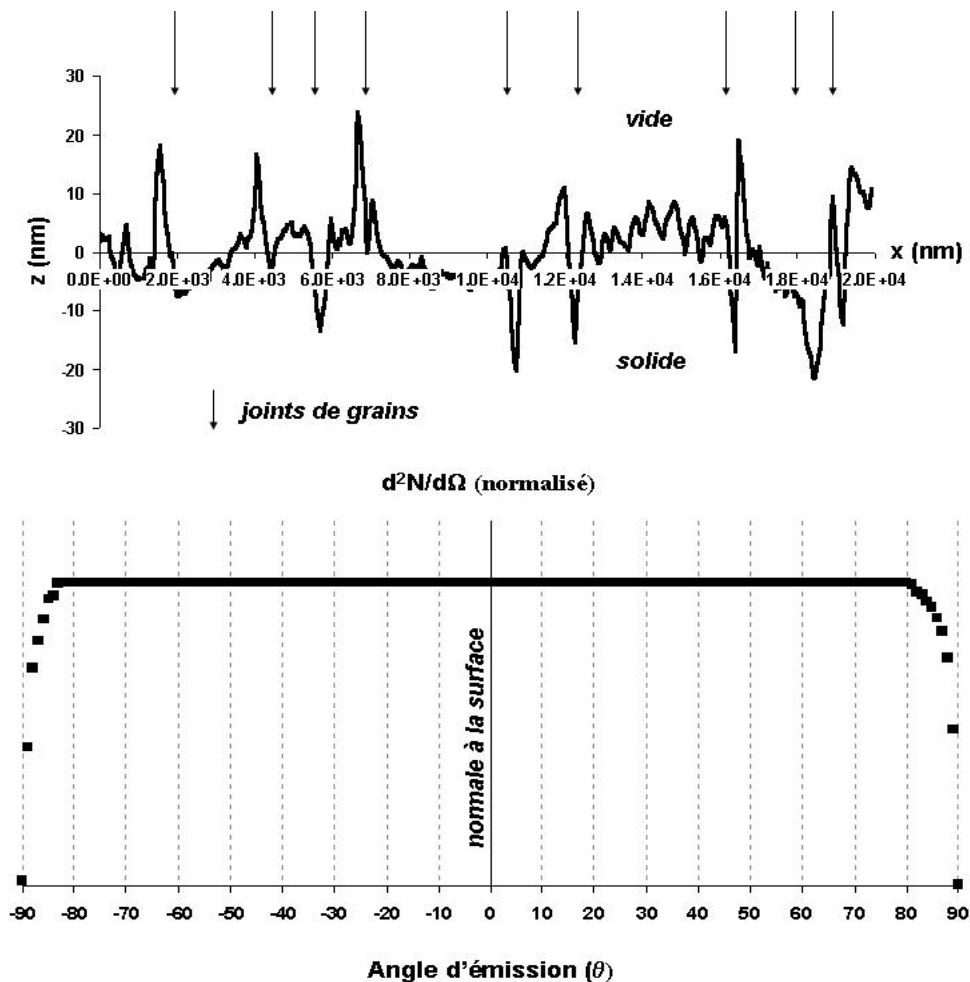


Figure annexe IV-2 Résultat de l'application du modèle d'estimation de l'effet de la rugosité de la surface sur les distributions angulaires d'émission. En haut, coupe d'une surface réelle d'un échantillon utilisé (AFM). L'échelle des ordonnées est dilatée 666 fois par rapport à l'échelle des abscisses. En bas, distribution angulaire apparente résultant de l'application du modèle sur cette surface en supposant une émission initialement isotrope.

Le résultat de l'application de ce modèle sur une coupe d'une image AFM de la surface d'un des échantillons que nous avons utilisés est présenté en figure 4-29. Pour ce calcul, nous avons supposé qu'un atome peut émerger d'un point source selon n'importe quelle direction, soit une loi d'émission initialement isotrope. On peut constater que l'émission apparente reste isotrope pour les angles d'émission, par rapport à la normale à la surface, compris entre $\theta = -80^\circ$ et $\theta = 80^\circ$. L'effet « d'ombrage » dû à la rugosité de surface n'apparaît d'après ce calcul qu'aux angles rasants.

Ainsi, la rugosité de la surface des cibles que nous avons utilisées ne semble pas induire d'effet d'ombrage pouvant influencer significativement la forme des distributions angulaires mesurées.

Annexe V – Correction des analyses Hi RBS en fonction du taux de désorption.

L'utilisation d'un faisceau d'ions lourds, tels que Ar^{2+} , permet, pour une énergie donnée, d'augmenter considérablement la section efficace de collision de Rutherford, celle-ci évoluant comme Z_1^2 (cf. 1.1.2). La sensibilité d'une mesure RBS pour la détection d'éléments en surface s'en trouve donc très largement accrue.

Cependant, si l'énergie des ions du faisceau d'analyse est élevée, 3 MeV dans notre cas, la probabilité de désorption des atomes à surface peut être importante et doit être prise en compte lors du traitement des résultats. Un modèle simple a été utilisé pour estimer l'effet de la désorption induite au cours de l'enregistrement des spectres Hi RBS au HMI.

Le nombre d'atomes U quittant la surface, dans l'intervalle de temps $[t, t + dt]$, est proportionnel au nombre $N_U(t)$ d'atomes U initialement présents à la surface à l'instant t :

$$\begin{aligned}dN_U(t) &= -RN_U(t)dt \\ \frac{dN_U(t)}{N_U(t)} &= d\ln(N_U(t)) = -Rdt\end{aligned}$$

Donc, le nombre d'atomes présents à la surface à l'instant t est tel que :

$$\begin{aligned}\int_{\tau=0}^{\tau=t} d\ln(N_U(\tau)) &= -\int_{\tau=0}^{\tau=t} R d\tau \\ \ln(N_U(t)/N_U(0)) &= -Rt \\ N_U(t) &= N_U^0 e^{-Rt}\end{aligned}$$

où N_U^0 correspond au nombre d'atomes U initialement présents sur la surface analysée. Le nombre dI d'ions rétrodiffusés sur un atome U vers le détecteur pendant dt est proportionnel au produit du nombre d'ions incidents $Q(t)$ par le nombre d'atomes U présents :

$$dI = AQ(t)N_U(t)dt$$

En supposant que l'intensité du faisceau d'analyse est constante au cours du temps, l'intégrale $I(\Delta t)$ du pic relatif à l'uranium sur un spectre enregistré durant Δt est alors donné par :

$$I(\Delta t) = AQ \int_{t=0}^{\Delta t} N_U(t) dt = \frac{AQ N_U^0}{R} (1 - e^{-R\Delta t})$$

et la quantité N_U^0 d'atomes d'uranium recherchée est donc :

$$N_U^0 = \frac{RI(\Delta t)}{AQ(1 - e^{-R\Delta t})}$$

où A correspond au produit de la section efficace différentielle de diffusion, à l'angle et à l'énergie d'analyse, par l'angle solide de détection. Le facteur R peut être déterminé à partir d'une série de mesures successives. Dans le cas des analyses réalisées au HMI, l'enregistrement événement par événement durant l'analyse permet de suivre directement l'évolution du nombre d'ion rétrodiffusés sur des atomes U en fonction du nombre d'ions incidents, donc au facteur de désorption R . En reprenant le même raisonnement à partir du nombre d'atomes U quittant la surface sur l'intervalle de dose $[D, D+dD]$, soit :

$$dN_U(D) = -R' N_U(D) dD$$

on aboutit à la relation finale :

$$N_U^0 = \frac{R'I}{A(1 - e^{-R'\Delta D})}$$

et l'ajustement de la fonction $I(\Delta D) = \frac{AN_U^0}{R'} (1 - e^{-R'\Delta D})$ sur le nombre d'évènements enregistrés, correspondant à une diffusion sur un atome U , en fonction du nombre d'ions incidents, donne accès au facteur R' , donc au nombre N_U^0 d'atomes U initialement présents sur la surface analysée (fig. 1).

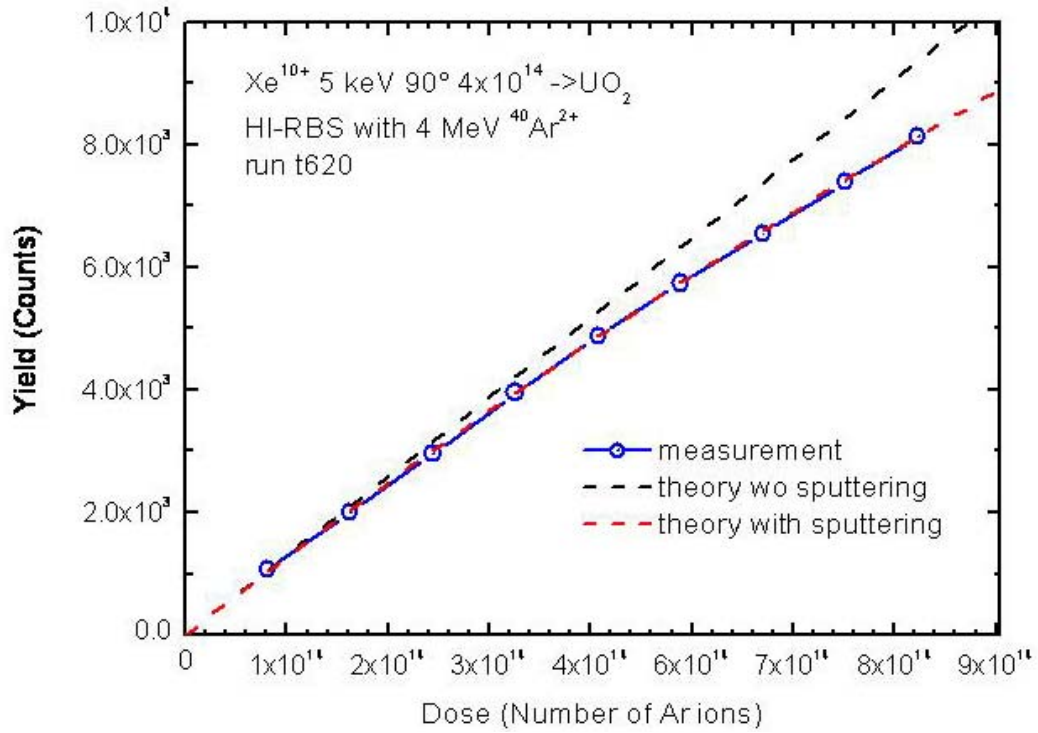


Figure 0-1 Exemple d'ajustement de la fonction issue du modèle utilisé pour la correction des spectres HI-RBS afin de prendre en compte la désorption induite par le faisceau d'analyse.

Les analyses HI-RBS, ainsi que la correction des spectres obtenus, ont été réalisées par W. Bohne et J. Röhrich, membres du IonenStrahlLabor (ISL) du Hahn Meitner Institut

Bibliographie

Chapitre 1

[*Benyagoub 2000*] : A. Benyagoub, F. Levesque, F. Couvreur, C. Gibert-Mougel, C. Dufour, E. Paumier, Appl. Phys. Lett., 77, 3197 (2000)

[*Benyagoub 2001*] : A. Benyagoub, F. Couvreur, S. Bouffard, F. Levesque, C. Dufour, E. Paumier, Nucl. Instr. Meth. B175, 417 (2001)

[*Bethe 1930*] : H.A. Bethe, Ann. Phys., 5, 325 (1930)

[*Biersack 1968*] : J.P. Biersack, Zeit. Für Phys. 211, 495 (1968)

[*Bloch 1933*] : F. Bloch, Zeit. Für Phys. 86, 363 (1933)

[*Bohr 1915*] : Phil. Mag. 30, 581 (1915)

[*Bohr 1948*] : N. Bohr, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk, 18 (1948)

[*Brandt 1982*] : W. Brandt, M. Kitagawa, Phys. Rev. B25, 9, (1982)

[*Briand 1994*] : J.P. Briand, Le vide, les couches minces, 271 (1994)

[*Briand 1996*] : J.P. Briand, S. Thuriez, G. Giardino, G. Borsoni, M. Froment, M. Eddrief, C. Sébenne Phys. Rev. Lett. 77, 1452 (1996)

[*Burgdörfer 1991*] : J. Burgdörfer, P. Lerner, F.W. Meyer, Phys. Rev. A44, 5674 (1991)

[*Burgdörfer 1993*] : J. Burgdörfer, F. Meyer, Phys. Rev. A47, R20 (1993)

[*Cowan 1981*] : R. D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra* (University of California Press, Berkeley, 1981)

[*Darwin 1914*] : C.G., Phil. Mag. 27, 499 (1914)

[*Ducree 1998*] : J. Ducree, J. Mrogenda, E. Reckels, M. Ruther, A. Heinen, Ch. Vitt, M. Venier, J. Leuker, H.J. Andra, R. Muino Diez, Phys. Rev A57, 1925 (1998)

[*Garrido 1998*] : F. Garrido, C. Choffel, L. Thomé, J.C. Dran, L. Nowicki, A. Turos, J. Domagala, Nucl. Instr. Meth. B136, 465 (1998)

[*Gervais 1993*] : B. Gervais, Thèse de l'université de Caen, 1993

[*Gibert-Mougel 2001*] : C. Gibert-Mougel, F. Couvreur, J.M. Costantini, S. Bouffard, F. Levesque, E. Paumier, C. Dufour, J. Nucl. Mater 295, 121 (2001)

[*Hägg 1997*] : L. Hägg, C.O. Reinhold, J. Burgdörfer, Phys. Rev. A55, 2097 (1997)

[*Jackson 1974*] : J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (Second Edition, John Willey and sons, New York, 1974)

[*Krause 1979*] : M.O. Krause, J. Phys. Chem. Ref. Data 8, 307 (1979)

[*Kurz 1994*] : H. Kurz, F. Aumayr, HP. Winter, D. Schneider, M.A. Briere, J.W. Mc Donald, Phys. Rev. A49, 4693 (1994)

[*Matzke 1996*] : H. Matzke, Nucl. Instr. Meth. B116, 121 (1996)

[*Niehaus 1986*] : A. Niehaus, J. Phys. B19, 2925 (1986)

[*Rutherford 1911*] : E. Rutherford, Phil. Mag. 21, 669 (1911)

[*Ryufuku 1980*] : H. Ryufuku, K. Sasaki, T. Watanabe, Phys. Rev. A21, 745 (1980)

[*Vernhet 1996*] : D. Vernhet, J.P. Rozet, K. Wohrer, L. Adoui, C. Stephan, A. Cassimi, J.M. Ramillon, Nucl. Instr. Meth. B107, 71 (1996)

[*Winter 1992*] : H. Winter, Europhys. Lett., 18, 207 (1992)

[*Wirtz 2003*] : L. Wirtz, C.O. Reinhold, C. Lemell, J. Burgdörfer, Phys. Rev A67, 012903 (2003)

[*Ziegler 1985*] : J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, in "The stopping and ranges of ions in solids", vol. 1, Pergamon press, New York (1985)

Chapitre 2

[*Aumayr 1999*] : F. Aumayr, Comm. At. Mol. Phys., 34, 201 (1999)

[*Aumayr 1999*] : F. Aumayr, J. Burgdörfer, P. Varga, HP. Winter, Comm. At. Mol. Phys., 34, 201 (1999)

[*Bay 1976*] : H.L. Bay, H.H. Andersen, W.O. Hofer, O. Nielsen, Nucl. Instr. Meth., 132, 301 (1976)

[*Biersack 1984*] : J.P. Biersack, W. Eckstein, Appl. Phys. A34, 73 (1984)

[*Biersack 1987*] : J.P. Biersack, Nucl. Instr. Meth. B27, 21 (1987)

[*Bitensky 1979*] : I.S. Bitensky, M.N. Murakmetov, E.S. Parilis, Zhur. Tek. Fiz. SSSR, 49, 1044 (1979)

[*Brown 1993*] : W.L. Brown, in *Ionization in Solids by Secondary Electrons*, R.A. Baragiola (Ed.) (Plenum, 1993)

[*Eckstein 1991*] : W. Eckstein, *Computer Simulation of Ion-Solid Interaction* (Springer-Verlag, 1991)

[*Evatt 1980*] : R. Evatt, R.E. Johnson, Radiat. Eff., 52, 187 (1980)

[*Falcone 1987a*] : G. Falcone, Surf. Sci., 187, 212 (1987)

[*Falcone 1987b*] : G. Falcone, F. Gullo, Phys. Lett. A125, 432 (1987)

[*Fenyö 1990*] : D. Fenyö, B.U.R Sundqvist, B.R. Karlson, R.E. Johnson, Phys. Rev. B42, 1895, (1990)

[*Gades 1992*] : H. Gades, H.M. Urbassek, Nucl. Instr. Meth. B29, 232 (1992)

[*Garrison 1987*] : B.J. Garrison, N. Winograd, D. Lo, T.A. Tombrello, M.H. Shapiro, D.E. Harrison, Surf. Sci., 180, 129 (1987)

[*Hattas 1999*] : M. Hattas, T. Schenkel, A.V. Hamza, A.V. Barnes, M.W. Newman, J.W. Mc Donald, T.R. Niedermayr, G.A. Machicoane, D.H. Schneider, Phys. Rev. Lett., 82, 4795 (1999)

[*Hayderer 1999*] : G. Hayderer, M. Schmid, P. Varga, H. Winter, F. Aumayr, L. Wirtz, C. Lemell, J. Burgdörfer, L. Hägg, C.O. Reinhold, Phys. Rev. Lett., 83, 3948 (1999)

[Hayderer 2001] : G. Hauderer, S. Cernusca, M. Schmid, P. Varga, HP. Winter, F. Aumayr, D. Niemann, V. Hoffmann, N. Stolterfoht, C. Lemell, L. Witz, J. Burgdörfer, Phys. Rev. Lett., 86, 3530 (2001)

[Itoh 1987] : N. Itoh, Nucl. Instr. Meth. B27, 155 (1987)

[Johnson 1987] : R.E. Johnson, Int. J. Mass. Spec. Ion Proc., 78, 357 (1987)

[Johnson 1993] : R.E. Johnson, in *Ionization of Solids by Heavy Particles*, R.A. Baragolia (Ed.) (Plenum, 1993)

[Kelly 1979] : R. Kelly, Surf. Sci., 90, 280 (1979)

[Kitazoe 1981] : Y. Kitazoe, N. Hiraoka,, Y. Yamamura, Surf. Sci. 111, 381 (1981)

[Lucchese 1987] : R.R. Lucchese, J. Chem. Phys., 86, 443 (1987)

[Mahoney 1992] : J.F. Mahoney, J. Perel, T.D. Lee, P.A. Martino, P. Williams, J. Am. Soc. Mass. Spec., 3, 441 (1992)

[Mochiji 1996] : K. Mochiji, N. Itabashi, S. Yamamoto, S. Schimizu, S. Ohtani, Y. Kato, H. Tanuma, K. Okuno, N. Kobayashi, Surf. Sci. 357, 673 (1996)

[Neidhart 1995] : T. Neidhart, F. Pichler, F. Aumayr, HP. Winter, M. Schmid, P. Varga, Phys. Rev. Lett., 74, 5280 (1995)

[Neidhart 1995] : T. Neidhart, F. Pichler, F. Aumayr, HP. Winter, M. Schmid, P. Varga, Nucl. Instr. Meth. B98, 465 (1995)

[Neidhart 1995] : T. Neidhart, F. Pichler, F. Aumayr, HP. Winter, M. Schmid, P. Varga, Phys. Rev. Lett., 74, 5280 (1995)

[Parilis 2001] : E.S. Parilis, Phys. Script. T92, 197 (2001)

[Reimann 1992] : C.T. Reimann, in *Fundamental Processes in Sputtering of Atoms and Molecules*, P. Sigmund (Ed.) (Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., Copenhagen, 1992)

[Robinson 1965] : M.T. Robinson, *Phil. Mag.*, 12, 145 (1965)

[Robinson 1974] : M.T. Robinson, I.M. Torrens, *Phys. Rev. B*9, 5008 (1974)

[Robinson 1989] : M.T. Robinson, *Phys. Rev. B*40, 10717 (1989)

[Schenkel 1998a] : T. Schenkel, A.V. Barnes, A.V. Hamza, D.H. Schneider, J.C. Banks, B.L. Doyle, *Phys. Rev. Lett.*, 80, 4325 (1998)

[Schenkel 1998b] : T. Schenkel, A.V. Hamza, A.V. Barnes, D.H. Schneider, J.C. Banks, B.L. Doyle, *Phys. Rev. Lett.*, 81, 2590 (1998)

[Schenkel 1999] : T. Schenkel, A.V. Hamza, A.V. Barnes, D.H. Schneider, *Progr. Surf. Sci.*; 61, 23 (1999)

[Schlutig 2001] : S. Schlutig, Thèse de l'université de Caen (2001)

[Sigmund 1969] : P. Sigmund, *Phys. Rev.*, 184, 383 (1969)

[Sigmund 1981] : P. Sigmund, C. Clausen, *J. Appl. Phys.*, 52, 990 (1981)

[Sigmund 1981] : P. Sigmund, in *Sputtering By Partile Bombardement I*, R. Berich (Ed.), *Topics in Applied Physics*, Vol. 47 (Springer, Berlin, 1981)

[Sigmund 1984] : P. Sigmund, M. Szymonski, *Appl. Phys.* A33, 152 (1984)

[Sporn 1997] : M. Sporn, G. Libiseller, T. Neidhart, M. Schmid, F. Aumayr, HP. Winter, P. Varga, M. Grether, D. Niemann, N. Stolterfoht, *Phys. Rev. Lett.*, 79, 945 (1997)

[Sporn 1997] : M. Sporn, G. Libiseller, T. Neidhart, M. Schmid, F. Aumayr, HP. Winter, P. Varga, M. Grether, N. Stolterfoht, *Phys. Rev. Lett.*, 79, 945 (1997)

[*Takeuchi 1983*] : W. Takeuchi, Y. Yamamura, Radiat. Eff., 71, 53 (1983)

[*Thompson 1968*] : M. W. Thompson, Philos. Mag., 18, 377 (1968)

[*Thompson 1981*] : D.A. Thompson, Radiat. Eff. , 56, 105 (1981)

[*Thompson 1987*] : M.W. Thompson, Nucl. Instr. Meth. B18, 411 (1987)

[*Tombrello 1989*] : D.L. Weathers, T.A. Tombrello, M.H. Prior, R.G. Stokstad, R.E. Tribble, Nucl. Instr. Meth. B42, 307 (1989)

[*Verkhoturov 2001*] : S.V. Verkhoturov, A. Schweikert, V. Chechik, R.C. Sabapathy, R.M. Crooks, E.S. Parilis, Phys. Rev. Lett., 87, 037601 (2001)

[*Yamamura 1996*] : Y. Yamamura, H. Tawara, At. Data. Nucl. Data Tab., 62, 149 (1996)

Chapitre 3

[*Blank 1970*] : H. Blank, J. Nucl. Mater., 51, 269 (1970)

[*Kudin 2002*] : K.N. Kudin, G.E. Scuseria, R.L. Martin, Phys. Rev. Lett., 89, 266402 (2002)

[*Liebbrecht 1980*] : K.G. Liebbrecht, J.E. Griffith, R.A. Weller, T.A. Tombrello, Radiat. Eff., 49, 195 (1980)

[*Nagels 1964*] : P. Nagels, J. Decreese, M. Denayer, J. Appl. Phys., 35, 1175 (1964)

[*Schenkel 1998*] : T. Schenkel, A.V. Barnes, A.V. Hamza, D.H. Schneider, J.C. Banks, B.L. Doyle, Phys. Rev. Lett., 80, 4325 (1998)

[*Veal 1974*] : B.W. Veal, D.J. Lam, Phys. Rev. B10, 4902 (1974)

Chapitre 4

[*Schenkel 1997*] : T. Schenkel, M.A. Brière, A.V. Barnes, A.V. Hamza, K. Bethge, H. Schmidt-Böcking, D.H. Schneider, Phys. Rev. Lett., 79, 2030 (1997)

[*Schenkel 1998*] : T. Schenkel, A.V. Barnes, A.V. Hamza, D.H. Schneider, J.C. Banks, B.L. Doyle, Phys. Rev. Lett., 80, 4325 (1998)

[*Seiberling 1980*] : L.E. Seiberling, J.E. Griffith, T.A. Tombrello, Radiat. Eff., 52, 201 (1980)

[*Sigmund 1969*] : P. Sigmund, Phys. Rev., 184, 383 (1969)

[*Yamamura 1986*] : Y. Yamamura, Y. Mizuno, H. Kimura, Nucl. Instr. Meth. B13, 393 (1986)

Références Internet

[*Internet NIST*] : <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab3.html>

[*Internet UO2*] : <http://www.insc.anl.gov/matprop/UO2>

TITRE :

Etude de la pulvérisation du dioxyde d'uranium induite par des ions lourds multichargés de basse et très basse énergie cinétique; effet de la charge du projectile.

RESUME:

L'irradiation d'un solide par un faisceau d'ions peut conduire à l'émission d'atomes, de molécules ou d'agrégats, neutres ou ionisés, traduisant la mise en mouvement des atomes à proximité de la surface. L'étude de la pulvérisation permet alors de mieux comprendre l'état de la matière résultant de l'excitation induite par le passage de l'ion.

Dans le cas d'ions lents multichargés, la neutralisation du projectile, au dessus de la surface, peut conduire à une forte excitation électronique dans un domaine de vitesse où les collisions élastiques avec les atomes de la cible sont à l'origine du ralentissement de l'ion incident.

L'étude de l'effet de la charge initiale de tels ions sur le processus de pulvérisation, a été réalisée par la mesure absolue des distributions angulaires d'émission d'atomes d'uranium depuis une surface de dioxyde d'uranium. Les expériences ont été réalisées en deux étapes, la collection des particules émises sur un substrat durant l'irradiation étant suivie d'une analyse, par Spectroscopie de Rétrodiffusion Rutherford (RBS), de la surface de ces derniers. Cette méthode permet de caractériser l'émission des particules neutres, qui représentent la vaste majorité des éjecta.

Les résultats obtenus donnent accès à l'évolution du processus de pulvérisation, en fonction de l'état de charge d'ions lourds xénon, sur une gamme d'énergie cinétique s'étendant de 1,5 à 81 keV et pour différents angles d'incidence des projectiles.

Il apparaît, entre autres, un accroissement important du rendement de pulvérisation avec l'état de charge initial sous incidence normale.

TITLE:

Study of uranium dioxide sputtering induced by multicharged heavy ions at low and very low kinetic energy: projectile charge effect.

ABSTRACT:

Ion beam irradiation of a solid can lead to the emission of neutral or ionized atoms, molecules or clusters from the surface. This comes as a result of the atomic motion in the vicinity of the surface, induced by the transfer of the projectile energy. Then, the study of the sputtering process appears as a means to get a better understanding of the excited matter state around the projectile trajectory.

In the case of slow multicharged ions, a strong electronic excitation can be achieved by the projectile neutralization above the solid surface and / or its desexcitation below the surface. Parallel to this, the slowing down of such ions is essentially related to elastic collision with the target atoms.

The study of the effect of the initial charge state of slow multicharged ions, in the sputtering process, has been carried out by measuring the absolute angular distributions of emission of uranium atoms from a uranium dioxide surface. The experiments have been realized in two steps. First, the emitted particles are collected onto a substrate during irradiation. Second, the surface of the collectors is analyzed by Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS). This method allows the characterization of the emission of neutrals, which are the vast majority of the sputtered particles.

The results obtained provide an access to the evolution of the sputtering process as a function of xenon projectile ions charge state. The measurements have been performed over a wide kinetic energy range, from 81 down to 1.5 keV. This allowed a clear separation of the contribution of the kinetic energy and initial projectile charge state to the sputtering phenomenon.

DISCIPLINE:

Milieu denses et matériaux

Mots-clefs:

Pulvérisation / surfaces / Ions multichargés / UO₂

LABORATOIRE:

Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions Lasers (CIRIL)

CIRIL-GANIL, BP 5133, 14070 Caen Cedex 5
