



**HAL**  
open science

# Collisions rasantes d'ions ou d'atomes sur les surfaces : de l'échange de charge à la diffraction atomique

Patrick Rousseau

► **To cite this version:**

Patrick Rousseau. Collisions rasantes d'ions ou d'atomes sur les surfaces : de l'échange de charge à la diffraction atomique. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 2006. Français. NNT: . tel-00106727

**HAL Id: tel-00106727**

**<https://theses.hal.science/tel-00106727>**

Submitted on 16 Oct 2006

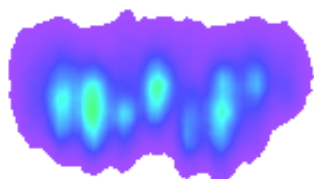
**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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.

ORSAY

N° D'ORDRE : 8357

UNIVERSITÉ PARIS-SUD XI  
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY



THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

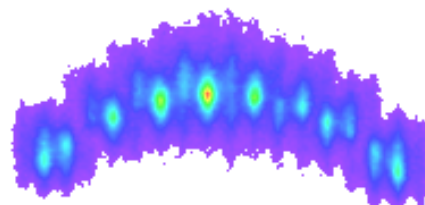
DOCTEUR EN SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD XI, ORSAY

DISCIPLINE : PHYSIQUE

par

Patrick Rousseau



Sujet :

*Collisions rasantes d'ions ou d'atomes sur les surfaces :  
de l'échange de charge à la diffraction atomique*

Soutenue le 15 septembre 2006 devant la commission d'examen :

M.	Luc	Barbier	
M.	Jacques	Baudon	rapporteur
M.	Bertrand	Deloche	président
M.	Victor	Etgens	
Mme	Martine	Richard-Viard	rapporteur
M.	Philippe	Roncin	directeur de thèse



# Remerciements

À tous ceux qui ont permis ce mémoire :

un grand **merci.**



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>1 Méthode expérimentale</b>	<b>13</b>
1.1 Diffusion rasante de particules sur une surface . . . . .	13
1.1.1 Collisions avec une surface en incidence rasante . . . . .	13
1.1.2 Principe de la mesure . . . . .	17
1.2 Dispositif expérimental . . . . .	19
1.2.1 Ligne de faisceau . . . . .	20
1.2.1.1 Source d'ions . . . . .	20
1.2.1.2 Sélection en masse et en charge des ions et mise en forme du faisceau . . . . .	21
1.2.1.3 Système de découpage . . . . .	22
1.2.1.4 Production d'atomes rapides pulsés . . . . .	23
1.2.2 Enceinte d'interaction et détecteurs . . . . .	23
1.2.2.1 Enceinte d'interaction . . . . .	23
1.2.2.2 Détecteurs . . . . .	24
1.2.3 Enceintes de préparation et d'introduction . . . . .	29
1.2.4 Électronique d'acquisition . . . . .	30
<b>I Étude des processus d'échange de charge</b>	<b>33</b>
<b>Introduction</b>	<b>35</b>
<b>2 Mécanismes d'échange de charge au-dessus des surfaces isolantes</b>	<b>37</b>
2.1 Formation de l'ion négatif . . . . .	37
2.2 Détachement de l'ion négatif . . . . .	45
2.2.1 Modèle binomial . . . . .	47
2.2.2 Étude en fonction de l'énergie et de l'angle d'incidence . . . . .	50
2.3 Neutralisation de type Auger avec population de l'état excité trion . . . . .	51
2.4 Double-capture électronique corrélée . . . . .	54
2.5 Conclusion . . . . .	58
<b>3 Neutralisation d'ions monochargés au-dessus d'une surface de NaCl(001)</b>	<b>61</b>
3.1 Transfert électronique résonnant . . . . .	61
3.1.1 Soufre . . . . .	62
3.1.2 Carbone . . . . .	66

3.1.3	Xénon . . . . .	70
3.2	Neutralisation de type Auger . . . . .	74
3.2.1	Hélium . . . . .	75
3.2.2	Néon . . . . .	79
3.3	Région intermédiaire . . . . .	90
3.3.1	Fluor . . . . .	92
3.3.2	Oxygène . . . . .	95
3.3.3	Krypton . . . . .	99
3.3.4	Argon . . . . .	106
3.3.5	Hydrogène . . . . .	109
3.3.6	Azote . . . . .	116
3.4	Discussion . . . . .	117
3.4.1	Importance de la double-capture électronique . . . . .	117
3.4.2	Structure électronique . . . . .	119
3.4.3	Neutralisation Auger . . . . .	120
<b>4</b>	<b>Formation de l'ion doublement négatif d'oxygène O<sup>2-</sup></b>	<b>123</b>
4.1	Introduction . . . . .	123
4.2	Les dianions en phase gazeuse . . . . .	123
4.3	Potentiel de Madelung et ion négatif . . . . .	125
4.4	Diffusion rasante d'oxygène sur une surface de NaCl(001) . . . . .	126
4.4.1	Rendements électroniques . . . . .	126
4.4.2	Mécanisme de formation . . . . .	128
4.4.3	Conclusion . . . . .	131
<b>II</b>	<b>Étude de la diffraction d'atomes rapides</b>	<b>133</b>
	<b>Introduction</b>	<b>135</b>
<b>5</b>	<b>Méthodes de caractérisation de surface</b>	<b>139</b>
5.1	Techniques cristallographiques utilisant la diffraction des atomes ou des électrons . . . . .	139
5.1.1	Diffusion d'atomes thermiques . . . . .	139
5.1.2	Diffraction d'électrons de basse énergie . . . . .	141
5.1.3	Diffraction par réflexion d'électrons de haute énergie . . . . .	142
5.2	Caractérisation de la composition et de la structure d'une surface par l'interaction ion-surface . . . . .	144
5.2.1	Analyse des ions diffusés et de reculs . . . . .	144
5.2.2	Diffusion rasante . . . . .	147
5.2.2.1	Profil de diffusion . . . . .	147
5.2.2.2	Étude de la croissance de couches minces . . . . .	149
<b>6</b>	<b>Diffraction d'atomes rapides</b>	<b>153</b>

6.1	Introduction . . . . .	153
6.2	Motif de diffraction . . . . .	153
6.2.1	Condition de diffraction . . . . .	153
6.2.1.1	Formulation de Bragg . . . . .	154
6.2.1.2	Condition de Laue . . . . .	155
6.2.1.3	Périodicité du potentiel transverse . . . . .	156
6.2.2	Forme du motif d'interférences . . . . .	156
6.2.3	Étude en fonction de la longueur d'onde . . . . .	160
6.2.4	Étude des processus inélastiques . . . . .	162
6.3	Effet de la température . . . . .	164
6.4	Étude en fonction de l'angle d'incidence - mesure du potentiel particule- surface . . . . .	169
6.5	Comparaison avec d'autres méthodes . . . . .	178
6.6	Conclusion et perspectives . . . . .	179
	<b>Conclusion</b>	<b>181</b>
	<b>A Pertes d'énergie élastiques</b>	<b>183</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>187</b>



*Table des matières*

# Introduction

En plus de l'intérêt fondamental de l'étude d'un système dynamique à faible nombre d'électrons et parfaitement défini, les collisions d'ions ou d'atomes présentent de nombreuses applications. Dans les années 1950, les collisions atomiques en phase gazeuse ont été largement étudiées afin d'améliorer les performances des tubes à vide utilisés aux débuts de l'électronique. Aujourd'hui, les applications principales concernent l'étude et le diagnostic des plasmas. Ces derniers sont présents dans de nombreux domaines, en astrophysique, dans des processus industriels de traitement de surface, dans les sources d'ions, dans les cellules d'écrans plasma et aussi dans l'étude d'une nouvelle source de production d'énergie, la fusion.

Les conditions physiques des plasmas (température, pression, densités électroniques et ioniques etc.) sont extrêmement diverses mais dans tous ces environnements, l'étude des collisions atomiques avec les surfaces s'est vite montrée nécessaire. Dans le domaine des applications industrielles, les collisions interviennent dans l'apport d'énergie cinétique et d'espèces réactives directement sur la surface à traiter. En astrophysique, la formation de la molécule de dihydrogène sur des grains de poussière ou sur des glaces permettrait d'expliquer la fraction relative hydrogène/dihydrogène observée dans l'univers. Dans le domaine de la fusion, l'interaction du plasma avec les parois des réacteurs de type tokamak pose des problèmes qui nécessitent d'être maîtrisés pour espérer voir déboucher cette filière de recherche vers une source d'énergie.

Toujours dans le domaine des réacteurs expérimentaux de fusion confinée, l'interaction particule-surface est intéressante pour produire le faisceau de neutres énergétiques nécessaires au chauffage du plasma. Dans les tokamaks actuels, l'énergie des atomes d'hydrogène est de l'ordre de 100 keV, la capture électronique  $H^+ \rightarrow H^0$  est encore un processus efficace dans cette gamme d'énergie. Pour le réacteur ITER, l'énergie retenue est de 1 MeV et à cette vitesse ( $v = 4,5$  u.a. pour  $^2H^+$ ) l'attachement d'un électron sur l'ion devient très difficile. La capture électronique présente alors une section efficace trop faible et le passage par le détachement électronique de l'ion négatif  $H^- \rightarrow H^0$  devient nécessaire pour produire le faisceau de neutres énergétiques. Les sources d'ions négatifs actuelles sont des décharges créées par des électrodes en tungstène et depuis les recherches fondamentales menées dans les années 1970-1980 aux Pays-Bas sur les surfaces métalliques césiées [Los et Geerlings, 1990], du césium est introduit dans la source afin d'améliorer la formation de l'ion  $H^-$ . Cette filière atteint des performances excellentes mais la forte consommation de césium envisagée pour les réacteurs futurs poussent à l'étude de voies alternatives. Les études sur l'interaction en incidence rasante d'ions dans la gamme de quelques keV avec des surfaces isolantes montrent une fraction très élevée d'ions négatifs diffusés [Borisov et Esaulov, 2000] et la production d'ions  $H^-$  à partir des surfaces isolantes présente donc un

intérêt dans le cadre de la recherche associée à la fabrication du nouveau réacteur ITER.

La première partie des travaux présentés dans ce mémoire de thèse s'inscrit dans la perspective de ces problématiques. Elle correspond à l'étude fondamentale des processus d'échange de charge entre un ion ou un atome et des surfaces isolantes dans la gamme d'énergie du keV. En particulier, la capture et la perte d'électrons ainsi que l'émission électronique induite lors de l'interaction contrôlent ou influencent la densité électronique du plasma et par exemple déterminent le bon fonctionnement des écrans plasma.

Après une description de la méthode expérimentale et du dispositif au chapitre 1, la partie I traitera de l'étude de l'échange de charge. En particulier, le chapitre 3 présente les résultats que nous avons obtenus sur les mécanismes de neutralisation d'ions monochargés au-dessus d'une surface de NaCl(001), par exemple la formation de l'ion  $H^-$  par double-capture électronique directement à partir du proton. Le chapitre 4 comporte notre étude de la formation transitoire de l'ion doublement négatif d'oxygène  $O^{2-}$  au-dessus de la même surface. Cette partie de la thèse se situe dans le prolongement des thèses de Jérôme Villette et de Anouchah Momeni.

La seconde partie de ce mémoire porte sur la diffraction d'atomes rapides par une surface, un phénomène nouveau mis en évidence pendant ce travail de thèse. La nature ondulatoire des particules, énoncée en 1924 par Louis de Broglie, a d'abord été démontrée par Davisson et Germer en 1927 pour des électrons diffractés par une surface métallique de nickel [Davisson et Germer, 1927] puis pour les particules atomiques par Otto Stern en 1929 avec l'observation de la diffraction d'atomes d'hélium et de molécules d'hydrogène par des surfaces de sels ioniques, le LiF et le NaCl [Estermann et Stern, 1930].

La diffraction de particule a été largement développée depuis les années 1930 et les expériences historiques ont inspiré des méthodes de caractérisation de surface, la diffraction d'électrons lents (LEED pour *Low Energy Electron Diffraction*) et la diffusion d'atomes thermiques (TAS pour *Thermal Atom Scattering*) [Woodruff et Delchar, 1986]. Cette dernière technique permet une analyse très précise de la surface et en particulier pour sonder le potentiel particule-surface dans la gamme 10 meV-100 meV. La connaissance de ce potentiel est nécessaire à la compréhension des propriétés physico-chimiques d'un système lors de la dynamique gaz-surface, par exemple avec l'hydrogène sous forme atomique ou moléculaire (formation de  $H_2$  dans le milieu interstellaire, traitement et pollution de surface lors de l'interaction plasma-surface etc.).

L'autre voie de développement de la diffraction atomique est l'interférométrie atomique qui en plus des études fondamentales des propriétés atomiques (par exemple, la mesure de la polarisabilité), présente des applications dans le domaine des capteurs d'accélération ou de rotation [Peters *et al.*, 1997, Baudon *et al.*, 1999, Delhille *et al.*, 2003]. Le groupe de Markus Arndt et Anton Zeilinger à Vienne s'intéresse quant à lui la cohérence d'un système quantique [Arndt *et al.*, 2005]. Ils utilisent des particules lourdes, comme le fullerène ( $C_{60}$ ) ou la molécule de tetraphenylporphyrine ( $C_{44}H_{30}N_4$ ) pour étudier la décohérence lors de l'interférence de l'onde associée par des réseaux solides.

Jusqu'alors, les particules utilisées étaient de très basse énergie, entre quelques nK pour les atomes froids et quelques centaines de meV pour les atomes thermiques. Ce mémoire

présente nos travaux sur la diffraction d'atomes « chauds », jusqu'à cent fois plus rapides avec une énergie de quelques keV. C'est un phénomène observé pour la première fois lors de ce travail de thèse et qui constitue une nouvelle voie de recherche de la diffraction atomique. Cette nouvelle méthode s'apparente à la diffusion d'atomes thermiques et semble prometteuse pour l'étude des surfaces. Elle donne accès à la structure cristallographique mais fournit aussi des informations sur les propriétés thermiques de la surface et permet de sonder le potentiel particule-surface dans une gamme d'énergie plus vaste qu'avec la diffusion d'atomes thermiques (jusqu'à l'eV).

Nous présenterons dans le chapitre 6 les résultats obtenus lors de la diffraction d'atomes ou de molécules rapides ( $H^0$ ,  $He^0$  et  $H_2^0$ ) sur les surfaces de NaCl(001) et de LiF(001) et nous discuterons des perspectives offertes par cette nouvelle technique par rapport aux méthodes actuelles de caractérisation de surface.



# 1 Méthode expérimentale

Lors de l'interaction d'un ion avec la surface d'un solide, l'émission secondaire des particules de la surface est importante, dès les années 1950 l'émission électronique des surfaces métalliques a été étudiée [Kaminsky, 1965]. En particulier, l'interaction des ions multi-chargés avec une surface est à l'origine de l'émission d'un nombre très élevé d'électrons, accompagnée aussi par une pulvérisation du solide sous forme d'atomes, de molécules, d'agrégats et d'ions. Ce phénomène est plus important pour les surfaces isolantes plus sensibles à la perte importante d'électrons par l'émission secondaire. La pulvérisation est à l'origine de modifications de la surface : apparition de nano-structures [Parks *et al.*, 1998] qui dans le cas du silicium peuvent émettre de la lumière [Hamza *et al.*, 2003], transformation de la nature des liaisons chimiques d'une surface de graphite [Meguro *et al.*, 2001].

Le dispositif expérimental du LCAM permet la détection de « toutes » les particules chargées émises lors de la collision en coïncidence avec une imagerie et la mesure de la perte d'énergie du faisceau diffusé. L'efficacité des coïncidences nécessite de collecter un maximum d'informations et a aussi guidé la conception des dispositifs expérimentaux des autres équipes étudiant l'interaction ion-surface comme le groupe de Friedrich Aumayr à Vienne [Lemell *et al.*, 1999] et celui de Helmut Winter à Berlin.

Après avoir présenté la géométrie des collisions rasantes ainsi que le principe de la méthode expérimentale et les grandeurs mesurables, ce chapitre se termine par une description du dispositif expérimental.

## 1.1 Diffusion rasante de particules sur une surface

### 1.1.1 Collisions avec une surface en incidence rasante

Les études décrites dans ce mémoire ont été réalisées dans une géométrie de collision sous incidence rasante avec la surface. L'angle d'incidence du faisceau par rapport au plan de la surface est faible, compris typiquement entre 1° et 3°. Dans ces conditions, nous pouvons considérer que les mouvements parallèle et normal à la surface sont en grande partie découplés, la vitesse parallèle élevée peut intervenir dans des processus électronique, comme nous le verrons pour la formation de l'ion négatif à la section 2.1, mais l'approche de la surface est décrite par l'énergie normale :

$$E_{\perp} = E_0 \cdot \sin^2(\theta_{inc})$$

avec  $E_0$  l'énergie totale de la particule et  $\theta_{inc}$  l'angle d'incidence de la particule. Ainsi même un projectile d'énergie de plusieurs keV possède une énergie normale de l'ordre de

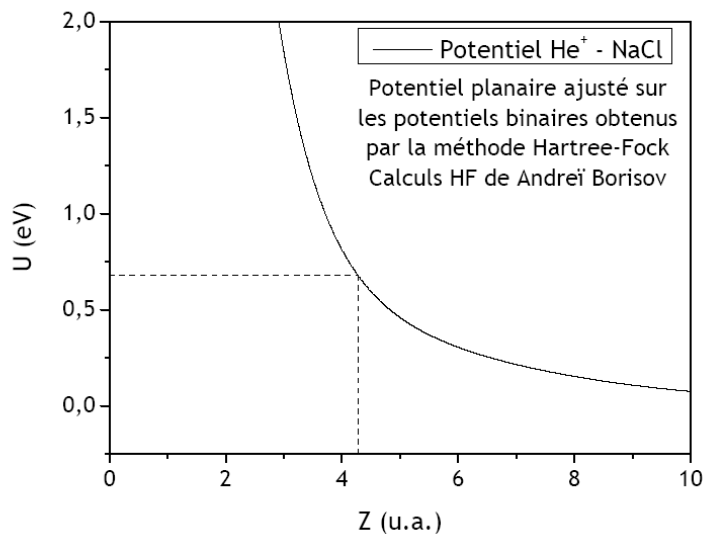


FIG. 1.1: Potentiel planaire  $\text{He}^+$ -NaCl obtenu par la méthode Hartree-Fock, calculs de Andreï Borisov.

l'eV lorsqu'il est envoyé avec un angle d'incidence de l'ordre du degré par rapport à la surface.

Si nous comparons cette valeur à la forme du potentiel répulsif de la surface, nous obtenons la distance à laquelle la particule est réfléchi par le potentiel. Par exemple, un ion monochargé d'hélium  $\text{He}^+$  d'énergie 1 keV incident sur une surface de NaCl(001) avec un angle de  $1,5^\circ$  sera réfléchi par le potentiel à une distance de environ 4 u.a. de la surface comme le montre la figure 1.1. Le potentiel planaire  $\text{He}^+$ -NaCl représenté a été obtenu par ajustement analytique des potentiels calculés par Andreï Borisov par la méthode Hartree-Fock.

De manière générale, la distance d'approche du projectile est importante pour les interactions électroniques avec la surface. Pour comprendre de manière qualitative les effets de la distance d'approche et si le potentiel répulsif n'est pas connu, nous pouvons définir une distance d'approche effective :

$$Z_{eff} = -\ln(E_n) \quad (1.1)$$

en considérant que le potentiel particule-surface est de forme exponentielle, ce qui est le cas des potentiels que nous utilisons habituellement pour modéliser l'interaction particule surface. Nous pouvons interpréter cette distance d'approche effective comme une distance « moyenne » à la surface lors de l'interaction.

Lorsqu'une particule chargée approche d'une surface, les électrons réagissent afin d'écranter le champ électrique. Dans le cas des métaux, les électrons libres s'ajustent afin de créer une charge image opposée à la charge incidente. Dans le cas des isolants, la localisation des charges empêche cet ajustement ; mais la polarisation des atomes de la surface permet un écrantage partiel. Dans les deux cas, la particule chargée incidente ressent une attraction vers la surface due à la charge image. Le potentiel image dans les cas des isolants est défini

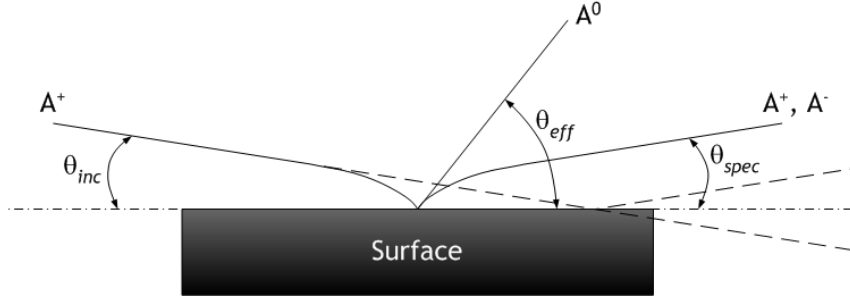


FIG. 1.2: Effet de la charge image sur la trajectoire des particules diffusées.

par [Auth *et al.*, 1995b] :

$$V_{im}(z) = -\frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 1} \cdot \frac{q}{4 \cdot z} \quad (1.2)$$

où  $\varepsilon(\omega)$  est la constante diélectrique du milieu,  $q$  la charge de la particule et  $z$  la distance à la surface. La particule est accélérée vers la surface et l'énergie normale à la surface est augmentée de l'énergie due à la charge image :

$$E_n = E_0 \cdot \sin^2(\theta_{inc}) + E_{im}$$

la trajectoire de la particule est donc modifiée et en raison d'une énergie normale plus importante que celle mesurée à l'infini, les ions s'approchent plus de la surface que les atomes pour un angle d'incidence identique.

À la différence des particules chargées diffusées, les neutres ne sont pas freinés par la charge image en voie de sortie et ils gardent donc mémoire de cet effet en voie d'entrée. Les atomes formés à mi-trajectoire sont alors diffusés avec un angle plus élevé que l'angle de diffusion spéculaire qui est égal à l'angle d'incidence ( $\theta_{spec} = \theta_{inc}$ ). Pour tenir compte de l'effet de la charge image, nous définissons l'angle d'incidence effectif, noté  $\theta_{eff}$ , comme l'angle d'incidence de la particule au-dessus de la surface, l'énergie normale à la surface est alors donnée par :

$$E_n = E_0 \cdot \sin^2(\theta_{eff}) \quad (1.3)$$

La figure 1.2, qui schématise la trajectoire de la particule diffusée lors de l'incidence d'une particule chargée, illustre l'effet de la charge image qui augmente l'angle d'incidence effectif sur la surface.

Dans ce mémoire, nous considérons que l'angle d'incidence effectif est égal à l'angle de diffusion des atomes diffusés. Lorsque nous comparons l'effet de la charge de la particule incidente sur l'interaction, nous nous plaçons toujours à un angle effectif identique pour tenir compte de l'effet de la charge image. Cet angle d'incidence effectif nous permet d'associer une distance d'approche de la surface, définie à l'équation 1.1, et ainsi d'étudier l'interaction en fonction de cette distance. Pour ces raisons dans ce mémoire, nous considérons toujours l'angle d'incidence effectif lors d'étude en fonction de l'angle d'incidence et l'énergie normale est alors définie par l'équation 1.3.

En définissant le plan d'incidence du faisceau par le plan normal à la surface contenant



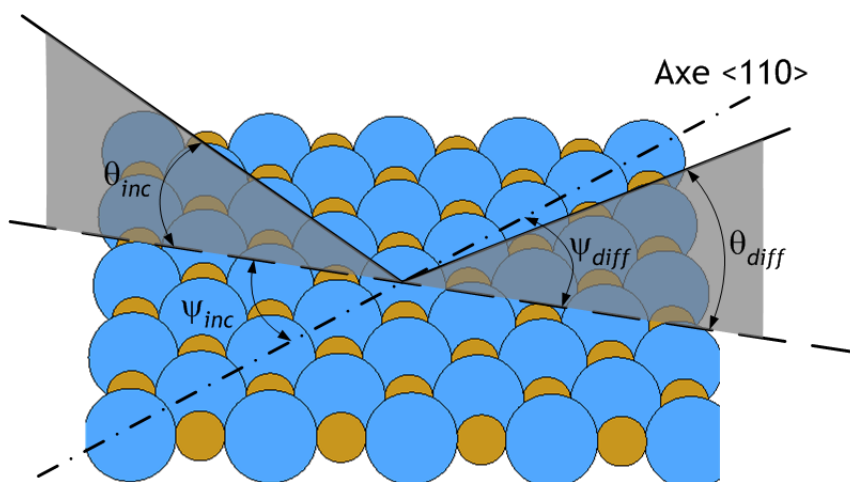


FIG. 1.3: Définition de l'orientation azimutale de la surface par rapport au faisceau incident. Dans ce cas, l'axe cristallographique  $\langle 110 \rangle$  est pris comme référence pour l'orientation azimutale.

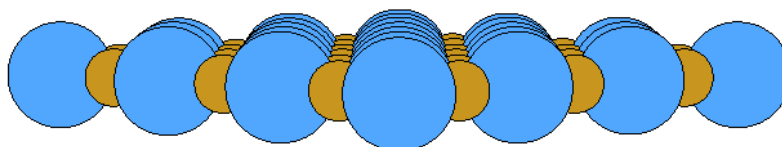


FIG. 1.4: Surface de NaCl(001) orientée suivant l'axe cristallographique  $\langle 110 \rangle$ . Les rangées d'atomes forment des canaux le long desquels les projectiles sont guidés.

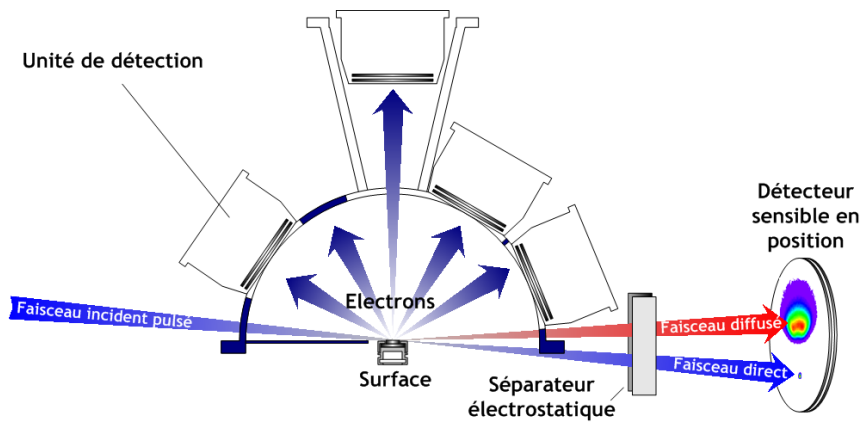


FIG. 1.5: Schéma de principe du dispositif de détection de l'équipe « Ions multichargés » du LCAM pour l'étude de l'interaction particule-surface.

la trajectoire incidente du faisceau, nous pouvons définir un angle azimutal d'incidence du faisceau par rapport à un axe cristallographique de la surface, noté  $\psi_{inc}$ , comme représenté sur la figure 1.3. Nous pouvons alors étudier l'interaction suivant l'orientation azimutale de la surface et en particulier lors de la diffusion des particules le long des « canalisations » formées par les atomes de la surface. En effet, lorsque la surface est orientée suivant un axe cristallographique principal, c'est à dire à faible indice  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$ , les rangées d'atomes de la surface forment des sillons le long desquels la particule est guidée, la figure 1.4 représente la surface de NaCl(001) orientée suivant l'axe  $\langle 110 \rangle$ .

Lors de l'étude des mécanismes d'échange de charges présentée dans la partie I, nous nous plaçons suivant un axe cristallographique à grand indice  $\langle hkl \rangle$  de telle sorte que les atomes de la surface semblent positionnés de façon aléatoire, nous appelons cette orientation « *random* ». Au contraire, pour l'étude de la diffraction des atomes rapides, voir la partie II, nous orientons la surface suivant les axes cristallographiques  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$ .

### 1.1.2 Principe de la mesure

Les processus en jeu lors de l'interaction d'une particule avec une surface sont nombreux et complexes. Afin de pouvoir au mieux comprendre l'interaction, il est nécessaire d'obtenir un maximum d'informations. La méthode expérimentale mise en œuvre par l'équipe « ions multichargés » couple donc la détection en coïncidence de toutes les particules impliquées dans la diffusion avec la mesure de la perte d'énergie du projectile diffusé.

La figure 1.5 schématise la géométrie adoptée lors des expériences en incidence rasante avec les détecteurs disponibles. Sur le détecteur sensible en position, nous mesurons la position et le temps d'arrivée de la particule diffusée. Les 16 unités de détection servent à collecter les électrons émis lors de l'interaction, elles couvrent une grande partie de l'hémisphère au-dessus de la surface donnant à cet ensemble une bonne efficacité de détection.

La figure 1.6 représente les grandeurs physiques que nous obtenons à l'aide de la position et du temps d'arrivée de la particule diffusée. La surface intercepte le faisceau incident mais nous gardons une partie du faisceau comme référence. La position de la particule diffusée

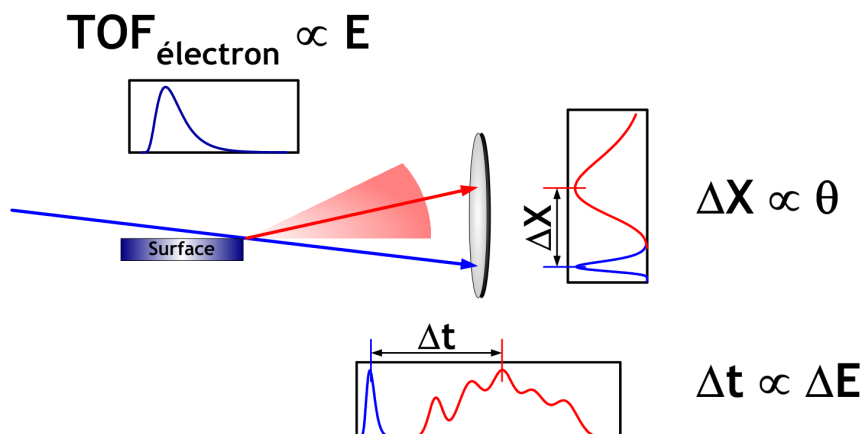


FIG. 1.6: Informations obtenues à l'aide du détecteur sensible en position.

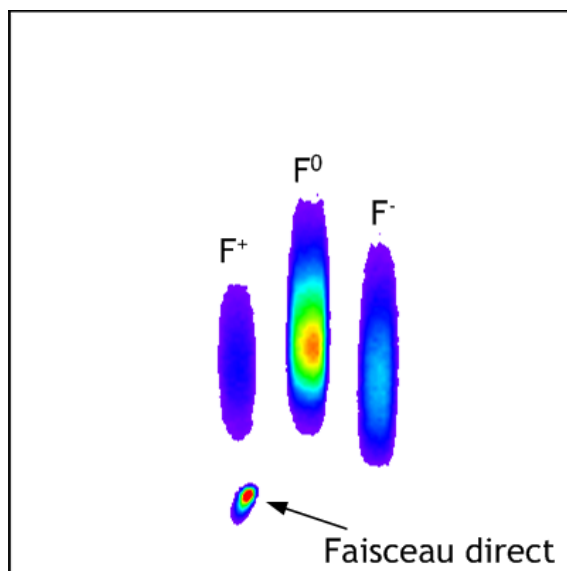


FIG. 1.7: Image du détecteur sensible en position obtenue lors de la diffusion d'ions  $F^+$  avec une surface de  $NaCl(001)$  et après séparation des charges diffusées.

par rapport à la position du faisceau direct donne l'angle de diffusion de la particule  $\theta_{diff}$ . Le temps d'arrivée du faisceau direct, noté  $t_0$ , sur le détecteur donne la référence en perte d'énergie. En connaissant la vitesse de la particule incidente et la distance de la surface au détecteur, nous relierons le temps d'arrivée de la particule diffusée ( $t_{diff}$ ) à la perte d'énergie par la relation suivante :

$$\Delta E = \frac{2 \cdot E_0 \cdot \Delta t}{ToF}$$

avec  $\Delta t = t_{diff} - t_0$ ,  $E_0$  l'énergie de la particule incidente et  $ToF$  le temps de vol de la surface au détecteur sensible en position pour la particule incidente. La résolution en énergie est donnée par la largeur de la pulsation du faisceau incident, typiquement de quelques ns soit quelques eV pour les énergies étudiées dans ce mémoire.

Lors de l'étude des mécanismes d'échange de charge, nous séparons les charges diffusées

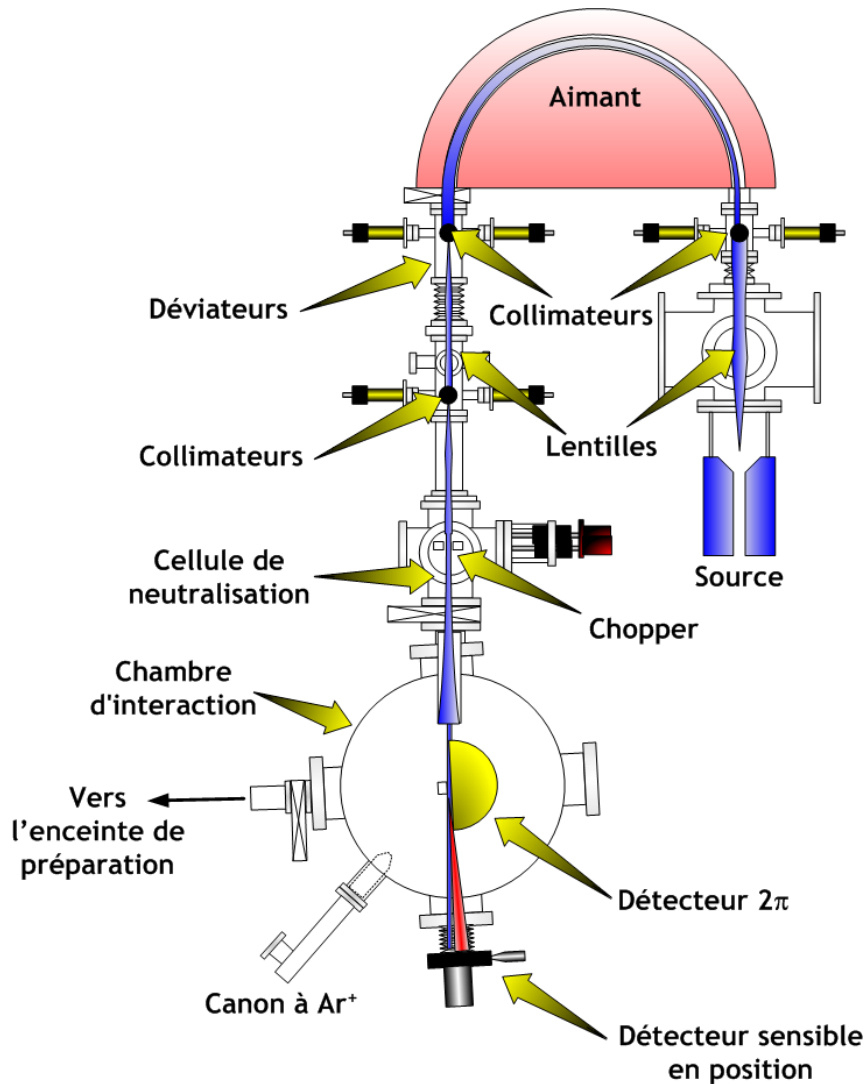


FIG. 1.8: Schéma de la ligne de faisceau et de l'enceinte d'interaction de l'équipe « Ions multichargés » du LCAM.

à l'aide d'un défecteur électrostatique situé entre la surface et le détecteur sensible en position. La figure 1.7 représente une image typique obtenue sur le détecteur sensible en position avec le faisceau direct et les différents états de charge diffusés. En définissant des zones du détecteur dans le programme d'analyse, nous pouvons étudier les spectres de perte d'énergie des différentes espèces issues de l'interaction. De plus grâce à la détection en coïncidence et connaissant le temps de vol des particules diffusées entre la surface et le détecteur, nous pouvons étudier l'interaction en fonction de l'émission secondaire, c'est à dire du nombre et de l'énergie des électrons émis. Par cette technique expérimentale nous pouvons obtenir un maximum d'informations sur l'interaction particule-surface ce qui permet d'étudier les différents processus.

## 1.2 Dispositif expérimental

La figure 1.8 schématise le dispositif, il est composé :

## 1 Méthode expérimentale

- d’une ligne de faisceau permettant la production, la sélection et la mise en forme d’un faisceau de particules ;
- d’une enceinte de diffusion sous ultra-vide ;
- d’une enceinte plus petite aussi sous ultra-vide pour la préparation et le stockage des échantillons.

Les différents éléments du dispositif expérimental ainsi que l’électronique d’acquisition sont décrits dans la suite de cette section.

### 1.2.1 Ligne de faisceau

La ligne de faisceau permet la production, la sélection et la mise en forme du faisceau de particules incidentes. Elle a été conçue afin d’obtenir des faisceaux pulsés d’ions ou d’atomes avec une énergie comprise entre quelques centaines d’eV et quelques keV. Les atomes sont produits par la neutralisation des ions dans une cellule de gaz ( $p_{gaz} \approx 10^{-6}$  mbar). L’ensemble de la ligne de faisceau ainsi que l’enceinte d’interaction sont schématisés sur la figure 1.8.

La ligne est entièrement contrôlée par un programme développé par l’équipe et qui communique avec les éléments de la ligne de faisceau par un ensemble de cartes montées dans un PC. Ainsi les différents moteurs pas-à-pas et les alimentations de tension des éléments de l’optique électrostatique sont contrôlés par ce programme. Il permet aussi de visualiser à l’aide d’oscilloscopes et d’afficheurs les différentes mesures des capteurs (cages de Faraday, gaussmètre etc.).

#### 1.2.1.1 Source d’ions

Le laboratoire a acheté en 1996 une source d’ions multichargés de type ECR (pour *Electron Cyclotron Resonance*, résonance cyclotronique électronique) du modèle Nanogan produit par la société Pantechnik.

Une source ECR est un plasma confiné par un champ magnétique dans lequel les électrons « chauffés » par un champ haute fréquence (HF) ionisent par impacts successifs les ions. Les électrons du plasma sont « chauffés » dans la région où la fréquence HF est égale à leur fréquence de résonance cyclotronique. Ce type de sources permet d’obtenir des faisceaux intenses (jusqu’au  $\mu\text{A}$  pour les plus grandes) d’état de charges intermédiaires (par exemple  $\text{Ar}^{8+}$ ,  $\text{Xe}^{25+}$ ) avec de bonnes qualités optiques. Le confinement magnétique de la décharge est assuré par un champ longitudinal créé par des solénoïdes et par un champ radial créé par un multipôle.

La source ECR Nanogan est un modèle compact qui fonctionne avec une fréquence HF de 10 GHz et le champ magnétique est induit par des aimants permanents. Nous utilisons un générateur de signal<sup>1</sup> pour créer l’onde HF qui est amplifiée par un tube à onde progressive<sup>2</sup> permettant d’avoir une puissance allant jusqu’à 50 watt pour une onde de fréquence 10 GHz. Avec une telle configuration, nous pouvons obtenir des faisceaux d’ions monochargés de quelques centaines de nA et des faisceaux d’ions multichargés  $\text{Xe}^{15+}$ .

---

1. Hewlett-Packard 8683D

2. CPI 6900K

En fonctionnement, la pression dans la source est de quelques  $10^{-6}$  mbar, la consommation en gaz de la source est très faible. Nous obtenons le gaz cible de la décharge à partir de bouteilles ou à partir de l'évaporation de poudres dans un four. Nous disposons de deux réservoirs de gaz, le second pouvant servir à ajouter un gaz support pour optimiser l'ionisation.

Les conditions de source sont réglées par la pression du gaz, la puissance injectée et par une tension qui permet de polariser un disque métallique émettant des électrons secondaires. Cette facilité de réglage de la source, la fiabilité des sources ECR et les aimants permanents utilisés ici rendent cette source d'ions disponible en permanence, un faisceau d'ions pouvant être prêt en quelques dizaines de minutes et avec un temps de faisceau « quasi-infini ».

### 1.2.1.2 Sélection en masse et en charge des ions et mise en forme du faisceau

Les ions créés dans la source sont extraits en appliquant un potentiel électrostatique sur la source. Comme la cible est mise à la masse, ce potentiel fixe l'énergie des ions :

$$E = q \cdot V$$

où  $E$  est l'énergie des ions,  $q$  leur état de charge et  $V$  la tension appliquée à la source. Ils sont ensuite focalisés par un ensemble de lentilles électrostatiques situées entre la source et l'aimant.

La source produit différents états de charge et contient plusieurs polluants (protons,  $\text{H}_2^+$  etc.) qui proviennent du gaz résiduel de l'enceinte et de la désorption des parois induite par le plasma. Pour sélectionner une seule espèce ionique, nous utilisons un aimant à  $180^\circ$ . La sélection se fait suivant le rapport masse sur charge ( $\frac{m}{q}$ ) et suivant la contrainte :

$$\rho = \frac{\sqrt{2V}}{B} \cdot \sqrt{\frac{m}{q}}$$

où  $\rho$  est le rayon de courbure de l'aimant,  $B$  le champ magnétique et  $V$  la tension d'extraction des ions. Afin de faciliter le transport des faisceaux de basse énergie ( $E_0 \leq 500$  eV), une tension peut être appliquée sur l'aimant de sélection qui peut être flottant par rapport à la ligne de faisceau. De la même manière nous pouvons transporter des faisceaux lourds ( $\text{Xe}^+$ ) ou énergétiques (ions fortement multichargés à plusieurs keV par charge) en réduisant leur énergie dans l'aimant.

Le faisceau est mis en forme par des groupes de fentes verticales et horizontales situées en entrée et en sortie de l'aimant. En ajustant la taille de ces fentes, nous pouvons régler la résolution de la sélection. Au niveau des fentes, nous disposons aussi de cages de Faraday qui permettent d'avoir une mesure du courant du faisceau. Chacune des fentes est en fait composée de deux plaques indépendantes commandées par des moteurs pas-à-pas.

En raison de l'échauffement de l'aimant et de l'instabilité de l'alimentation, nous observons une dérive du champ magnétique de sélection. Pendant mon stage de DEA, un système de stabilisation du faisceau a été mis au point afin de compenser ces dérives temporelles

## 1 Méthode expérimentale

du champ magnétique de l'aimant de sélection. Ce système repose sur l'asservissement de la tension de contrôle de l'alimentation en courant de l'aimant sur la position du faisceau en sortie de l'aimant. Nous mesurons le courant sur les deux plaques verticales de la fente en sortie de l'aimant et en calculant le rapport des intensités mesurées ( $X = \frac{I_g}{I_g + I_d}$ ) nous déterminons le sens de la dérive de la position horizontale du faisceau. L'asservissement est effectué par le programme de conduite de la ligne de faisceau qui suit l'évolution de  $X$  et corrige la tension appliquée à l'alimentation en courant de l'aimant via un convertisseur numérique-analogique. Afin d'obtenir une grande stabilité sur les espèces ioniques avec un faible rapport  $\frac{m}{q}$  comme le proton, une bonne résolution est nécessaire et nous utilisons un convertisseur 20 bit<sup>3</sup> qui offre une résolution de  $10^{-6}$ . L'utilisateur peut choisir différents types d'asservissement : incréments de valeur, valeur utilisateur de la relation tension-champ magnétique ou apprentissage de cette valeur. Cette interface informatique permet aussi un réglage aisé de la valeur initiale du champ magnétique suivant le courant mesuré sur la cage de Faraday située en sortie de l'aimant. Nous avons aussi la possibilité de réaliser un spectre de masse des espèces produites dans le source d'ions.

Après avoir sélectionné une espèce ionique, le faisceau est conduit jusqu'au système de découpage par un ensemble de lentilles électrostatiques et de déviateurs.

### 1.2.1.3 Système de découpage

Afin de réaliser la spectroscopie de perte d'énergie des particules diffusées par la surface, il faut disposer d'un faisceau pulsé. Cette structure temporelle est obtenue en balayant rapidement le faisceau d'ions devant un petit orifice. Une bonne résolution énergétique requiert un faisceau bien défini (définition spatiale et énergétique) et peu divergent au moment du hachage et elle est définie par :

$$dt = \frac{\varnothing_f + \varnothing_d}{v_b}$$

avec  $v_b$  la vitesse de balayage et  $\varnothing_f$  le diamètre du faisceau et  $\varnothing_d$  le diamètre du diaphragme.

Le système de hachage (*chopper* en anglais) est composé d'une fente d'entrée qui détermine la taille du faisceau et de deux plaques sur lesquelles est appliquée la tension de balayage. L'orifice est le diaphragme d'entrée de l'enceinte principale d'un diamètre de environ  $80 \mu\text{m}$ . Le champ électrique entre les deux plaques définit la vitesse de balayage et donc la résolution de la pulsation. Nous réglons le champ par la distance entre les plaques et la tension appliquée. Les différents éléments du système sont contrôlés par des moteurs pas-à-pas permettant un réglage fin de la taille de la fente et de la distance entre les plaques du *chopper*. Cette précision permet de placer les plaques très près et d'utiliser ainsi une faible tension (quelques volts) pour créer le champ de balayage<sup>4</sup>.

À une fréquence de pulsation de quelques MHz, le taux de comptage est de quelques milliers par seconde, la probabilité de trouver un ion dans un paquet est alors de  $10^{-3}$ . Il est donc peu probable d'avoir plusieurs ions par pulsation.

---

3. Burr Brown DAC-1220

4. Générateur de signal Hewlett-Packard 8116A

### 1.2.1.4 Production d'atomes rapides pulsés

Une fois le faisceau d'ions pulsé, nous pouvons le neutraliser par échange de charge avec un gaz. La cellule de neutralisation est située après le système de hachage du faisceau et avant l'injection dans l'enceinte d'interaction. Les ions non neutralisés sont déviés par un champ électrique appliqué avant l'entrée dans l'enceinte ultra-vide. Par cette méthode de neutralisation, nous pouvons obtenir des faisceaux d'atomes d'énergie élevée (plusieurs centaines d'eV) et pulsés.

La neutralisation entraîne une divergence angulaire du faisceau incident et donc d'une perte de la résolution énergétique de la pulsation même si la géométrie de la cellule permet d'utiliser uniquement les atomes créés lors de collisions avec un petit angle de diffusion. Pour certaines espèces, la section efficace différentielle peut donc être problématique et le choix du gaz de neutralisation devient important pour obtenir un taux de comptage relativement élevé.

## 1.2.2 Enceinte d'interaction et détecteurs

### 1.2.2.1 Enceinte d'interaction

L'interaction particule-surface a lieu dans une enceinte sous pression ultra-vide (quelques  $10^{-10}$  mbar), cette faible pression est nécessaire pour assurer le contrôle de l'état de la surface, en particulier lors de l'étude de surfaces métalliques.

Au centre de l'enceinte, nous disposons de deux porte-cibles montés sur un manipulateur trois axes et nous pouvons aussi régler l'angle d'incidence ( $\theta_{inc}$ ) du faisceau sur la surface ainsi que son orientation azimutale ( $\psi_{inc}$ ). La surface est montée sur un porte-échantillon<sup>5</sup> qui se place sur les porte-cibles en forme de doigt. La surface est fixée sur le porte-échantillon par des pattes en molybdène qui la pincent.

À l'intérieur du porte-cible se trouve un filament en tungstène pour chauffer la surface par rayonnement. La température est mesurée par un thermocouple<sup>6</sup> situé aussi à l'intérieur du doigt, le plus près possible du porte-échantillon. Le chauffage de la surface permet de la préparer en désorbant les polluants et en permettant de réorganiser la structure cristalline par agitation thermique (recuit). De plus en raison de la nature isolante des surfaces étudiées dans ce mémoire, le chauffage est nécessaire pour éviter le chargement de la surface. Pendant les mesures, la surface est maintenue à une température de l'ordre de 300 °C, les charges créées lors de l'interaction sont alors transportées par conduction ionique vers le porte-échantillon.

Dans cette enceinte, nous disposons de deux détecteurs qui nous permettent d'étudier l'interaction particule-surface :

- un détecteur sensible en position (DSP) permet la détection résolue en temps et en position du faisceau diffusé et fournit l'imagerie de ce faisceau ;
- un détecteur d'émission secondaire appelé détecteur  $2\pi$  conçu au laboratoire et dessiné pour collecter avec une grande efficacité les particules émises par la surface.

5. en alliage CuNi amagnétique AP04

6. thermocouple de type C (tungstène 5% rhénium - tungstène 26% rhénium)



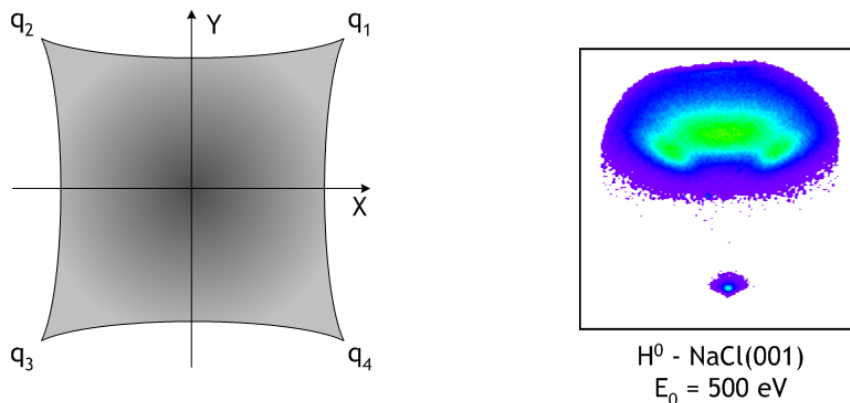


FIG. 1.9: Schéma d'une anode résistive et image obtenue lors de la diffusion d'atomes H<sup>0</sup> sur une surface de NaCl(001).

### 1.2.2.2 Détecteurs

Les détecteurs utilisés dans le dispositif sont constitués de galettes de micro-canaux, ces dispositifs permettent la détection de tous les types de particules impliquées dans l'interaction, y compris les atomes de quelques centaines d'eV d'énergie. En collectant les charges produites par les galettes sur une simple plaque conductrice, nous disposons alors d'un détecteur « compteur ». Pour disposer d'un « imageur », il faut utiliser un dispositif de collecte des charges sensible en position (anode à fil, anode résistive etc.).

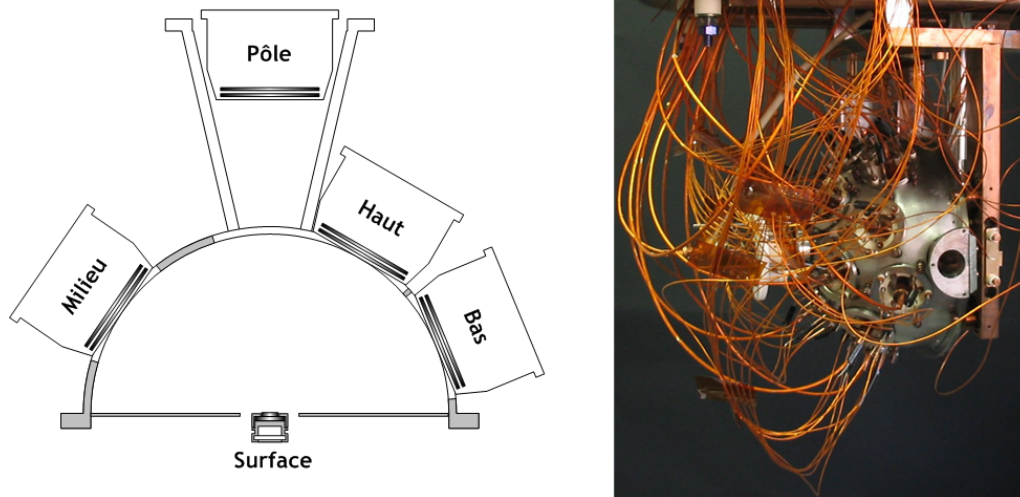
#### Détecteur sensible en position (DSP) pour l'analyse du faisceau diffusé

Le laboratoire des collisions atomiques et moléculaires détient une bonne expérience dans le domaine de la détection résolue en temps et en position. Lors de ces études en phase gazeuse, l'équipe « ion multichargés » utilisait un détecteur sensible en position ; elle a donc profité de ces compétences pour se doter d'un détecteur « imageur » pour l'étude des interactions particule-surface. Ce détecteur sensible en position permet de réaliser l'imagerie du faisceau diffusé par la surface et il fournit aussi le signal temps nécessaire à la mise en coïncidence des particules secondaires et du projectile diffusé (voir la section 1.2.4).

Pour déterminer la position d'une particule sur le DSP, l'avalanche électronique est collectée par quatre plots métalliques situés aux coins d'une anode résistive placée derrière les galettes de micro-canaux. Cette anode est dessinée pour permettre une migration sans distorsion des électrons produits par l'avalanche. En calculant les rapports des charges collectées, nous disposons des coordonnées du point d'impact de la particule sur le détecteur<sup>7</sup> et nous obtenons ainsi le profil du faisceau diffusé par la surface. La figure 1.9 représente un schéma d'une anode résistive ainsi qu'une image obtenue sur le détecteur sensible en position.

Le diamètre relativement petit du détecteur (40 mm) et sa distance par rapport à

7.  $\left( X = \frac{q_1+q_2}{q_1+q_2+q_3+q_4}; Y = \frac{q_2+q_3}{q_1+q_2+q_3+q_4} \right)$

FIG. 1.10: Schéma et photographie du détecteur  $2\pi$ 

la surface<sup>8</sup> entraîne une ouverture angulaire étroite. Cependant, pour l'étude des angles d'incidence élevés, nous pouvons déplacer le DSP qui est monté sur un manipulateur trois axes.

Dans le cadre des études des processus d'échange de charge, la détection des différents états de charge produits lors de la diffusion est nécessaire. Pour cela nous appliquons un champ électrostatique sur deux plaques situées entre la surface et le détecteur. Comme la projection du profil de diffusion des particules sur le détecteur est grande, une fente située devant les plaques déflectrices permet de sélectionner uniquement une partie du profil et de garder sur le même détecteur les différents états de charge diffusés, typiquement  $A^+$ ,  $A^0$  et  $A^-$  (voir la figure 1.7).

### Détecteur hémisphérique $2\pi$ pour l'analyse des particules secondaires

Ce détecteur original a été conçu afin de permettre une grande efficacité dans la collecte des particules secondaires émises par la surface lors de la diffusion d'ions multichargés [Morosov *et al.*, 1996]. Pour collecter « toutes » les particules, le détecteur est une demi-sphère couvrant l'espace au-dessus de la surface placée en son centre. Le détecteur  $2\pi$  est un assemblage de 16 sous-détecteurs « compteurs » à galettes de micro-canaux, quinze sont disposés en trois rangées sur une sphère de rayon 60 mm, le seizième est placé au sommet à une distance de 105 mm permettant ainsi de calibrer le spectre de temps de vol. La figure 1.10 schématise le détecteur  $2\pi$ .

Le signal de sortie de chacune des 16 unités de détection est découplé par des capacités sous ultra-vide. Il permet de déterminer le temps d'arrivée des particules secondaires qui est comparé au temps de vol de la particule diffusée afin d'établir la coïncidence.

8. Initialement de 25 cm, la distance a été augmentée à 55 cm lors de l'étude de la diffraction pour améliorer la résolution angulaire et la séparation énergétique.

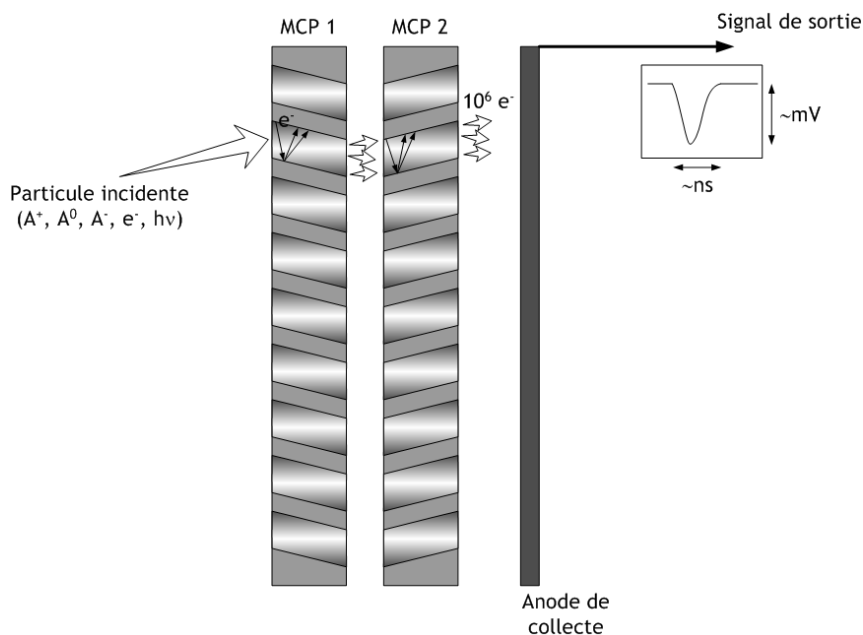


FIG. 1.11: Schéma de principe d'un montage en chevron de deux galettes de micro-canaux.

La disposition sur trois rangées<sup>9</sup> nous permet une mesure sommaire de la distribution angulaire de l'émission secondaire [Villette *et al.*, 2000]. Il est aussi possible grâce au temps de vol de mesurer l'énergie des électrons secondaires [Villette *et al.*, 2000] et de réaliser une spectroscopie en masse des particules chargées pulvérisées (étude de la désorption induite par des ions multichargés sur des films de molécules [Villette *et al.*, 1999] ou une surface de LiF(001) [Morosov *et al.*, 1996]).

Comme les particules secondaires sont émises avec une énergie faible de l'ordre de l'eV, la face avant des détecteurs est polarisée pour les accélérer et permettre ainsi une meilleure efficacité de détection comme nous le verrons au paragraphe suivant. Une grille hémisphérique placée devant les détecteurs est mise à la masse afin de créer une zone sans champ électrique au-dessus de la surface pour ne pas modifier la trajectoire des particules diffusées et émises par la surface.

### Principe des galettes de micro-canaux et efficacité de détection

Les galettes de micro-canaux (*MicroChannel Plates*) sont un assemblage de millions de fins capillaires d'un diamètre de quelques dizaines de  $\mu m$  et longs d'environ 1 mm. Le diamètre des galettes est de plusieurs dizaines de mm, 30 mm et 40 mm pour les détecteurs présentés ici.

Les micro-canaux sont des capillaires de silice spécialement traités pour augmenter l'émission secondaire, une avalanche d'électrons étant produite dans le canal à la manière des photomultiplicateurs à dynodes. L'impact sur la face avant de la galette d'une particule permet d'arracher un électron qui va produire le long du canal l'avalanche électronique. Une fois accélérés les électrons arrachent à leur tour d'autres électrons par impact sur la

9. BAS à  $22,5^\circ$  par rapport à l'équateur, MILIEU à  $34,5^\circ$  et HAUT à  $60^\circ$

paroi, le faible diamètre des capillaires favorise les collisions sur les parois. Les capillaires sont inclinés d'environ  $10^\circ$  pour éviter que la particule incidente traverse la galette sans toucher les parois. Les faces des galettes sont recouvertes d'un film conducteur permettant de polariser une cathode productrice du premier électron et une anode. L'accélération entre les deux faces, due à une tension typique de 1000 V, permet d'obtenir un gain allant jusqu'à  $10^4$ . Pour améliorer le gain, une seconde galette est associée, elle est disposée en chevron c'est à dire avec une inclinaison des canaux différente de celle de la première galette pour éviter la remontée des ions secondaires. Dans cette configuration, l'avalanche produite par la seconde galette est optimisée pour obtenir un gain total de  $10^6$  à  $10^7$ . Nous obtenons ainsi une impulsion de quelques mV en sortie des galettes de micro-canaux. Un montage en chevron est schématisé à la figure 1.11.

Par construction, la surface couverte par les capillaires est limitée entre 60 % et 70 % ; ceci définit l'efficacité géométrique de détection des galettes de micro-canaux. En effet pour qu'une particule soit détectée il faut qu'elle produise une avalanche dans un canal, il existe donc une zone aveugle entre les différents canaux. L'impact d'une particule va créer un électron qui ne sera pas à l'origine d'une avalanche intra-canal. Toutefois, cette zone aveugle peut être réduite en appliquant un champ électrique normal à la surface de la galette qui permet de récupérer vers les capillaires les électrons produits dans la zone inter-canaux, l'efficacité de détection géométrique est alors proche de 90 %. Ce gain se fait au détriment de la précision sur la position de déclenchement de l'avalanche et cette méthode est donc réservée aux détecteurs « compteurs ».

En plus de l'efficacité liée à la géométrie de la galette, il faut considérer la probabilité de création de l'électron initial, l'efficacité de détection est principalement liée à ce facteur. Cette probabilité d'émission secondaire est déterminée par deux facteurs :

- la nature de la particule incidente sur la galette (électron, atome, ion) ;
- l'énergie de cette particule.

Différentes études ont permis de mettre en évidence la dépendance de l'efficacité absolue de détection des galettes de micro-canaux en fonction de ces paramètres.

Si nous considérons la détection des électrons, Müller et co-auteurs ont mesuré l'efficacité absolue de détection des électrons en fonction de l'énergie [Müller *et al.*, 1986]. Leurs mesures varient de façon comparable à l'efficacité relative mesurée par Goruganthu et Wilson [Goruganthu et Wilson, 1984] et représentée par la figure 1.12. L'efficacité de détection est maximale pour une énergie comprise entre 200 eV et 300 eV puis diminue avec l'énergie des électrons. Dans le cas de l'interaction d'ions monochargés avec une surface étudiée dans ce mémoire, l'énergie des électrons émis est de quelques eV et pour améliorer l'efficacité de détection du détecteur  $2\pi$  nous accélérons donc les électrons en appliquant un potentiel électrostatique de 300 V sur la phase avant des galettes.

Pour les ions ou les atomes qui nous intéressent, la variation en vitesse montre un comportement contraire, l'efficacité de détection augmentant avec la vitesse de la particule (voir la figure 1.13). Cette efficacité est alors plutôt fonction de la nature de la particule incidente comme le montrent les travaux sur la mesure de l'efficacité absolue de détection en fonction de la charge et de l'énergie réalisés par Stephen et Peko [Stephen et Peko,

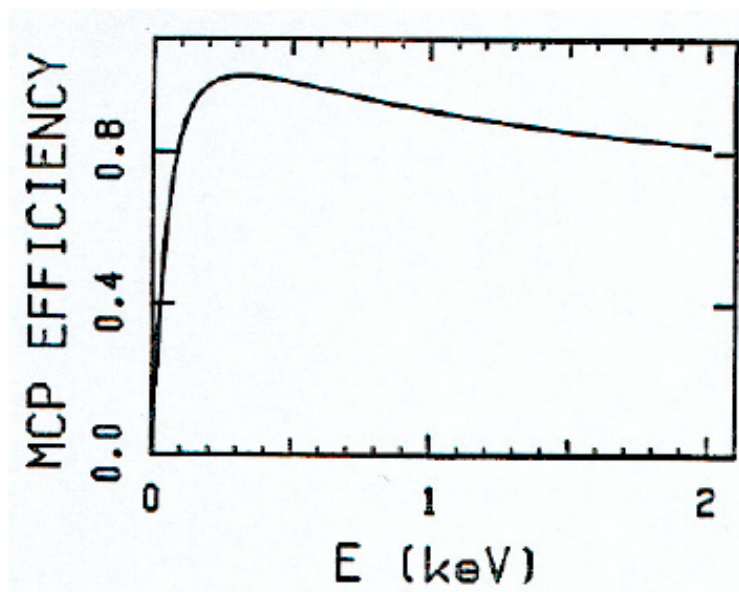


FIG. 1.12: Efficacité relative de détection des électrons en fonction de l'énergie d'après Goruganthu et Wilson [Goruganthu et Wilson, 1984].

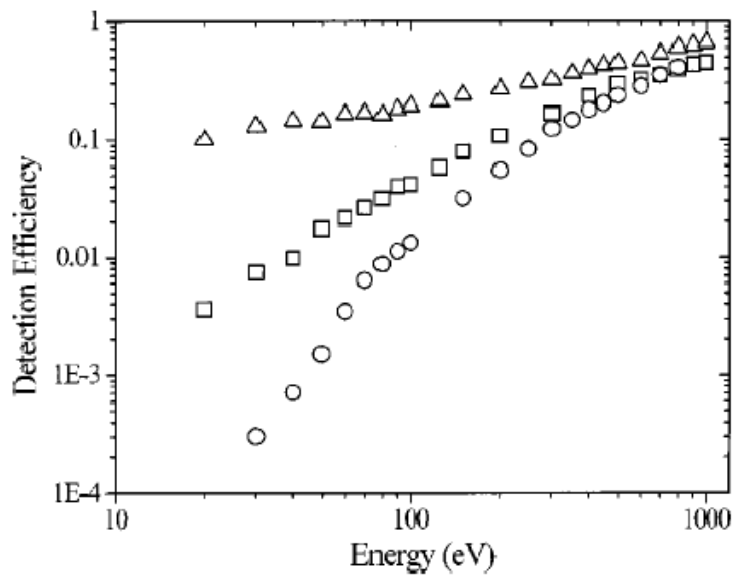


FIG. 1.13: Efficacité de détection suivant la charge et l'énergie de l'oxygène : O<sup>-</sup> (triangles), O<sup>0</sup> (carrés) et O<sup>+</sup> (ronds), d'après Stephen et Peko [Stephen et Peko, 2000].

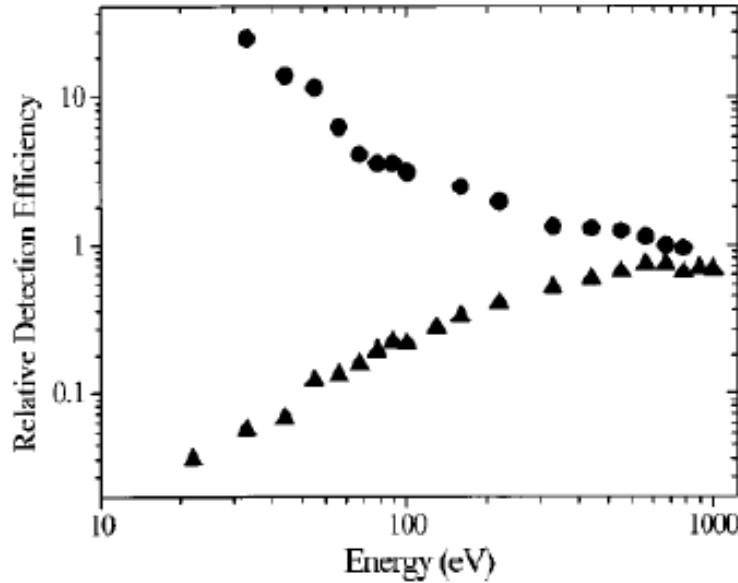


FIG. 1.14: Efficacité relative de détection des espèces ioniques d'oxygène par rapport à l'atome en fonction de l'énergie :  $\frac{D_0}{D^-}$  (triangles),  $\frac{D_0}{D^+}$  (ronds), d'après Stephen et Peko [Stephen et Peko, 2000].

2000, Peko et Stephen, 2000]. Les mesures avec différentes espèces atomiques d'oxygène [Stephen et Peko, 2000] indiquent que la probabilité de détection décroît lorsque nous passons des ions négatifs aux atomes puis aux ions positifs monochargés. La figure 1.14 montre la variation des rapports d'efficacité des espèces atomiques d'oxygène. Lorsque nous étudions les fractions de charges diffusées, il est donc important de corriger nos mesures par l'efficacité relative de détection, en particulier lors de l'étude de la double-capture électronique dans le système  $O^+-NaCl$  présentée à la section 3.3.2.

De manière générale, pour une espèce atomique donnée (masse, charge) l'efficacité de détection augmente avec l'énergie pour tendre vers 1 pour les énergies de plusieurs keV comme montré à la figure 1.13 [Gao *et al.*, 1984, Stephen et Peko, 2000, Peko et Stephen, 2000]. Pour la gamme d'énergie des faisceaux utilisés durant les expériences décrites dans ce mémoire (quelques centaines d'eV), l'efficacité de détection des particules diffusées est au pire de 0,01. Les galettes de micro-canaux offrent donc un moyen efficace et facile à mettre en œuvre pour la détection de particules chargées aussi bien que de neutres.

### 1.2.3 Enceintes de préparation et d'introduction

Une enceinte dédiée à la préparation des échantillons a été ajoutée au dispositif expérimental fin 2001. Cette enceinte sous pression ultra-vide (quelques  $10^{-9}$  mbar) permet de préparer des surfaces sans dégrader le vide résiduel de l'enceinte d'interaction. Elle permet aussi de garder sous ultra-vide un grand nombre de surfaces et de préparer les échantillons tout en menant des expériences dans l'enceinte principale. Une autre enceinte de plus petit volume permet l'introduction de nouvelles surfaces sans être obligé de couper le pompage

## 1 Méthode expérimentale

dans les enceintes sous pression ultra-vide, elle permet aussi d'entreposer des échantillons sous une pression de quelques  $10^{-8}$  mbar.

Les transferts entre les différentes enceintes se font à l'aide de translateurs linéaires magnétiques munis d'une fourche permettant de retirer et placer les porte-échantillons aux différents emplacements d'étude, de préparation ou de stockage.

L'enceinte de préparation dispose d'un carrousel comportant 6 porte-cibles sur lesquels sont stockées les surfaces préparées ou en cours de préparation. Pour préparer les surfaces, nous disposons d'un autre porte-cible qui permet le décapage en incidence rasante. Un canon à ions commercial<sup>10</sup> permet de produire un faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$  d'énergie allant de 1 à 5 keV avec un courant de quelques  $\mu\text{A}$ . Ces ions envoyés en incidence rasante ont une masse relativement importante qui permet de décaper de manière « mécanique » la surface. De plus, la faible réactivité de ces ions empêche une contamination de la surface.

En vue d'un projet d'étude de couches minces d'oxydes, nous avons fait l'acquisition du matériel nécessaire à l'évaporation et à la caractérisation de films. Ceci a aussi demandé de modifier l'enceinte de préparation afin de pouvoir réaliser la croissance; un porte-échantillon chauffant permettant d'atteindre des températures de l'ordre du millier de °C a été réalisé. Un évaporateur par impact électronique<sup>11</sup> permet l'évaporation de poudre dans un creuset ou directement d'une tige, cette évaporation peut être réalisée sous une atmosphère de gaz afin de faire croître les films (par exemple, sous oxygène pour des couches minces de MgO sur un substrat de Mo). Pour caractériser les films déposés, nous disposons d'une micro-balance à quartz<sup>12</sup> qui mesure l'épaisseur des couches grâce à la variation de la fréquence d'oscillation du cristal de quartz.

### 1.2.4 Électronique d'acquisition

L'électronique nous permet d'acquérir les temps d'arrivée des particules pour permettre l'étude en coïncidence des processus. Les signaux temps obtenus sur les différents détecteurs à MCP ainsi que les quatre charges mesurées sur le détecteur sensible en position sont codés puis envoyés sur un bus CAMAC. Ces signaux sont ensuite transférés vers un PC embarqué sur une carte VME. Un programme développé par Philippe Roncin permet l'acquisition des différents signaux. Ce même programme sert aussi à l'analyse des données après les expériences mais aussi « en ligne » lors de l'acquisition. Il nous permet en définissant des filtres d'analyser les données et d'étudier, par exemple, les résultats suivant les états de charge, le nombre d'électrons émis en coïncidence etc.

Un signal temps de référence est nécessaire pour la détection en coïncidence de plusieurs événements. Pour l'électronique d'acquisition, ce signal référence est le signal temps du détecteur sensible en position du faisceau diffusé, obtenu par le signal de « drain » créé lors de l'avalanche électronique aux bornes de la seconde galette du DSP. Ce signal est inversé et amplifié par un pré-amplificateur<sup>13</sup>, puis est validé par un discriminateur<sup>14</sup> qui

---

10. Vacuum Generator EX05

11. Oxford Scientific OS-Vap

12. Sigma Instruments

13. Becker & Hickl GmbH ACA-2-37-I

14. Service d'électronique de l'IPN-O DGM0

compare le signal à une tension seuil. Ce discriminateur fournit un signal logique qui ouvre une porte temporelle pendant laquelle le convertisseur temps-numérique<sup>15</sup> va acquérir les signaux temps délivrés par les unités de détection du détecteur  $2\pi$  et les signaux positions du DSP puis les transférer sur le bus CAMAC. Il fournit aussi une copie du signal temps qui retardé de  $2\ \mu\text{s}$  à  $50\ \mu\text{s}$  sera le « *common stop* » de l'électronique, c'est-à-dire qu'il signifie la fin de « l'évènement ».

Les temps d'arrivée des particules secondaires sur chacune des 16 unités de détection du détecteur  $2\pi$  sont déterminés par des discriminateurs<sup>16</sup>. Un bus ECL envoie ces signaux au convertisseur temps-numérique. Les évènements du détecteur  $2\pi$  sont aussi comptés de manière « brute », c'est à dire sans la validation du signal temps de référence, par un compteur<sup>17</sup> installé sur le bus VME, nous pouvons ainsi obtenir le niveau de bruit avant coïncidence et évaluer l'efficacité de l'ensemble de détection par le « temps mort ».

Les quatre charges servant à l'imagerie sont amplifiées<sup>18</sup> puis retardées par rapport au signal temps de référence et codées sur le bus CAMAC par un convertisseur charge-numérique<sup>19</sup>.

Grâce à l'utilisation de discriminateurs et de codeurs de temps multivoies, l'ensemble de l'électronique des 17 unités de détection reste compact.

---

15. LeCroy TDC 3377

16. LeCroy 2735

17. CAEN V560E

18. LeCroy 2724

19. Phillips QDC 7167



## *1 Méthode expérimentale*

**Première partie**

**Étude des processus d'échange de  
charge**



# Introduction

Cette partie de la thèse se place dans la continuité des travaux effectués pendant les thèses de Jérôme Villette [Villette, 2000] et de Anouchah Momeni [Momeni, 2003]. Jérôme Villette s'était particulièrement intéressé aux processus élastiques du point de vue électronique et à l'origine de l'émission électronique d'une surface isolante, Anouchah Momeni a étudié les processus multi-électroniques. Ces travaux ont été effectués avec une surface de fluorure de lithium LiF(001) qui se présente du point de vue de la structure électronique comme le prototype de l'isolant, l'énergie de liaison des électrons de la bande de valence est la plus élevée ( $E_{bv} = 13$  eV), elle possède une très large bande interdite ( $E_g = 14$  eV) et la bande de conduction se situe au-dessus du niveau du vide [Lapiano-Smith *et al.*, 1991].

Le travail présenté ici est une étude systématique des processus électroniques ayant lieu lors de l'interaction d'ions positifs monochargés avec une autre surface isolante, la surface de chlorure de sodium NaCl(001). Il a permis de généraliser les processus mis en évidence par l'équipe pendant la période 1998–2002 en étudiant les mécanismes de neutralisation des ions monochargés en fonction de l'énergie potentielle disponible dans le système. En étudiant la neutralisation de différents ions dont le potentiel d'ionisation du niveau fondamental du neutre ( $IP$ ) est supérieur ou égal à l'énergie de la bande de valence ( $E_{bv}$ ), nous avons pu mettre en évidence les zones dans lesquels les processus déjà connus sur les métaux sont à l'œuvre. Cette étude a aussi permis de montrer l'importance de la double-capture électronique comme mécanisme de neutralisation aussi bien pour les espèces disposant d'ions négatifs stables comme l'oxygène dans notre cas mais aussi pour celles ne disposant pas d'anions stables comme les gaz rares (Ar, Kr) et l'azote.

Après un rappel des différents mécanismes particuliers mis en évidence sur les surfaces isolantes au chapitre 2, nous présenterons les résultats obtenus avec une surface de NaCl(001). Nous nous efforcerons d'identifier les mécanismes à l'œuvre en fonction de l'énergie potentielle au chapitre 3 et nous présenterons nos résultats sur la formation transitoire de l'ion doublement négatif d'oxygène  $O^{2-}$  au-dessus de la surface de NaCl(001) dans le chapitre 4.



## 2 Mécanismes d'échange de charge au-dessus des surfaces isolantes

L'étude des processus d'échange de charge au-dessus des surfaces isolantes est récente ; les premiers travaux réalisés par Souda et collaborateurs [Souda *et al.*, 1988] ou par Guseva et collaborateurs [Guseva *et al.*, 1991] datent de la fin des années 1980. Les processus invoqués sont les mêmes que ceux observés au-dessus des surfaces métalliques : le transfert électronique quasi-résonnant et la neutralisation de type Auger (voir schéma à la figure 2.1). Ces mécanismes d'échange de charge sont bien connus et compris depuis les travaux de Hagstrum sur les surfaces métalliques pendant les années 1950 [Hagstrum, 1953, Hagstrum, 1954].

Toutefois, les premières expériences avec les surfaces isolantes ont mis en évidence des comportements étonnants. Alors que l'énergie de liaison des électrons dans les isolants est supérieure au travail de sortie des métaux, il a été observé dans le faisceau diffusé une fraction d'ions négatifs supérieure à celle mesurée lors de la diffusion sur les métaux [Souda *et al.*, 1995, Auth *et al.*, 1995a] et l'émission électronique mesurée pour des surfaces de verre ou d'halogénures d'alcalins est plus importante que celle mesurée avec des surfaces métalliques [Batanov, 1960, König *et al.*, 1975, Vana *et al.*, 1995].

Ce chapitre présente les différents mécanismes d'échange de charge étudiés lors de l'interaction d'atomes ou d'ions positifs avec des surfaces isolantes.

### 2.1 Formation de l'ion négatif

La formation d'ions négatifs au-dessus d'une surface présente un intérêt important pour créer des faisceaux d'ions négatifs afin d'alimenter les tokamaks en deutérium et a été beaucoup étudiée (pour une revue voir [Los et Geerlings, 1990, Winter, 2002]). Pour un ion négatif au-dessus d'une surface métallique, l'affinité électronique de l'ion en phase gazeuse, comprise entre 3,6 eV pour le Cl<sup>-</sup> et quelques dixièmes d'eV, est inférieure ou égale au niveau de Fermi, typiquement 5 eV par rapport au niveau du vide pour un métal. La formation de l'ion négatif est expliquée par un transfert quasi-résonnant d'un électron de la bande de conduction vers le niveau d'affinité électronique. Ce transfert est possible grâce à l'abaissement, par l'effet de la charge image, de l'énergie du niveau d'affinité. La figure 2.2 montre cet abaissement dans le cas du fluor. De cette manière, au-dessus de la surface, la fraction d'ions négatifs peut être égale à 1. Mais lorsque l'ion négatif s'éloigne de la surface, l'effet de la charge image diminue et le niveau d'affinité électronique croise les états libres de la bande de conduction du métal. L'électron peut alors se détacher vers la surface et les fractions diffusées d'ions négatifs observées sur les métaux sont au

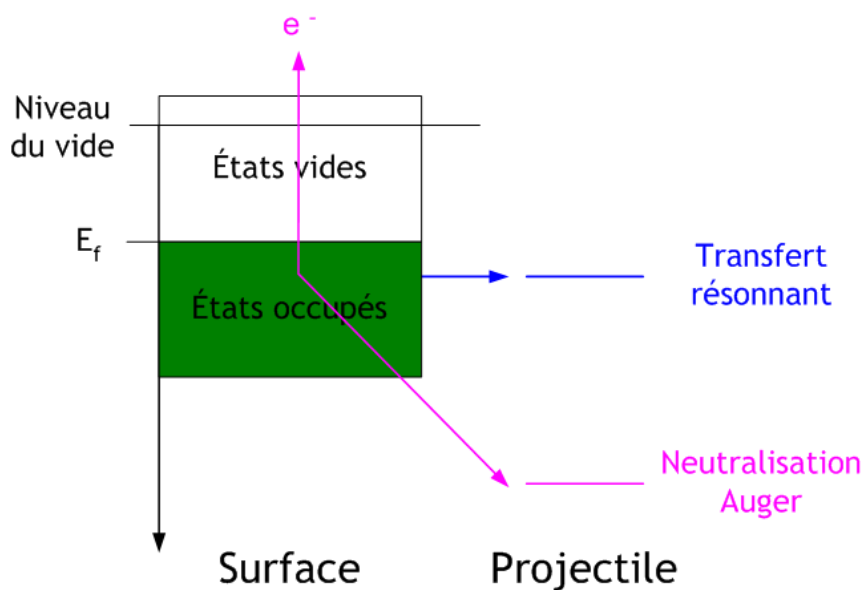


FIG. 2.1: Schéma énergétique du transfert électronique résonnant et de la neutralisation Auger au-dessus d'une surface métallique.

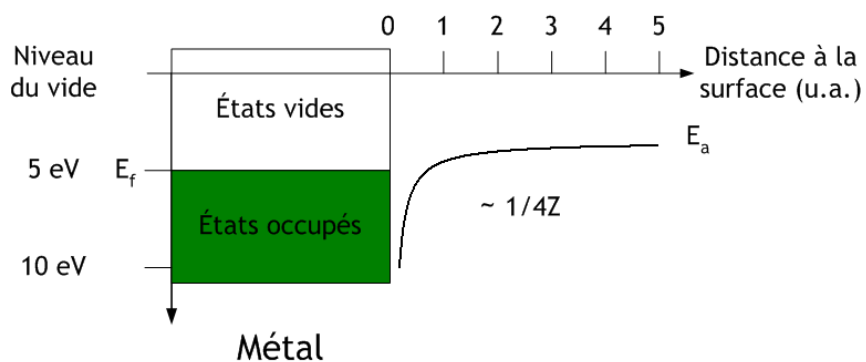


FIG. 2.2: Abaissement du niveau d'affinité électronique du fluor dû à la charge image en face d'une surface métallique.

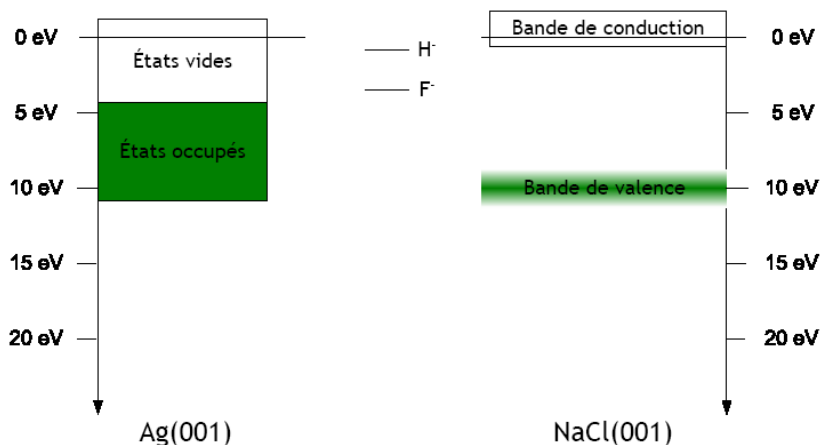


FIG. 2.3: Représentation schématique de la structure électronique d'une surface métallique d'argent Ag(001) et d'une surface isolante de chlorure de sodium NaCl(001). Le niveau d'affinité électronique de l'ion H<sup>-</sup> et de l'ion F<sup>-</sup> sont aussi représentés. Les énergies sont relatives au niveau du vide.

mieux de quelques centièmes, ce qui est particulièrement faible si nous considérons la forte probabilité de formation de l'ion négatif au niveau de la surface. Lors de l'adsorption d'alcalins sur les surfaces, les études ont montré des fractions diffusées d'ions négatifs plus importante [Los et Geerlings, 1990, Gauyacq et Borisov, 1998]. En résumé, au-dessus de la surface le faisceau est composée à près de 100% par des ions négatifs mais ils détachent ensuite l'électron vers les états libres de la bande de conduction, la fraction diffusée d'ions négatifs est donc très faible de l'ordre de quelques centièmes.

À partir des années 1990, les surfaces diélectriques ont connu un intérêt grandissant (pour une revue voir [Winter, 2000, Borisov et Esaulov, 2000]). Les premières études expérimentales basées sur la mesure des fractions de charge diffusées par les surfaces isolantes ont mis en évidence une fraction importante d'ions négatifs, les mesures allant de quelques centièmes pour les surfaces de diamant [Wurz *et al.*, 1997] jusqu'à plusieurs dixièmes pour les surfaces d'isolants ioniques comme les halogénures d'alcalins [Souda *et al.*, 1995, Auth *et al.*, 1995a] et les oxydes [Maazouz *et al.*, 1996]. Les fractions mesurées au-dessus des isolants étaient donc étonnantes au regard de la comparaison de la structure électronique d'un isolant et d'un métal.

Une représentation schématique de la structure électronique d'une surface métallique et d'une surface isolante est donnée à la figure 2.3, le niveau d'affinité électronique du fluor et de l'hydrogène sont aussi représentés. Pour les isolants, le « réservoir en électrons » est constitué par la bande de valence dont l'énergie est beaucoup plus élevée que le niveau de Fermi des métaux et la bande interdite ne contient pas d'états susceptibles de fournir les électrons nécessaires à la formation de l'ion négatif. Pour les métaux l'abaissement du niveau d'affinité électronique par la charge image explique la formation de l'ion négatif mais cet effet est plus faible dans le cas des isolants (voir l'équation 1.2). Le transfert quasi-résonnant d'un électron de la surface vers l'ion F<sup>-</sup> permis dans le cas du métal semble alors impossible pour la surface isolante à moins d'un abaissement du niveau d'affinité



électronique supérieur à celui dû à la charge image.

Lors de la diffusion de protons d'énergie faible (100 eV) en incidence normale sur une surface de LiCl, Souda et co-auteurs ont observé des ions  $H^-$  rétrodiffusés [Souda *et al.*, 1995]. La faible distance d'approche induite par la collision normale explique la résonance entre les électrons de la bande de valence ( $E_{bv} \approx 8$  eV) et le niveau d'affinité électronique ( $E_a(H^-) = 0,75$  eV). Les calculs d'orbitales moléculaires réalisés par les auteurs montrent une dynamique des niveaux énergétiques permettant d'expliquer le transfert d'un électron entre la bande de valence et l'ion négatif. Les calculs reproduisent bien les résultats expérimentaux et confirment en particulier l'effet local de la formation de l'ion  $H^-$ . En effet, à partir de la perte d'énergie de la particule rétrodiffusée, le partenaire de la collision, c'est à dire l'atome de la surface sur lequel a lieu la diffusion, peut être identifié par sa masse à travers un modèle de collision binaire [Rabalais, 2003] :

$$E_1 = E_0 \left( \frac{M_p}{M_p + M_s} \right)^2 \left( \cos \Theta \pm \sqrt{\left( \frac{M_s}{M_p} \right)^2 - \sin^2 \Theta} \right)^2 = K E_0$$

avec  $E_0$  l'énergie incidente,  $E_1$  l'énergie de la particule rétrodiffusée,  $M_p$  la masse de la particule rétrodiffusée,  $M_s$  la masse de l'atome de la surface sur lequel a lieu la rétrodiffusion et  $\Theta$  l'angle total de diffusion. La figure 2.4 montre les spectres de perte d'énergie des ions  $H^+$  et  $H^-$  mesurés par Souda et co-auteurs lors de la diffusion de protons d'énergie 100 eV avec un angle d'incidence de  $80^\circ$  sur une surface de LiCl polycristalline. Nous remarquons bien que la probabilité de formation de l'ion négatif est plus importante lors de la collision avec un site alcalin (cation  $Li^+$ ) de la surface de LiCl que lors de l'impact sur un site halogène (anion  $Cl^-$ ). Ce comportement peut paraître paradoxal si nous considérons que pour les surfaces d'halogénures d'alcalins, les électrons disponibles se trouvent sur les ions halogènes. Mais comme la formation de l'ion négatif nécessite la capture de deux électrons de la surface, Souda et co-auteurs ont proposé qu'elle est facilitée sur les alcalins entourés d'un plus grand nombre d'électrons proches. Nous pouvons donc comprendre ce comportement par le fait que les électrons disponibles, c'est à dire les électrons  $3p$  des ions  $Cl^-$ , sont plus nombreux lors de l'impact sur un cation entouré par quatre anions.

La même année Auth et co-auteurs observent des fractions très élevées (supérieures à 60%) d'ions négatifs lors de la diffusion en incidence rasante sur une surface de LiF(001) de faisceaux d'ions  $O^+$  ou d'atomes  $O^0$  de forte énergie (entre 2 keV et 100 keV) [Auth *et al.*, 1995a]. Le modèle avancé par Souda et co-auteurs ne peut plus être appliqué dans le cas de collisions rasantes où le projectile est diffusé de manière douce par le potentiel de la surface. Les auteurs ont expliqué leurs observations par le fait que localement le défaut électronique de la réaction ( $\Delta E = E_{bv} - E_a(O^-) = 12 - 1,46 = 10,54$  eV) est diminué de telle sorte que le transfert résonnant d'un électron devient possible.

La localisation des charges dans les isolants est à l'origine d'un potentiel électrostatique, dit potentiel de Madelung. Au-dessus d'un anion, site de capture de l'électron, l'ion négatif est aussi « plongé » dans ce potentiel et le niveau d'affinité électronique s'en trouve réduit d'autant. Pour une surface de LiF(001), le milieu de la bande de valence se situe à environ 13 eV sous le niveau du vide [Poole *et al.*, 1973b], nous pouvons voir cette énergie comme

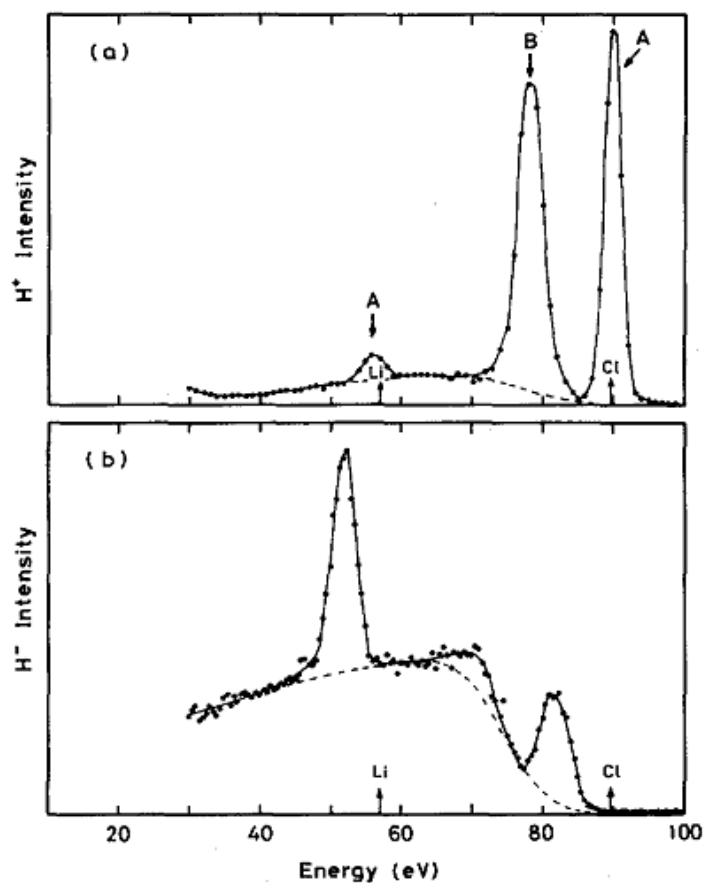


Fig. 1. Energy spectra of (a)  $H^+$  and (b)  $H^-$  scattered from LiCl obtained by impact of a  $E_0 = 100$  eV  $H^+$  beam. The energies for the elastic binary collision are shown by arrows with chemical symbols on the abscissa.

FIG. 2.4: Spectres de perte d'énergie pour les ions  $H^+$  (haut) et  $H^-$  (bas) diffusés lors de l'impact de protons d'énergie 100 eV sur une surface polycristalline de LiCl ( $\theta_{inc} = 80^\circ$ ), d'après Souda et co-auteurs [Souda *et al.*, 1995]. Les pics correspondent à des collisions binaires avec un seul atome de la surface et le fond continu (en pointillés) est dû à la diffusion multiple avec les couches atomiques plus profondes. Le pic B du spectre de perte d'énergie des ions  $H^+$  correspond à la création d'une paire électron-trou.

la somme de l'affinité électronique ( $E_a(F^-) = 3,4$  eV) et du potentiel de Madelung vue par les anions du cristal ( $V_M = E_{bv} - E_a(F^-) \approx 10$  eV). L'abaissement du niveau d'affinité électronique dû à ce potentiel est alors suffisant pour permettre un transfert électronique quasi-résonnant entre la bande de valence et l'ion négatif.

À l'opposé, s'appuyant sur l'existence de défauts électroniques dans les cristaux isolants, Meyer et co-auteurs avaient proposé un modèle alternatif pour lequel la formation de l'ion négatif est résonnante sans évoquer une dynamique des niveaux [Meyer *et al.*, 1997]. Comme le niveau de l'état fondamental des alcalins est proche de l'affinité électronique des ions  $F^-$  ( $IP(K) = 4,3$  eV,  $E_a(F^-) = 3,4$  eV), des études de la neutralisation d'ions alcalins ont été menées [Mertens *et al.*, 1997]. Ces expériences ont montré que ces ions ne se neutralisent pas, il n'y a donc pas d'électrons disponibles dans la bande interdite des isolants. Ceci est d'ailleurs confirmé par les expériences de spectroscopie électronique induite par impact d'atomes métastables (en anglais *Metastable Impact Electron Spectroscopy* ou en abrégé MIES) [Ochs *et al.*, 1997].

L'explication théorique détaillée de la formation de l'ion négatif est venue de l'étude de A. Borisov et V. Sidis [Borisov *et al.*, 1996, Borisov et Sidis, 1997]. En associant des calculs de chimie quantique des niveaux énergétiques avec un calcul collisionnel ils ont reproduit les données expérimentales et interprété les mécanismes par le modèle de la paire d'ions. En raison de la forte localisation des charges dans les isolants, un trou est formé à la surface lors du transfert d'un électron. Ils ont montré que ce trou interagit de manière électrostatique avec l'ion négatif créé permettant d'abaisser localement le niveau d'affinité électronique de telle sorte qu'il peut être peuplé avec une grande probabilité par les électrons de la bande de valence. Cet abaissement énergétique en fonction de la distance  $R$  entre le projectile et la surface est plus important (en  $\frac{1}{R}$ ) que l'effet de la charge image pour les métaux (en  $\frac{1}{4R}$ ). La figure 2.5 montre la confluence des niveaux pour le cas de la formation de l'ion  $F^-$  au-dessus d'une surface de LiF(001) dans le cas du modèle de la charge ponctuelle, la courbe pleine, et dans le cas du modèle du potentiel de Madelung, en pointillés. Ces calculs théoriques représentent bien de manière quantitative les mesures expérimentales jusqu'à une vitesse de environ 0,12 u.a., après un processus de perte non considéré par le modèle semble apparaître.

Les seuils en énergie de la formation de l'ion négatif sont bien décrits par la théorie pour les différents systèmes étudiés [Auth *et al.*, 1995a, Maazouz *et al.*, 1996, Winter *et al.*, 1996b, Auth *et al.*, 1998b]. Ce seuil fournit une information sur la valeur du défaut d'énergie local de la formation de l'ion négatif. La probabilité de transfert de l'électron du niveau d'énergie du site halogène de la surface vers le niveau d'affinité électronique de l'ion négatif est reproduite par le modèle de Demkov du transfert de charge lors d'une collision binaire :

$$P_{binaire} = \frac{1}{2} \cosh^{-2} \left( \frac{\pi \gamma \Delta E}{2 v} \right) \quad (2.1)$$

où  $\gamma$  est le facteur de décroissance du transfert de l'électron,  $v$  la vitesse de la particule et  $\Delta E$  le défaut en énergie lors du transfert. Lors de la diffusion rasante, la trajectoire du projectile au-dessus de la surface est telle que la particule va connaître un nombre  $N$  de collisions binaires avec les sites halogènes. La probabilité finale de formation de l'ion

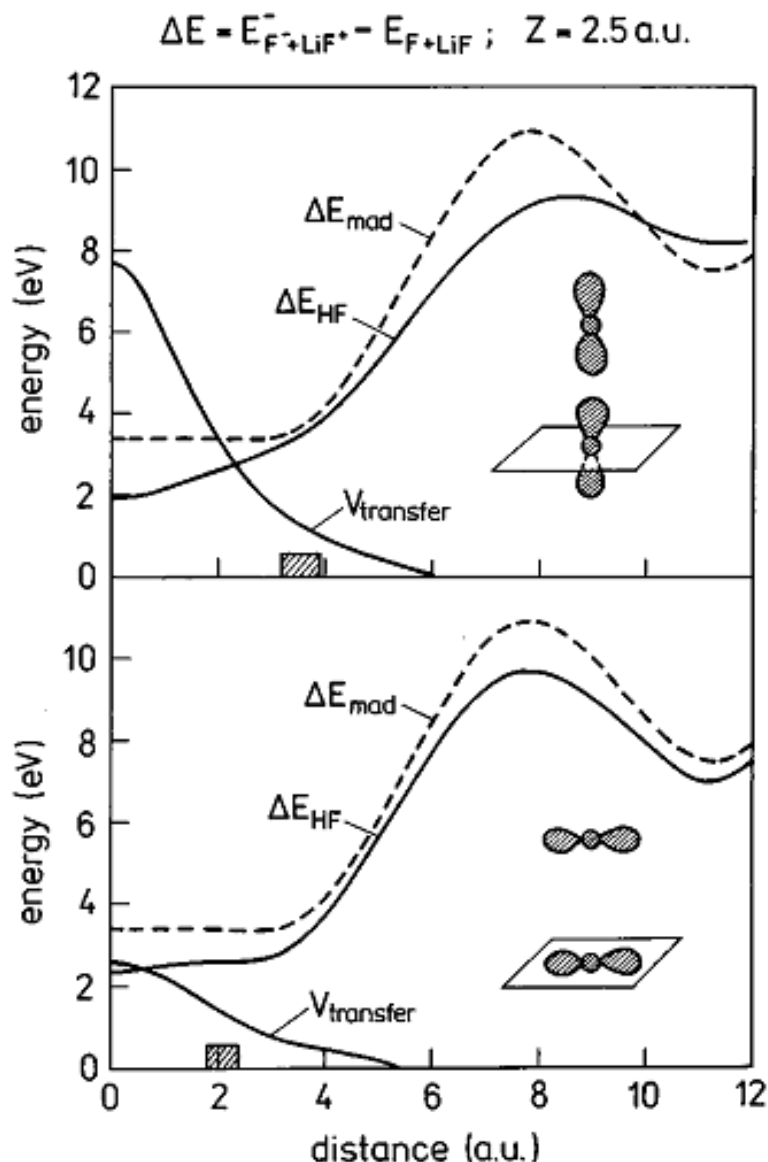


FIG. 2.5: Calculs théoriques de la différence d'énergie entre l'état initial (atome de fluor et surface de LiF) et l'état final (ion négatif F<sup>-</sup> et surface de LiF avec un trou)  $\Delta E = E_{F^-+LiF^+}^- - E_{F+LiF}$  en fonction de la distance entre le projectile et le site halogène pour une trajectoire parallèle à la surface à une altitude de 2,5 a.u., d'après Auth et co-auteurs [Auth *et al.*, 1998b]. En haut, le calcul considère l'orbitale 2p<sub>z</sub> des sites halogènes de la surface, les calculs avec l'orbitale 2p<sub>x</sub> sont représentés en bas. La courbe pleine représente le modèle de la charge ponctuelle proposé par A. Borisov et V. Sidis [Borisov *et al.*, 1996] et la droite en pointillés le modèle du potentiel de Madelung proposé par Auth et co-auteurs [Auth *et al.*, 1995a]. Le courbe  $V_{transfer}$  représente l'interaction du transfert d'électron, celui est favorisé lorsque  $\Delta E \approx 2 \cdot V_{transfer}$ , c'est à dire pour les zones hachurées.

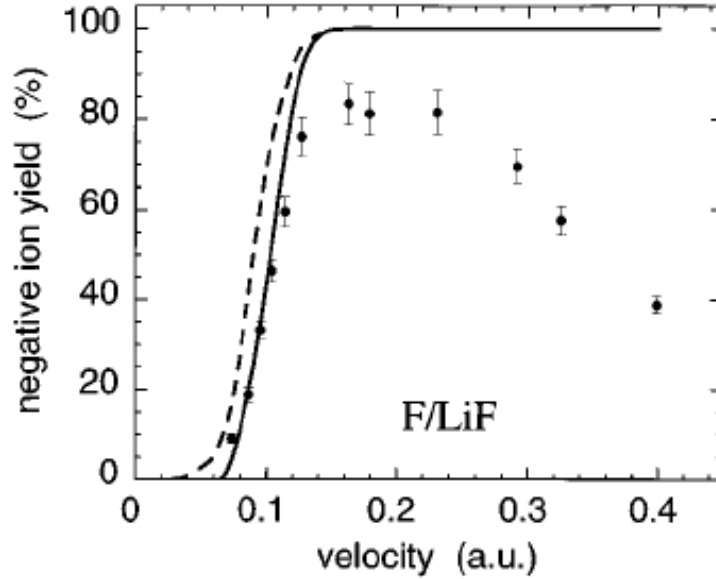


FIG. 2.6: Comparaison des calculs théoriques avec les mesures expérimentales [Winter *et al.*, 1996b] de la fraction d'ions négatifs diffusés lors de l'interaction d'atomes  $F^0$  avec une surface de LiF(001), d'après A.G. Borisov et V. Sidis [Borisov et Sidis, 1997]. Les points sont les mesures avec un angle d'incidence de  $1^\circ$ , la courbe continue représente les calculs avec un angle d'incidence de  $1^\circ$  et les pointillés avec un angle d'incidence de  $2,5^\circ$ .

négatif lors d'une collision rasante avec une surface est donc donnée par :

$$P_{finale} = 1 - (1 - P_{binaire})^N$$

La probabilité du transfert de charge entre la surface et la particule diffusée augmente avec la vitesse. Le seuil en vitesse observé donne accès au défaut d'énergie local. La figure 2.6 représente une comparaison des calculs théoriques d'Andreï Borisov et de Victor Sidis à deux angles d'incidence différents [Borisov et Sidis, 1997] avec les mesures expérimentales de Winter et co-auteurs [Winter *et al.*, 1996b]. Le seuil en énergie est bien représenté par les calculs. Nous remarquons aussi que lorsque l'angle d'incidence augmente le seuil diminue, la distance d'approche diminuant aussi et donc le défaut en énergie local est réduit. Les calculs ne considèrent pas le détachement de l'ion négatif (voir la section suivante), ceci explique la différence de comportement pour les vitesses supérieures au seuil de formation.

En résumé, la forte probabilité de formation de l'ion négatif sur les isolants s'explique par l'interaction coulombienne entre la charge positive laissée à la surface et l'ion négatif formé. Cette interaction abaisse le niveau d'affinité électronique permettant un transfert électronique quasi-résonnant malgré un défaut d'énergie à l'infini très important. Toutefois, la probabilité de formation de l'ion négatif au-dessus d'un isolant reste inférieure à celle au-dessus d'un métal. Mais la présence de la bande interdite, qui ne présente pas d'états électroniques libres permettant le détachement de l'électron vers la surface comme dans le cas des surfaces métalliques, explique l'observation de fractions diffusées d'ions négatifs

plus élevées lors de l'interaction avec les surfaces diélectriques. Le transfert de charge est reproduit par le modèle de Demkov, ce qui permet de rapprocher le seuil de formation observé lors de la variation en vitesse de la valeur du défaut d'énergie local.

## 2.2 Détachement de l'ion négatif

L'observation de grandes fractions d'ions négatifs au-dessus des surfaces isolantes s'explique par la présence de la bande interdite qui empêche le détachement de l'électron vers le solide. Toutefois, les études de l'émission électronique menées à Vienne par le groupe de Friedrich Aumayr ont montré que l'émission électronique induite par des ions  $H^+$  au-dessus d'une surface de LiF(001) est plus importante qu'au-dessus des surfaces métalliques à basse énergie ( $10 \text{ eV} \leq E_0 \leq 10 \text{ keV}$ ) et en incidence normale [Vana *et al.*, 1995]. À Berlin, Auth et co-auteurs ont mesuré les spectres de perte d'énergie pour les espèces diffusées lors de l'interaction en incidence rasante de protons de 600 eV d'énergie avec une surface de LiF(001) [Auth *et al.*, 1998a]. Ils ont observé des pics régulièrement espacés avec un écart correspondant à peu près à l'énergie de liaison d'un électron de la bande de valence ( $E_{bv} \approx 15 \text{ eV}$ ). Ils ont proposé que ces structures dans le spectre de perte d'énergie étaient dues à des cycles de capture-perte de l'ion négatif au-dessus de la surface. En effet, dans le cas de la diffusion en incidence rasante, le projectile survole une dizaine de sites actifs ; au-dessus de chacun de ces sites un atome peut capturer un électron pour former un ion négatif qui peut à son tour détacher l'électron supplémentaire. Ils ont ainsi proposé que l'ion négatif est le précurseur de l'émission électronique en détachant son électron vers le vide.

Les études menées par Roncin et collaborateurs utilisant la détection en coïncidence de l'émission électronique et de la perte d'énergie ont confirmé cette proposition [Roncin *et al.*, 1999]. Grâce à leur technique expérimentale, il a été possible de mesurer les spectres de perte d'énergie des différentes populations (neutre, négatif, positif) en fonction du nombre d'électrons émis. En voie d'entrée, les protons incidents sont neutralisés par un transfert résonnant efficace, comme le montre la faible fraction d'ions positifs diffusés ( $F_{H^+} \leq 0,2\%$ ). La figure 2.7 représente les spectres obtenus en fonction du nombre d'électrons émis pour les neutres et les ions négatifs diffusés lors de l'interaction de protons d'énergie 600 eV avec un angle d'incidence de  $2,9^\circ$  sur une surface de LiF(001). Nous remarquons bien les différentes structures séparées régulièrement pour les différentes populations ( $\delta E \approx 12 \text{ eV}$ ). Ceci confirme les cycles de capture-perte proposés par Helmut Winter et collaborateurs. Toutefois, cette étude met en évidence l'importance de la population d'un état électronique excité de surface. En effet, dans une grande fraction les atomes diffusés ne sont pas accompagnés par l'émission d'un électron malgré le grand nombre de cycles, ces atomes sont en coïncidence avec « l'émission de zéro électron ».

Dans ce cas, à la suite de la neutralisation résonnante, l'électron supplémentaire arraché à la bande de valence n'est pas émis vers le vide mais est détaché vers un état excité de la surface appelé exciton. Cet état électronique est formé par l'électron piégé dans le potentiel coulombien du trou créé lors de la formation de l'ion négatif. En effet, en raison de la forte localisation des charges dans les isolants, la capture par l'ion négatif

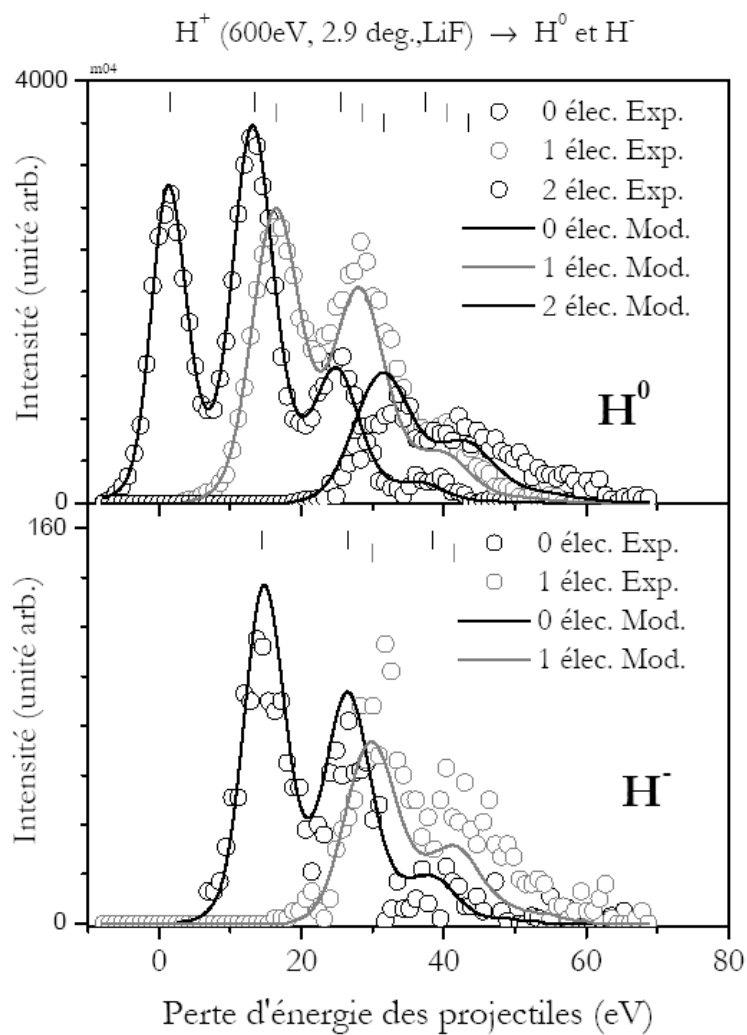


FIG. 2.7: Spectres de perte d'énergie mesurés en coïncidence avec  $n$  ( $n = 0, 1, 2$ ) électrons émis pour les atomes  $H^0$  et les ions  $H^-$  diffusés lors de l'interaction d'ions  $H^+$  d'énergie 600 eV avec une surface de LiF(001), d'après [Villette, 2000].

d'un électron de la surface laisse un trou qui va survivre à la durée de l'interaction. Ainsi, c'est la capture de l'électron qui rend disponible l'état électronique susceptible ensuite de recapturer l'électron vers la surface.

La différence de perte d'énergie entre les pics d'un même spectre correspond à l'énergie d'excitation d'un électron de la bande de valence vers l'exciton. L'énergie de liaison de cet état excité de la surface a été déterminée à environ 1 eV au-dessous du niveau du vide ( $E_{exciton} = E_{bv} - \delta E$ ).

Nous pouvons modéliser le transfert de l'électron de l'ion négatif vers l'exciton par un rapport de branchement vers l'état excité  $B_{exc}$ . La probabilité de transition vers l'exciton peut être obtenue en considérant le modèle de Landau-Zener de transition électronique entre deux courbes de potentiel adiabatiques. La probabilité de survie à la transition est donnée par [Massey *et al.*, 1971] :

$$1 - B_{exc} = P_{LZ} \approx \exp\left(\frac{\pi \Delta E^2}{2(dV/dR)v}\right) \quad (2.2)$$

où  $\Delta E$  est l'énergie d'interaction entre l'ion négatif et l'exciton (c'est aussi la différence d'énergie entre les deux courbes adiabatiques),  $(dV/dR)$  est la différence de pentes des deux courbes au croisement et  $v$  la vitesse du projectile.

Les ions négatifs n'ayant pas détaché leur électron vers l'exciton peuvent dans la continuation de leur trajectoire entrer en collision avec d'autres sites halogènes de la surface. Dans le cas d'une diffusion en incidence rasante, la particule survole plus d'une dizaine de sites halogènes de la surface. Lors de la collision à courte distance  $A^- - Hal^-$ , le niveau d'affinité électronique est promu vers le vide par la répulsion coulombienne avec les orbitales de l'atome de la surface, ceci conduit à l'émission de l'électron vers le vide. Cette promotion du niveau d'énergie explique aussi la population de l'exciton par des ions négatifs ayant une énergie du niveau d'affinité électronique plus élevée que l'énergie de liaison de l'état excité (par exemple le fluor). Ce modèle de promotion du niveau d'affinité électronique conduisant au détachement électronique a été confirmé par les travaux théoriques de Andreï Borisov et Jean-Pierre Gauyacq [Borisov et Gauyacq, 2000].

Par l'étude de la population statistique des pics du spectre de perte d'énergie des particules diffusées, il a été possible de déterminer les différentes probabilités de transition : attachement d'un électron pour former l'ion négatif, population de l'exciton ainsi que émission de l'électron vers le vide.

### 2.2.1 Modèle binomial

Les structures observées dans les spectres de perte d'énergie sont expliquées par des cycles de capture-perte de l'ion négatif conduisant à la population d'état excité ou à l'émission électronique. La figure 2.8 représente schématiquement l'évolution du niveau d'affinité électronique lors d'une interaction en incidence rasante. La formation de l'ion négatif a lieu lors de la phase ①, l'ion négatif quitte alors le site de capture et le niveau d'affinité électronique remonte à cause d'une interaction coulombienne avec le trou réduite. Il croise alors le niveau énergétique de l'exciton, phase ②, et il peut détacher l'électron



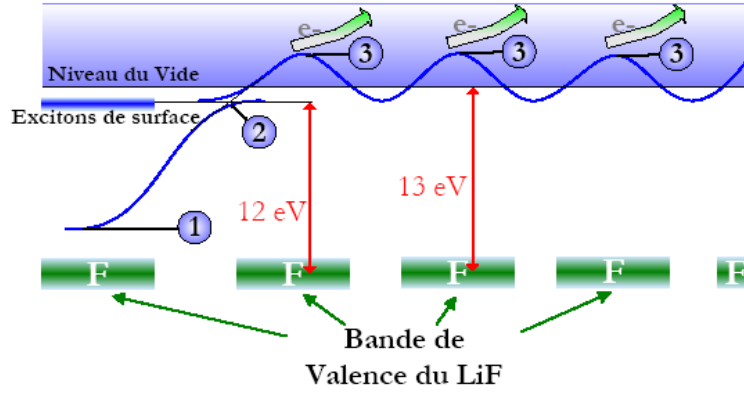


FIG. 2.8: Représentation schématique du niveau d'affinité électronique lors de la diffusion en incidence rasante au-dessus d'une surface de LiF(001), d'après [Villette, 2000].

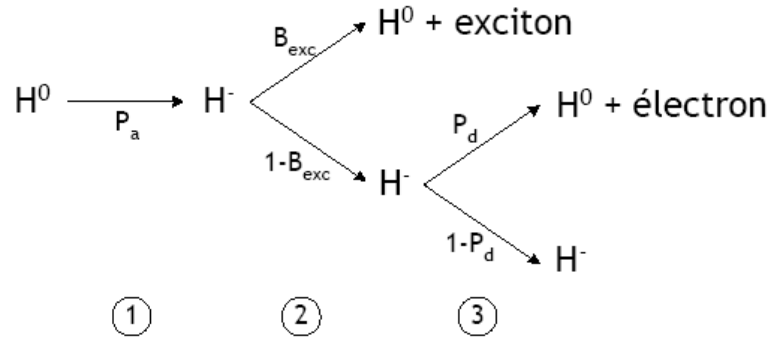


FIG. 2.9: Modèle de capture-perte de l'ion négatif avec les probabilités des différents branchement de populations présentés à la figure 2.8.

vers cet état excité de la surface. Si l'ion négatif survit au croisement avec l'exciton, il peut ensuite détacher l'électron vers le vide lors d'une collision avec un site halogène de la surface, phase ③. Sous incidence rasante, la particule survole de nombreux sites halogènes ( $n_s \geq 10$ ) au-dessus desquels l'électron peut être arraché à l'ion négatif.

La figure 2.9 résume les différents chemins et donc les populations possibles lors de la diffusion d'atomes  $H^0$ . Sur cette figure sont aussi données les probabilités associées aux branchements. Lors de la phase ①, l'ion négatif est formé avec une probabilité d'attachement  $P_a$  donnée par le modèle de Demkov (équation 2.1). Lors de la phase ②, la probabilité de branchement vers l'exciton  $B_{exc}$  est donnée par le modèle de Landau-Zener ( $B_{exc} = 1 - P_{LZ}$ , équation 2.2). Enfin si l'ion négatif a survécu, l'électron supplémentaire peut être émis vers le vide lors des collisions avec les sites halogènes lors de la phase ③ avec une probabilité de détachement  $P_d$ .

Les spectres de perte d'énergie expérimentaux peuvent être décomposés en une série de fonctions gaussiennes correspondant à chacune des populations, du nombre d'électrons émis et d'excitons peuplés ( $H^q, n_e, n_{exc}$ ). Cette distribution de populations est bien reproduite par une loi binomiale considérant le nombre de sites actifs  $n_s$ , la probabilité

$n_s$	$P_a$	$P_d$	$B_{exc}$
10	0,15	0,45	0,60

TAB. 2.1: Valeurs de la loi binomiale pour modéliser les spectres expérimentaux obtenus lors de la diffusion de protons d'énergie 600 eV sur une surface de LiF(001), d'après Roncin et co-auteurs [Roncin *et al.*, 1999].

d'attachement  $P_a$  et la probabilité de branchement vers l'exciton  $B_{exc}$  [Roncin *et al.*, 1999] :

$$P(H^0, n_e, n_{exc}) = C_{n_{exc}+n_e}^{n_s} (1 - P_a)^{n_s - (n_e + n_{exc})} P_a^{n_e + n_{exc}} C_{n_e}^{n_{exc} + n_e} B_{exc}^{n_{exc}} (1 - B_{exc})^{n_e} \quad (2.3)$$

comme le montre la figure 2.7. Les différentes valeurs considérées sont rapportées dans le tableau 2.1. Le bon accord entre les mesures et la loi binomiale a conduit Roncin et co-auteurs à proposer que la particule diffusée subit une série de collisions indépendantes au-dessus de chacun des  $n_s$  sites halogènes actifs; lors de chacune de ces collisions, les différents transferts électroniques ont lieu avec une certaine probabilité.

Nous avons affiné le modèle en considérant en plus la probabilité de neutralisation en voie d'entrée de l'ion positif incident, que nous noterons  $P_{c\ in}$ , la probabilité d'ionisation de l'atome, notée  $P_i$ , et la probabilité de capture de l'ion positif alors formé,  $P_c$ , ainsi que la probabilité de détachement de l'ion négatif lorsqu'il quitte la surface  $P_{d\ out}$ . En ajustant ces paramètres pour reproduire les spectres expérimentaux, les fractions de charge et les rendements électronique, nous obtenons un ensemble de probabilités associées à un nombre effectifs de site  $n_s$ .

C'est une simplification importante de ce modèle pour l'étude de l'échange de charge, la trajectoire du projectile n'étant *a priori* pas connue, elle est réduite à une simple portion rectiligne parallèle à la surface et de longueur :

$$L_{eff} = n_s \cdot a \quad (2.4)$$

avec  $a$  le paramètre de maille du réseau cristallographique. En plus, des paramètres du modèle peuvent être obtenus directement de l'expérience. Le nombre de cycles de capture-perte est égal au produit  $n_s \cdot P_a$  et le rapport de branchement vers l'exciton  $B_{exc}$  est donné par le rapport d'intensité entre le premier pic des atomes ayant peuplés un exciton sans émettre d'électron et le premier pic des ions négatifs n'ayant pas émis d'électron. En ajustant le modèle sur les données expérimentales, nous pouvons déterminer le nombre de sites effectifs, typiquement  $n_s = 10$  pour un angle d'incidence effectif de environ  $3^\circ$ , ainsi que les valeurs des taux de détachement de l'ion négatif.

Pour une simulation complète de l'évolution des populations le long de la trajectoire, il faut connaître le potentiel d'interaction, le potentiel image et la variation des taux de capture et de détachement en fonction de la distance. Dans le cas du modèle binomial, les populations sont obtenues par l'étude d'un ensemble réduit de probabilités moyennes évaluées sur un nombre de sites effectif  $n_s$ . Et dans les cas favorables, seule une longueur

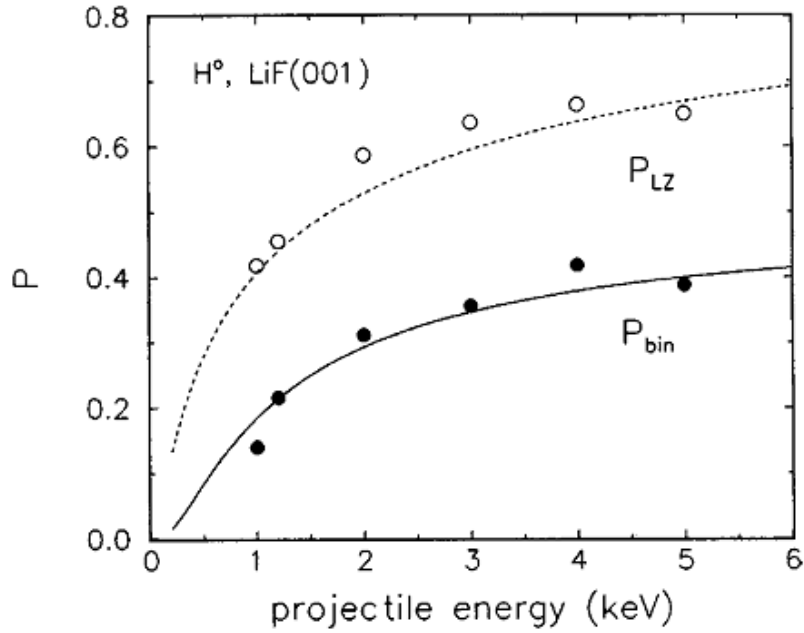


FIG. 2.10: Probabilité d'attachement  $P_{bin} = P_a$  (cercles pleins) et probabilité de survie au croisement de l'exciton  $P_{LZ} = 1 - B_{exc}$  (cercles vides) en fonction de l'énergie incidente, d'après H. Winter et co-auteurs [Winter *et al.*, 2002]. Les probabilités sont déduites du modèle binomial décrit à la section 2.2.1. Les mesures sont effectuées à énergie normale constante ( $E_z = 1$  eV) en incidence rasante sur une surface de LiF(001) avec des atomes d'hydrogène.

effective de trajectoire  $L_{eff}$ , donnée par l'équation 2.4, est nécessaire pour reproduire la statistique mesurée, sensible au nombre de sites effectifs..

### 2.2.2 Étude en fonction de l'énergie et de l'angle d'incidence

Les groupes de Helmut Winter à Berlin et de Friedrich Aumayr à Vienne ont étudié en fonction de l'énergie incidente le détachement de l'ion négatif  $H^-$  formé lors de la diffusion d'atomes d'hydrogène sur une surface de LiF(001) ; ils ont appliqué le modèle binomial pour interpréter leurs mesures expérimentales.

La probabilité d'attachement de l'électron ( $P_a$ ) et la probabilité de survie au croisement du niveau de l'exciton ( $P_{LZ} = 1 - B_{exc}$ ) sont représentées sur la figure 2.10. Nous retrouvons une probabilité de formation de l'ion négatif augmentant avec la vitesse comme dans le modèle de Demkov (équation 2.1). Ils ont aussi observé que la probabilité d'attachement de l'électron augmente avec l'angle d'incidence [Lederer *et al.*, 2003] ; la distance d'approche diminuant le défaut en énergie local est plus faible et la formation de l'ion négatif est favorisée. Le rapport de branchement vers l'exciton augmente lorsque la vitesse diminue indiquant que le croisement de niveaux devient de plus en plus adiabatique ; à basse vitesse, l'électron capturé par l'ion négatif ne parvient pas à quitter le site de capture, il reste sur l'exciton.

Ceci explique en partie l'augmentation de l'émission électronique observée lorsque la vitesse augmente [Eder *et al.*, 2000]. L'augmentation de l'attachement de l'ion négatif

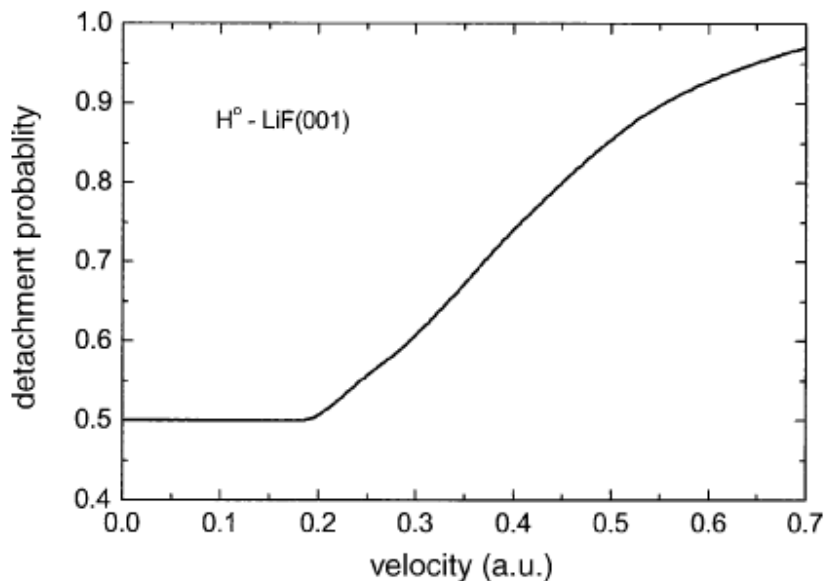


FIG. 2.11: Variation en fonction de la vitesse de la probabilité de détachement de l'ion  $H^{\circ}$  lors de la diffusion en incidence rasante sur une surface de LiF(001) d'atomes d'hydrogènes, d'après H. Winter et co-auteurs [Winter *et al.*, 2003]. La probabilité est déduite du modèle binomial décrit à la section 2.2.1. Les mesures sont effectuées à énergie normale constante ( $E_z = 1$  eV) .

permet d'expliquer l'augmentation du rendement électronique ( $n_e \propto P_a \cdot n_s \cdot B_{exc}$ ). Mais pour comprendre l'augmentation de l'émission électronique, il faut aussi considérer la probabilité de détachement de l'électron  $P_d$  lors des collisions avec les sites halogènes. La figure 2.11 montre que cette probabilité reste constante autour de 50% pour des vitesses inférieures à 0,2 u.a. puis augmente fortement.

En conclusion, ces études montrent que la population de l'exciton décroît avec la vitesse, en même temps, la probabilité de détachement de l'ion négatif augmente conduisant à une augmentation de l'émission électronique. Ces études confirment le rôle de l'ion négatif comme précurseur de l'émission électronique et le modèle binomial.

### 2.3 Neutralisation de type Auger avec population de l'état excité trion

Les ions légers de gaz rares,  $He^+$  et  $Ne^+$ , disposent d'une grande énergie potentielle empêchant, lors de la diffusion sur une surface de LiF(001), la neutralisation résonnante de ces ions ( $IP > E_{bv} \approx 13$  eV). La neutralisation ne peut alors s'effectuer que par un processus de type Auger impliquant deux électrons de la bande de valence de la surface et dans ce cas l'énergie potentielle doit être supérieure à deux fois l'énergie de liaison des électrons de la bande de valence. Mais alors que ce mécanisme semble possible d'un point de vue énergétique pour l'ion d'hélium, le potentiel d'ionisation du néon est insuffisant pour permettre une neutralisation de type Auger.

Hecht et co-auteurs ont étudié en fonction de la vitesse la neutralisation des ions de gaz rares  $\text{He}^+$ ,  $\text{Ne}^+$  et  $\text{Ar}^+$  sur une surface de  $\text{LiF}(001)$  [Hecht *et al.*, 1996]. Ils ont observé une fraction d'ions  $\text{He}^+$  diffusés allant jusqu'à 30% pour une vitesse de 0,1 u.a. et jusqu'à plus de 70% pour les ions  $\text{Ne}^+$  à cette même vitesse alors que pour des ions  $\text{Ar}^+$  incidents il n'y a pas, ou peu, d'ions positifs diffusés. En comparant ces fractions de charge avec celles obtenues lors de la diffusion d'atomes, ils ont conclu que les ions positifs observés survivaient à la diffusion.

Au contraire de l'ion  $\text{Ar}^+$  qui se neutralise de façon quasi-résonnante avec les électrons du bas de la bande de valence ( $IP(\text{Ar}) = 15,8$  eV), les ions  $\text{He}^+$  et  $\text{Ne}^+$  connaissent une relative « suppression de la neutralisation Auger » en raison d'un manque d'énergie potentielle pour émettre l'électron Auger et de l'absence d'état électronique disponible dans la bande interdite. Ils ont estimé le taux de neutralisation Auger au-dessus d'une surface de  $\text{LiF}(001)$  pour les ions  $\text{He}^+$  et  $\text{Ne}^+$  et ont trouvé une probabilité de neutralisation de deux ordres de grandeurs plus faible qu'au-dessus d'une surface métallique.

Plus récemment, Khemliche et co-auteurs [Khemliche *et al.*, 2001] ont étudié les mêmes systèmes. Grâce à la détection en coïncidence, ils ont mis en évidence l'existence de deux processus menant à la neutralisation des ions  $\text{He}^+$  et  $\text{Ne}^+$  au-dessus d'une surface de  $\text{LiF}(001)$  : la neutralisation Auger avec émission d'un électron et un mécanisme de type Auger mais associé à la population d'un état excité de la surface appelé trion. Ce dernier mécanisme peut être vu comme une neutralisation Auger sans émission électronique, il a ainsi été appelé *Dark Auger*. Le trion est un complexe formé par un électron piégé dans le champ d'interaction coulombienne de deux trous. Ce complexe offre un état électronique final disponible dans la bande interdite d'un isolant et une neutralisation de type Auger devient possible pour les ions dont l'énergie potentielle est insuffisante pour émettre l'électron Auger vers le vide. Dans ce cas, la neutralisation de type Auger vers l'état excité requiert moins d'énergie potentielle :

$$IP = 2 \cdot E_{bv} + \Delta E_{t-t} - E_{trion} \quad (2.5)$$

avec  $IP$  le potentiel d'ionisation du niveau fondamental de l'atome,  $E_{bv}$  l'énergie de liaison des électrons de la bande de valence,  $E_{trion}$  l'énergie de liaison du trion et  $\Delta E_{t-t}$  l'énergie de la répulsion coulombienne entre les deux trous créés à la surface.

La figure 2.12 montre les fractions de charge diffusées mesurées en coïncidence avec l'émission électronique en fonction de l'angle d'incidence. La variation angulaire a montré que la survie de l'ion  $\text{Ne}^+$  diminue lorsque l'angle d'incidence augmente. Si nous considérons les fractions d'atomes en coïncidence avec l'émission électronique, nous remarquons que cette fraction augmente de la même manière que la population totale de  $\text{Ne}^0$  alors que les atomes n'ayant pas émis d'électron, donc ayant peuplé le trion, reste constante lorsque l'angle varie.

La perte d'énergie des différentes populations peut être décomposée en une part due à l'excitation des phonons optiques (voir l'annexe A) et une autre inélastique du point de vue électronique due aux transferts de charge. En soustrayant la partie élastique aux pertes d'énergie, la variation en angle montre que la perte inélastique est constante pour les

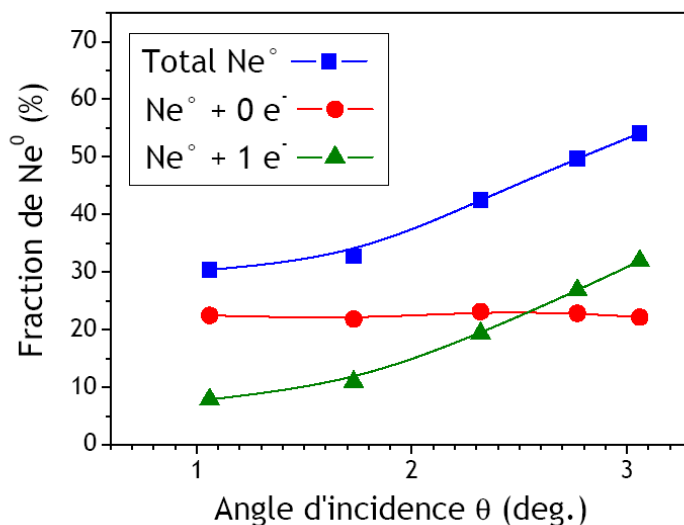


FIG. 2.12: Variation angulaire de la fraction de neutralisation (carrés) lors de l'interaction d'ions  $\text{Ne}^+$  d'énergie 1 keV avec une surface de  $\text{LiF}(001)$ . Cette population de  $\text{Ne}^0$  est composée d'atomes diffusés en coïncidence avec zéro électron (ronds) et un électron (triangles), d'après [Momeni, 2003].

atomes ayant émis zéro électron ( $4 \text{ eV} \pm 1 \text{ eV}$ ) ou un électron d'énergie nulle ( $7,5 \text{ eV} \pm 1 \text{ eV}$ ). Il faut donc prendre une partie de l'énergie cinétique du projectile pour réaliser l'un ou l'autre des processus Auger, il ne s'agit pas de processus complètement résonnants mais plutôt de mécanismes de type quasi-moléculaires comme le montre l'étude théorique.

Andreï Borisov a calculé par la méthode Hartree-Fock le niveau fondamental d'un atome de néon et l'orbitale  $2p_z$  d'un ion halogène de la surface [Khemliche *et al.*, 2001]. La figure 2.13 montre les résultats de ces calculs. Lorsque l'atome  $\text{Ne}^0$  approche de la surface, le niveau fondamental de l'atome est abaissé alors que l'orbitale de la surface est promue, augmentant ainsi la différence d'énergie. L'énergie nécessaire à la formation du trion est atteinte pour une distance d'approche de 2,9 u.a., alors que pour émettre un électron, le projectile doit s'approcher à une distance de 2,5 u.a. Lorsque l'angle d'incidence augmente, la distance d'approche diminue et ainsi l'émission électronique devient de plus en plus probable.

En considérant les atomes ayant émis un électron d'énergie nulle nous pouvons décomposer la perte d'énergie inélastique associé à ce processus :

$$2 \cdot E_{bv} + \Delta E_{t-t} - IP = 7,5 \text{ eV} \pm 1 \text{ eV}$$

et déterminer l'énergie de répulsion entre les deux trous en considérant une énergie des électrons de la bande de valence égale à 13 eV :

$$\Delta E_{t-t} = 3,1 \text{ eV} \pm 1 \text{ eV} \quad (2.6)$$

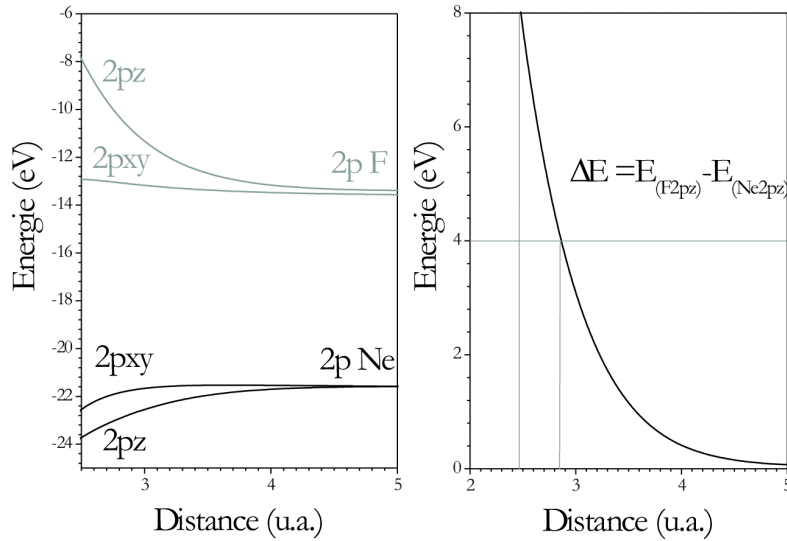


FIG. 2.13: Niveaux d'énergies des orbitales  $2p$  du niveau fondamental de l'atome de néon et des orbitales  $2p$  d'un ion halogène de la surface de LiF(001) obtenus par la méthode Hartree-Fock. Calculs effectués par Andreï Borisov [Khemliche *et al.*, 2001], figure d'après [Momeni, 2003].

Cette énergie permet de déterminer la distance séparant les deux trous et donc les sites de capture. Khemliche et co-auteurs ont proposé que les électrons du mécanisme Auger proviennent de sites halogènes plus proches voisins ( $d = 5, 4$  u.a.) ; il faut alors considérer une constante d'écran de 0,7 ce qui paraît raisonnable au vue de la partie électronique de la constante diélectrique du cristal de LiF [Khemliche *et al.*, 2001]. Il faut noter que la capture des deux électrons sur un même site halogène est très défavorable avec une énergie de répulsion trou-trou de l'ordre de 10 eV [Green et Jennison, 1987].

En considérant la relation énergétique de la population du trion par un mécanisme de type Auger (équation 2.5) et en comparant les mesures de la perte d'énergie des atomes diffusés en coïncidence avec ou sans électron, nous pouvons alors déterminer l'énergie de liaison du trion :

$$E_{trion} = 3,5 \text{ eV} \pm 1 \text{ eV} \quad (2.7)$$

Cette étude est la première observation du trion d'une surface isolante dont l'existence avait été prédite par Shibata et co-auteurs [Shibata *et al.*, 1990].

## 2.4 Double-capture électronique corrélée

Lors de la diffusion d'ions  $F^+$  lents sur une surface de LiF(001), une double capture électronique menant directement de l'ion positif à l'ion négatif  $F^-$  a été observée [Roncin *et al.*, 2002]. Une fraction importante d'ions négatifs diffusés est mesurée alors que pour une même vitesse, avec des atomes  $F^0$  incidents, aucun ion négatif n'est observé. La figure 2.14 représente la fraction d'ions négatifs  $F^-$  diffusés en fonction de la vitesse de collision

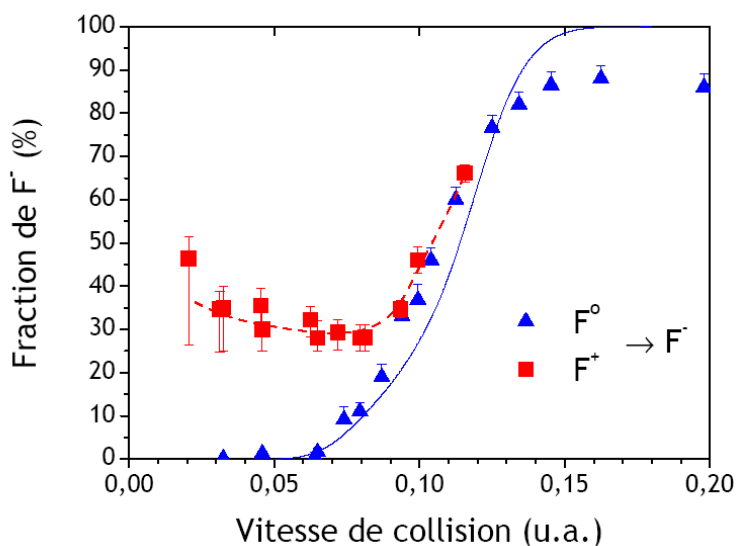


FIG. 2.14: Fraction d'ions négatifs diffusés lors de l'interaction d'ions  $F^+$  (carrés) et d'atomes  $F^0$  (triangles) avec une surface de  $\text{LiF}(001)$  en fonction de la vitesse de collision, d'après [Momeni, 2003]. La courbe est la fraction d'ion négatif formée à partir d'atomes de fluor d'après le modèle de Andreï Borisov et Victor Sidis [Borisov *et al.*, 1996].

lors de l'interaction d'ions  $F^+$  et d'atomes  $F^0$  avec une surface de  $\text{LiF}(001)$  et afin de compenser l'effet de la charge image lorsque la particule incidente est chargée, l'angle d'incidence effectif est identique c'est à dire que l'énergie normale à la surface est la même à une même vitesse. Le seuil de formation de l'ion négatif à partir de l'atome  $F^0$  se situe à environ 0,06 u.a. de vitesse comme le montre la figure 2.6. Lors de l'interaction d'ions  $F^+$ , pour des vitesses inférieures au seuil et jusqu'à 0,02 u.a. il est observé de 30% à 40% d'ions négatifs dans le faisceau diffusé. Cette observation montre qu'il est plus facile pour l'ion  $F^+$  de capturer deux électrons pour former l'ion négatif que pour l'atome  $F^0$  de capturer un seul électron.

Les spectres de perte d'énergie des différentes espèces diffusées lors de l'interaction d'ions  $F^+$  d'énergie 1 keV avec une surface de  $\text{LiF}(001)$  sont représentés à la figure 2.15. La perte d'énergie de l'ion négatif diffusé nous permet de déterminer que les deux électrons ne sont pas capturés sur le même site mais sur deux sites adjacents. En effet, d'un point de vue énergétique, il est très défavorable de capturer deux électrons sur le même ion halogène de la surface [Green et Jennison, 1987]. En considérant que l'ion négatif perd autant d'énergie élastique (excitation des phonons optiques et collisions binaires avec les atomes de la surface, voir l'annexe A) que l'ion positif, nous pouvons exprimer la perte d'énergie de l'ion négatif par rapport à la perte d'énergie de l'ion  $F^+$  comme étant due uniquement aux processus électroniques :

$$\Delta E_{F^-} - \Delta E_{F^+} = E_{bv} + E_{bv} + \Delta E_{t-t} - IP - E_a \quad (2.8)$$



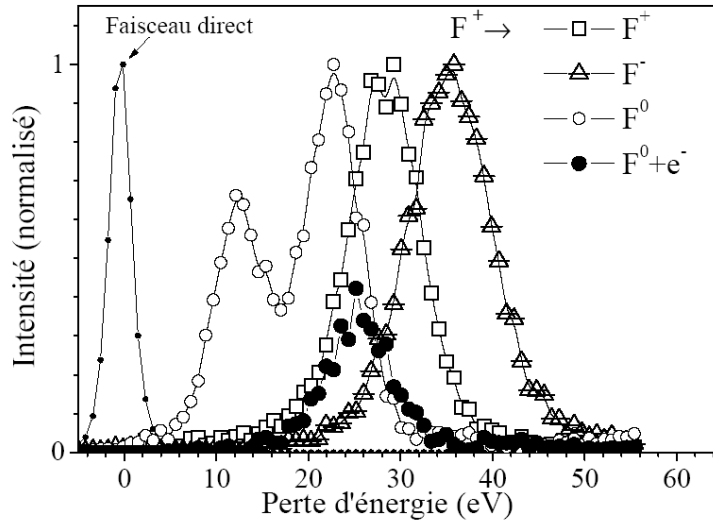


FIG. 2.15: Spectres de perte d'énergie des différentes espèces diffusées lors de l'interaction d'ions  $F^+$  d'énergie 1 keV avec une surface de LiF(001), d'après [Momeni, 2003].

où  $E_{bv}$  est l'énergie moyenne de liaison d'un électron F-2p de la bande de valence de la surface de LiF(001),  $\Delta E_{t-t}$  est l'énergie d'interaction coulombienne entre les deux trous laissés à la surface,  $IP$  est le potentiel d'ionisation du fluor dans son état fondamental,  $E_a$  est l'affinité électronique de l'ion  $F^-$ . En considérant une bande de valence située à 13 eV sous le niveau du vide, nous déduisons  $\Delta E_{t-t} = 2,4 \text{ eV} \pm 1 \text{ eV}$ . Cette valeur est comparable à celle obtenue lors d'une neutralisation de type Auger avec population du trion [Khemliche *et al.*, 2001] et indique donc que les électrons capturés lors de la double-capture électronique proviennent bien de deux sites plus proches voisins (voir l'équation 2.6 à la section 2.3).

La présence de deux trous modifie très fortement la composante coulombienne de l'interaction, Andreï Borisov et Victor Sidis ont réalisé une étude théorique du processus de double-capture électronique [Roncin *et al.*, 2002, Borisov *et al.*, 2003]. Ils ont réalisé des calculs de chimie quantique dans un environnement de charge ponctuelle, méthode développée pour représenter la formation de l'ion négatif [Borisov *et al.*, 1996, Borisov et Sidis, 1997], et ont pu déterminer le défaut en énergie local de la double-capture électronique. Comme lors de la formation de l'ion négatif par simple capture (voir la section 2.1) l'interaction coulombienne est à l'origine d'une dynamique des niveaux énergétiques. Dans le cas de la double-capture électronique, l'ion négatif créé interagit avec les deux trous laissés à la surface, soit un abaissement du niveau d'affinité électronique en  $2/R$  où  $R$  est la distance entre la particule et la surface. L'étude théorique montre que le défaut en énergie de la double capture peut être réduit localement à 2 eV pour une particule se trouvant à 3 u.a. au-dessus d'une surface de LiF(001) et à égale distance de deux halogènes plus proches voisins. Les mesures ne montrent pas de seuil de formation du  $F^-$  par double-capture électronique à basse vitesse pour les énergies étudiées ( $100 \text{ eV} \leq E_0 \leq 3 \text{ keV}$ ), cela semble indiquer que le défaut d'énergie « local » est vraisemblablement de l'ordre de l'eV.

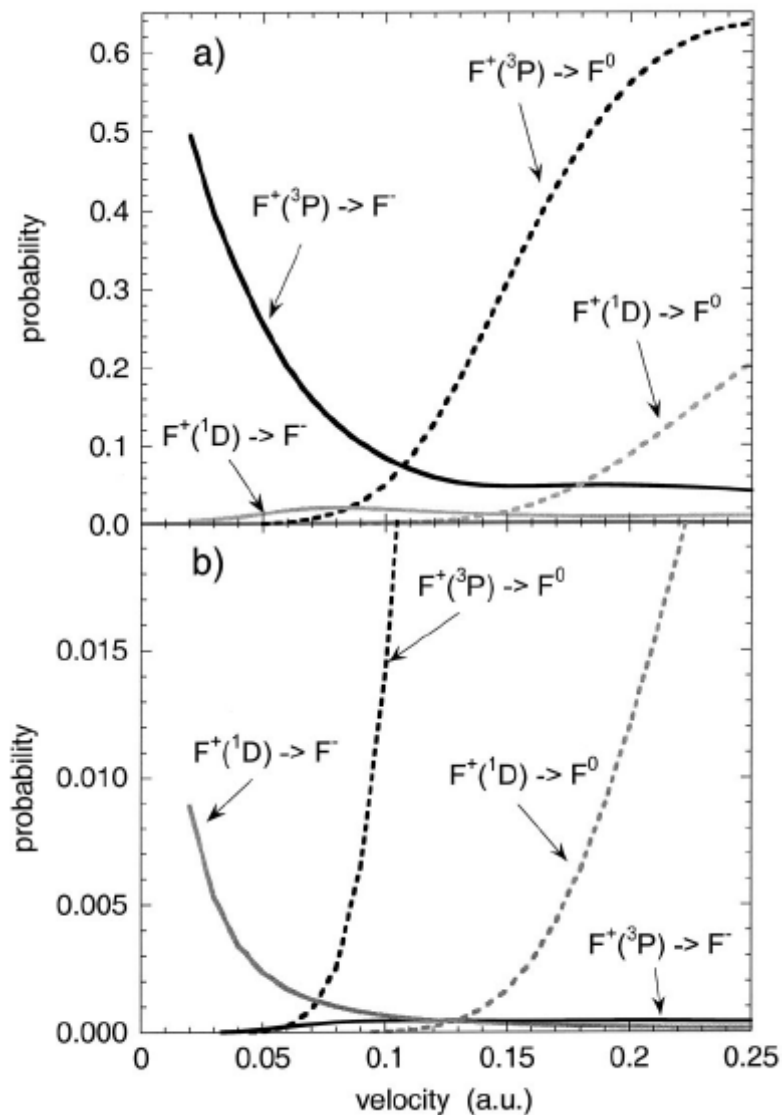


FIG. 2.16: Probabilité de formation de l'ion négatif  $F^-$  par double-capture électronique (lignes pleines) et par capture quasi-résonnante à partir du neutre (pointillés). Calculs effectués par Andreï Borisov et Victor Sidis pour les deux états électroniques impliqués dans la double-capture électronique ( $^3P$  et  $^1D$ ) des différents états électroniques impliqués dans la double-capture électronique pour deux distances d'approches différentes, a)  $Z_0 = 3,5$  u.a. et b)  $Z_0 = 4,5$  u.a., d'après Borisov et co-auteurs [Borisov *et al.*, 2003].

L'étude théorique a aussi montré que la part de la double-capture électronique dans la formation de l'ion négatif devient négligeable après le seuil de formation de l'ion négatif à partir du neutre. La figure 2.16 représente les probabilités de simple capture et de double-capture pour un ion  $F^+$  au-dessus d'une surface de LiF(001), au-delà du seuil de formation (ici  $v = 0,06$  u.a.) nous pouvons dire que l'ion positif incident se neutralise par simple capture électronique.

L'étude des neutres diffusés en coïncidence avec les électrons émis donne aussi un grand nombre d'informations. L'étude des populations permet de mesurer la probabilité de détachement de l'ion négatif (voir 2.2), il a ainsi été mesuré une probabilité de détachement de 25% des ions négatifs créés lors de la double-capture. Cette valeur est égale à la moitié de la probabilité de détachement observée lors de la diffusion d'ions  $F^-$  incidents et semble indiquer que la double-capture a lieu, en moyenne, au point tournant de la trajectoire c'est à dire à mi-trajectoire. Si nous regardons les spectres de perte d'énergie des neutres diffusés n'ayant pas émis d'électrons, représenté à la figure 2.15, nous observons deux pics. En considérant qu'un atome neutre a perdu par excitation des phonons optiques la moitié de l'énergie perdue par un ion positif diffusé, le premier pic correspond à une simple capture, le second correspond à la population d'un trion. En effet de la même manière qu'un ion négatif créé lors d'une simple capture peut perdre son électron supplémentaire au profit d'un état excité de la surface (voir la section 2.2), l'ion négatif  $F^-$  créé lors de la double-capture peut détacher son électron vers un état excité de la surface. Mais dans ce cas, l'électron va être piégé par les deux trous créés lors de la double-capture pour former un trion comme nous l'avons décrit à la section 2.3. L'énergie de liaison du trion de la surface de LiF(001) déterminée à partir du second pic de perte d'énergie des atomes de fluor ( $E_{trion} = 3 \text{ eV} \pm 1 \text{ eV}$ ) est proche de la valeur mesurée lors de la neutralisation d'ions  $Ne^+$  par un mécanisme de type Auger avec population du trion ( $E_{trion} = 3,5 \text{ eV} \pm 1 \text{ eV}$ ). De la même façon que lors du détachement de l'ion négatif vers l'exciton, le transfert vers le trion peut être défini par un rapport de branchement  $B_{trion}$ . La probabilité de transfert de l'électron vers cet état excité de la surface de LiF(001) à partir de l'ion  $F^-$  est environ de 70%.

## 2.5 Conclusion

Les surfaces isolantes sont caractérisées par une forte localisation des charges à l'origine d'une dynamique particulière des processus d'échange de charge. En particulier, la formation des ions négatifs peut se comprendre en considérant le potentiel de Madelung, c'est à dire le potentiel coulombien créé par la charge des ions de la surface, qui abaisse localement le défaut d'énergie des transitions électroniques vers l'ion négatif. L'abaissement du niveau d'affinité électronique peut aussi être interprété comme étant le résultat de l'interaction entre l'ion négatif formé et le trou créé à la surface qui survit pendant l'interaction en raison de la forte localisation des charges au contraire du métal qui présente une « mer » d'électrons. Cet abaissement du niveau d'affinité électronique permet aussi d'expliquer la formation transitoire au-dessus de la surface d'ions négatifs instables en phase gazeuse comme par exemple l'ion  $N^-$  [Stracke *et al.*, 1997]. La large fraction d'ions négatifs diffusés

est expliquée par la bande interdite caractéristique des isolants qui empêche la perte de l'électron attaché vers un état électronique libre même si la population d'états électroniques excités a été observée, ces états sont plus discrets que dans un métal et le canal de perte est donc plus faible.

Un nouveau mécanisme de double-capture électronique simultanée a été observé et pour lequel le transfert de deux électrons permet la formation de l'ion négatif directement à partir de l'ion positif. Les deux trous créés interagissent alors fortement avec l'ion négatif permettant un abaissement très important du niveau d'affinité électronique au-dessus de la surface et il y a alors compensation entre la réaction exothermique de population du niveau fondamental de l'atome et la réaction endothermique de population du niveau d'affinité électronique. L'ion négatif formé lors de la double-capture peut ensuite détacher son électron vers l'état excité du trion rendu disponible par la création de deux trous à la surface.

De manière générale, la localisation des charges explique l'importance des états excités de la surface lors de l'interaction. En effet le transfert des électrons conduit à la formation de trous qui peuvent piéger un électron dans des états excités de la surface. Les états électroniques de l'exciton (un électron piégé par un trou) et du trion (un complexe formé par un électron et deux trous) ont ainsi été observés lors de l'interaction d'atome ou d'ion avec une surface de LiF(001). L'exciton est peuplé par le détachement d'un ion négatif sur le site même de la capture. La population du trion par un mécanisme de type Auger offre un état électronique final disponible dans la bande interdite pour des processus de type Auger pour lesquels l'énergie potentielle de l'ion incident est insuffisante pour une neutralisation Auger avec émission électronique.

Les études sur les surfaces de LiF(001) ont montré l'importance de l'ion négatif comme précurseur de la formation d'états excités de surface (exciton, trion) et de l'émission électronique.

## *2 Mécanismes d'échange de charge au-dessus des surfaces isolantes*

## 3 Neutralisation d'ions monochargés au-dessus d'une surface de NaCl(001)

Afin de conforter la compréhension des processus observés précédemment et éventuellement de les généraliser, j'ai mené une étude des mécanismes de neutralisation des ions monochargés au-dessus d'une surface de NaCl(001). L'interaction avec des ions monochargés  $S^+$ ,  $C^+$ ,  $Xe^+$ ,  $H^+$ ,  $O^+$ ,  $Kr^+$ ,  $N^+$ ,  $Ar^+$ ,  $F^+$ ,  $Ne^+$  et  $He^+$  est présentée dans la suite de ce chapitre. Le tableau 3.1 regroupe les mesures de fractions de charge diffusées ainsi que les rendements d'émission électronique par atome diffusé lors de l'interaction en incidence rasante ( $\theta_{eff} \approx 3^\circ$ ) d'ions monochargés d'énergie de quelques centaines d'eV avec une surface de NaCl(001), soit une vitesse  $v$  comprise entre 0,01 u.a. et 0,1 u.a.

Les systèmes sont regroupés suivant le mécanisme de neutralisation identifié, c'est à dire les ions  $S^+$ ,  $C^+$  et  $Xe^+$  dont l'énergie potentielle suggère qu'ils peuvent se neutraliser par transfert quasi-résonnant ( $IP \approx E_{bv}$ ); puis les ions  $Ne^+$  et  $He^+$  dont l'énergie du niveau fondamental du neutre indique une neutralisation de type Auger ( $IP \geq 2 \cdot E_{bv}$ ). L'interaction des ions de la région intermédiaire dans laquelle l'énergie potentielle est trop importante pour un transfert résonnant et insuffisante pour un mécanisme de type Auger est étudiée afin de déterminer le processus de neutralisation. Une discussion termine ce chapitre et montre l'importance de la double-capture électronique corrélée comme voie de neutralisation pour les ions de la zone intermédiaire.

### 3.1 Transfert électronique résonnant

Lorsque le potentiel d'ionisation du niveau fondamental d'une espèce atomique est très proche de l'énergie de liaison des électrons de la bande de valence d'une surface, un électron de la bande de valence peut être transféré vers l'ion monochargé incident et conduire ainsi à la neutralisation de façon très efficace. La probabilité de transfert dépend du recouvrement des fonctions d'ondes des états électroniques.

Nous présentons dans la suite le cas des ions  $S^+$ ,  $C^+$  et  $Xe^+$  dont le niveau fondamental présente un potentiel d'ionisation égal à 10,36 eV pour le soufre, 11,26 eV pour le carbone et 12,13 eV pour le xénon. Considérant une énergie du milieu de la bande de valence de la surface de NaCl(001) à environ 10 eV et une largeur de la bande de valence de 3 eV [Poole *et al.*, 1973a, Dieckhoff *et al.*, 1992, Wertheim *et al.*, 1995], nous attendons une forte probabilité de neutralisation pour ces ions monochargés. Nous pouvons définir la fraction de neutralisation comme étant la fraction d'ions positifs n'ayant pas survécus à l'interaction ( $F_{neutralisation} = 1 - P_{survie}$ ), ce qui peut aussi être vu, en négligeant l'ionisation, comme la somme des fractions de neutres et d'ions négatifs diffusés reportées

### 3 Neutralisation d'ions monochargés au-dessus d'une surface de NaCl(001)

	$IP$	$E_a$	$E_0$	$v$	$\theta_{eff}$	$F_{A^+}$	$F_{A^0}$	$F_{A^-}$	$\gamma_{e^-}^0 (A^+)$
	eV	eV	eV	u.a.	degré	%	%	%	
Soufre	10,36	2,08	2000	0,050	2,9	0,02	96,62	3,36	0,26
Carbone	11,26	1,27	1000	0,058	2,9	0,02	99,59	0,38	0,25
Xénon	12,13	< 0	500	0,012	3,4	6,36	93,64	-	$10^{-3}$
Hydrogène	13,60	0,75	300	0,100	2,7	14,19	85,14	0,67	0,13
Oxygène	13,62	1,46	500	0,036	3,4	0,03	90,60	9,37	0,19
Krypton	14,00	< 0	800	0,020	2,7	61,57	39,43	-	0,16
Azote	14,53	< 0	500	0,038	2,7	-	100	-	0,12
Argon	15,76	< 0	500	0,022	2,8	61,70	39,30	-	0,17
Fluor	17,42	3,40	1000	0,046	2,8	7,33	55,11	37,56	0,35
Néon	21,56	< 0	700	0,038	3,0	0,51	99,49	-	0,34
Hélium	24,59	< 0	400	0,073	3,4	-	100	-	0,76

TAB. 3.1: Mesures expérimentales des fraction de charge diffusées ( $F_{A^+}, F_{A^0}, F_{A^-}$ ) et de l'émission électronique des atomes diffusés ( $\gamma_{e^-}^0 (A^+)$ ) lors de l'interaction en incidence rasante d'ions positifs d'énergie  $E_0$ .

dans le tableau 3.1 ( $F_{neutralisation} = F_{A^0} + F_{A^-}$ ). Par notre technique de mesure de la perte d'énergie de la particule diffusée en coïncidence avec la détection de l'émission électronique, nous vérifions que l'ion positif diffusé provient de la survie de la particule incidente et non pas de l'ionisation d'un atome créé au-dessus de la surface.

#### 3.1.1 Soufre

Nous avons étudié l'interaction d'ions  $S^+$  d'énergie égale à 2000 eV, soit une vitesse de 0,050 u.a., pour un angle d'incidence effectif de 2,9° par rapport à la surface. L'émission électronique mesurée en coïncidence avec les neutres diffusés est de 0,26 électron, elle est de 0,24 pour les ions négatifs. L'analyse en fraction de charge donne 96,62% de neutres, 3,36% de négatifs soit une fraction de neutralisation de 99,98%. Afin de nous assurer que les ions positifs observés ne sont pas dûs à l'ionisation des neutres, nous avons étudié l'interaction d'atomes de soufre avec la même énergie incidente et le même angle d'incidence. La fraction de neutres diffusés est de 97,39% et 2,61% d'ions négatifs et surtout nous n'observons pas d'ions positifs diffusés. Nous pouvons donc conclure qu'il n'y a pas d'ionisation des atomes de soufre à l'énergie de 2000 eV et la fraction d'ions positifs diffusés lors de l'incidence d'ions monochargés est bien égale à la fraction de survie de l'ion en face de la surface de NaCl(001).

La figure 3.1 représente les spectres de perte d'énergie de différentes espèces diffusées lors de l'interaction d'ions  $S^+$  d'énergie égale à 2000 eV en incidence rasante ( $\theta_{inc} = 2,9^\circ$ ) sur une surface de NaCl(001). La perte d'énergie est enregistrée en coïncidence avec l'émission électronique et nous pouvons donc déterminer les spectres en fonction du nombre d'électrons émis. Les spectres des neutres ayant émis un électron ou n'ayant émis aucun électron ainsi que le spectre des ions négatifs n'ayant pas émis d'électron sont représentés. Nous remarquons des structures dans la perte d'énergie, caractéristiques des cycles de capture-perte de l'ion négatif (voir la section 2.2 et la figure 2.7). Pour faciliter la lecture

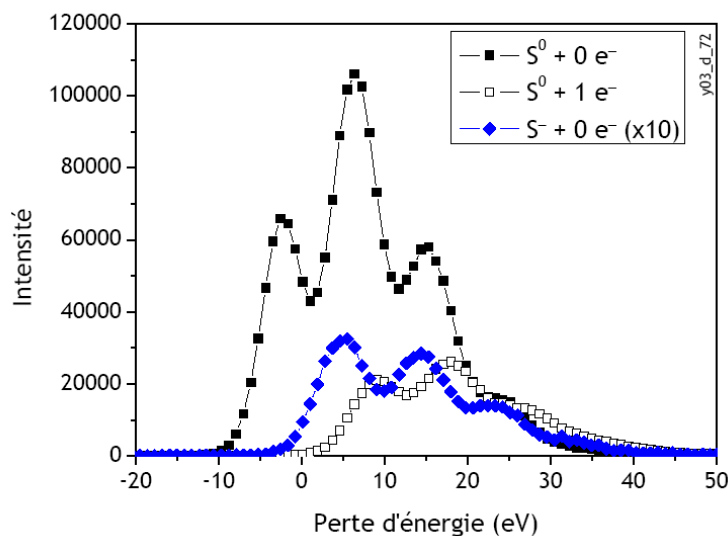


FIG. 3.1: Interaction d'ions  $S^+$  à 2000 eV d'énergie avec une surface de NaCl(001) avec un angle d'incidence de  $2,9^\circ$  : spectre de perte d'énergie des atomes de soufre diffusés en coïncidence avec zéro électron (carrés pleins), en coïncidence avec un électron (carrés vides) et pour les ions négatifs diffusés en coïncidence avec zéro électron (losanges).

nous utiliserons pour décrire les différents pics la notation  $(S^q, n_e, n_{exc})$  avec  $q$  la charge de la particule diffusée,  $n_e$  le nombre d'électrons émis et  $n_{exc}$  le nombre d'excitons peuplés.

La perte d'énergie du premier pic du spectre des atomes de soufre n'ayant pas émis d'électron ( $S^0, 0, 0$ ) est légèrement négative ( $\Delta E [S^0, 0, 0] = -2,00 \text{ eV} \pm 0,5 \text{ eV}$ ). Cela semble suggérer que l'électron capturé provient du haut de la bande de valence et que la perte d'énergie élastique due à l'excitation des phonons optiques (voir l'annexe A) est quasiment nulle indiquant une capture à grande distance de la surface. Les pics suivants du spectre sont régulièrement espacés et correspondent aux cycles de création de l'ion négatif avec détachement de l'électron vers l'exciton. Dans le cas du soufre, l'affinité électronique ( $E_a(S) = 2,08 \text{ eV}$ ) est plus élevée que l'énergie de liaison de l'exciton (typiquement de 1 eV) mais lors des collisions avec les sites halogènes la promotion du niveau d'affinité électronique permet à l'ion négatif de détacher son électron vers l'état excité. Un atome n'ayant pas émis d'électron présente donc une probabilité importante de réaliser plusieurs cycles de capture-perte, nous retrouvons le phénomène observé lors de l'interaction de protons avec une surface de LiF(001) par Roncin et co-auteurs [Roncin *et al.*, 1999].

Le premier pic du spectre de l'ion négatif ( $S^-, 0, 0$ ) est décalé d'environ une dizaine d'eV du pic de capture directe ( $S^0, 0, 0$ ) ce qui montre que l'ion négatif est formé à partir du neutre. Ce pic présente une perte d'énergie plus faible que le second pic du neutre en coïncidence avec zéro électron ( $S^0, 0, 1$ ) qui correspond au détachement de l'électron vers l'exciton ; l'affinité électronique du soufre est plus élevée que l'énergie de liaison de l'exciton

L'écart entre deux pics successifs d'un même spectre donne accès à l'énergie de liaison de



### 3 Neutralisation d'ions monochargés au-dessus d'une surface de NaCl(001)

$n_s$	$P_{c\ in}$	$P_a$	$B_{exc}$	$P_d$	$P_{d\ out}$	$P_i$	$P_c$
9	1	0,20	0,79	0,72	0,39	0	0

TAB. 3.2: Paramètres du modèle binomial pour reproduire les données expérimentales de la diffusion d'ions  $S^+$  sur une surface de NaCl(001) avec une énergie de 2000 eV et un angle d'incidence de  $2,9^\circ$ .

l'exciton. Lors d'un cycle de capture-perte, un électron est amené de la bande de valence vers le niveau excité via l'ion négatif :

$$\Delta E(S^q, e, n + 1; S^q, e, n) = E_{bv} - E_{exciton} = 8,7\text{ eV} \pm 0,5\text{ eV} \quad (3.1)$$

où  $E_{bv}$  est l'énergie des électrons Cl-3p de la bande de valence et  $E_{exciton}$  est l'énergie de liaison de l'état excité. Dans le cas du soufre, nous n'avons pas pu mesurer la valeur de l'énergie de la bande de valence comme dans le cas du carbone (voir 3.1.2). En considérant, une énergie des électrons de la bande de valence de la surface de NaCl(001) de 10 eV, nous trouvons que l'énergie de liaison de l'exciton est :

$$E_{exciton} = 1,3\text{ eV} \pm 1,0\text{ eV} \quad (3.2)$$

L'énergie de liaison de l'exciton de surface du NaCl(001) mesurée par cette méthode est comparable à celle mesurée par Roncin et co-auteurs pour l'exciton de surface du LiF(001) [Roncin *et al.*, 1999].

Comme lors des études avec la surface de LiF(001), l'énergie d'excitation de l'exciton ( $E_{bv} - E_{exciton}$ ) mesurée lors de la diffusion d'ions est plus élevée que celle obtenue par la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (en anglais *Electron Energy Loss Spectroscopy* ou en abrégé EELS). Pour la surface de NaCl(001), l'énergie de l'exciton est mesurée entre 7,5 eV et 7,85 eV [Roy *et al.*, 1985, Cox et Williams, 1986, Dieckhoff *et al.*, 1992, Zielasek *et al.*, 2000] alors que nous mesurons une énergie d'excitation de 8,7 eV. Hess et co-auteurs ont proposé une nouvelle méthode de mesure de l'énergie de l'exciton basée sur la désorption atomique stimulée par photon ultra-violet (en anglais *Velocity Resolved Atomic Desorption* ou en abrégé VRAD) [Hess *et al.*, 2004], l'énergie de l'exciton qu'ils ont mesurée est plus faible égale à 6,9 eV. Cette valeur est appuyée par des calculs de l'énergie de liaison de l'exciton de surface réalisés par le groupe de Alexander Schluger à Londres. De manière surprenante, leurs calculs pour l'exciton dans le volume donnent une valeur proche de notre mesure alors que la diffusion d'ions est uniquement sensible à la première couche atomique. La question de cette différence dans les valeurs de l'énergie de liaison de l'exciton mesurées par ces méthodes reste donc ouverte.

À l'aide du modèle de capture-perte de l'ion négatif présenté à la section 2.2.1, nous pouvons reproduire les différentes mesures expérimentales : fraction de charge, émission électronique et spectres de perte d'énergie. Le modèle calcule les différentes populations diffusées en considérant  $n_s$  sites effectifs et les probabilités des différents mécanismes :

- neutralisation en voie d'entrée de l'ion positif incident  $P_{c\ in}$

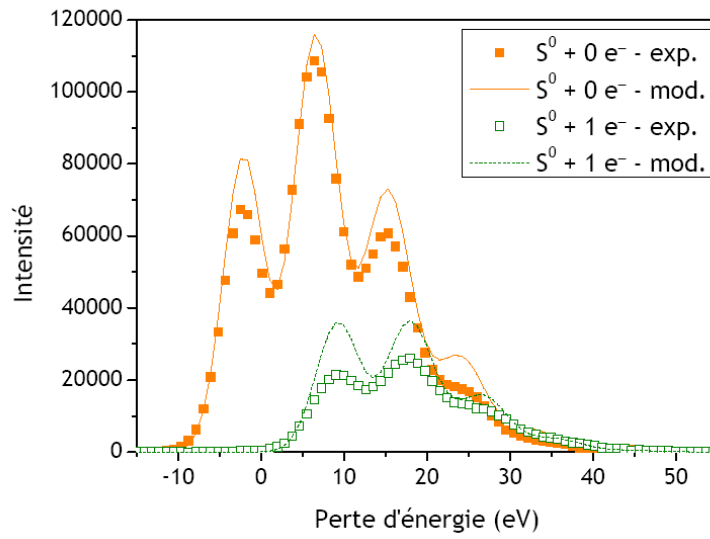


FIG. 3.2: Interaction d'ions  $S^+$  sur une surface de NaCl(001) avec une énergie de 2000 eV et un angle d'incidence de  $2,9^\circ$ . Comparaison des spectres de perte d'énergie expérimentaux avec le modèle binomial pour les atomes de soufre diffusés.

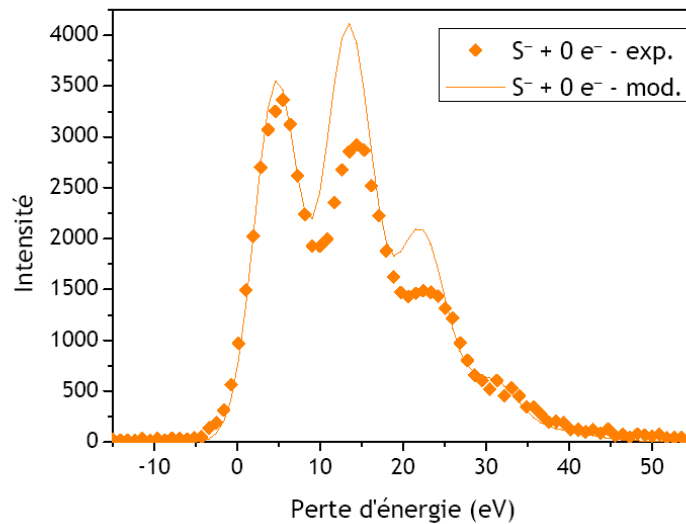


FIG. 3.3: Interaction d'ions  $S^+$  sur une surface de NaCl(001) avec une énergie de 2000 eV et un angle d'incidence de  $2,9^\circ$ . Comparaison des spectres de perte d'énergie expérimentaux avec le modèle binomial pour les ions négatifs  $S^-$  diffusés n'ayant pas émis d'électron.

- attachement de l'électron  $P_a$  ;
- rapport de branchement vers l'exciton  $B_{exc}$  ;
- détachement de l'électron  $P_d$  ;
- détachement de l'ion négatif en voie de sortie  $P_{d\ out}$  ;
- ionisation du neutre  $P_i$  ;
- capture d'un électron  $P_c$ .

Dans le cas du soufre, nous n'observons pas d'ionisation du neutre et il est donc inutile de considérer la capture par l'ion positif ainsi créé. Si nous considérons que tous les ions positifs se neutralisent en voie d'entrée ( $F_{neutralisation} = 99,98\%$ ) et que la particule diffusée passe au-dessus de neuf sites halogènes, nous trouvons un accord satisfaisant entre les résultats expérimentaux et le modèle en considérant les valeurs reportées dans le tableau 3.2. Les figures 3.2 et 3.3 comparent les spectres obtenus par le modèle à ceux mesurés expérimentalement. Pour calculer les spectres de perte d'énergie, nous considérons les populations calculées par le modèle binomial et nous simulons la perte d'énergie en considérant l'énergie de liaison des électrons de la bande de valence, l'énergie de liaison de l'exciton, l'énergie moyenne de l'électron émis, le potentiel d'ionisation et l'énergie du niveau d'affinité électronique du projectile. Les spectres du modèle ont été obtenus avec une énergie de la bande de valence  $E_{bv} = 10,0$  eV, une énergie de liaison de l'exciton  $E_{exciton} = 1,4$  eV et une énergie moyenne des électrons émis  $E_e = 1,3$  eV.

Avec des atomes incidents avec un angle d'incidence effectif proche de celui des ions  $S^+$ , nous remarquons que le rendement électronique des neutres diffusés est comparable ( $\gamma_{e^-}^0(S^0) = 0,21$  et  $\gamma_{e^-}^0(S^+) = 0,26$ ) ainsi que la fraction d'ions négatifs diffusés (2,6% avec les atomes et 3,4% avec les ions). Il semble donc que l'ion positif  $S^+$  se neutralise de façon quasi-résonnante lors de l'approche de la surface puis se comporte comme un atome de soufre diffusé, il perd la mémoire de son état initial d'ion positif. Les différences observées lors de l'incidence d'ion positif ou d'atome peuvent s'expliquer par de légères différences dans l'angle d'incidence.

### 3.1.2 Carbone

Le potentiel d'ionisation du niveau fondamental de l'atome de carbone est en résonance avec le bas de la bande de valence de la surface de NaCl(001) ( $IP(C) = 11,26$  eV). Lors de la collision, la promotion du niveau de l'atome doit augmenter la probabilité du transfert électronique résonnant. Les résultats obtenus avec les ions  $C^+$  diffusés sur la surface de NaCl(001) sont similaires à ceux obtenus lors de l'interaction des ions  $S^+$  avec la même surface, nous observons un taux de neutralisation supérieur à 99%. La fraction d'ions négatifs diffusés est plus faible probablement en raison d'une espèce négative moins stable détachant plus facilement l'électron supplémentaire.

La figure 3.4 représente les spectres de perte d'énergie en coïncidence avec l'émission électronique pour les atomes de carbone diffusés lors de l'interaction d'ions  $C^+$  avec une énergie de 1000 eV et un angle d'incidence de  $2,9^\circ$ . Nous remarquons à nouveau les structures dues aux cycles de capture-perte de l'ion négatif. La perte d'énergie associée au premier pic du spectre des carbone neutre diffusé n'ayant pas émis d'électron est égale à

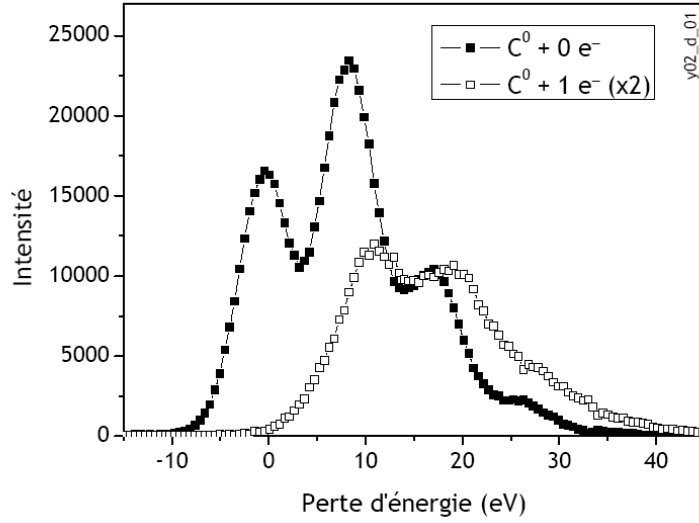


FIG. 3.4: Interaction d'ions  $C^+$  à 1000 eV d'énergie avec une surface de NaCl(001) avec un angle d'incidence de  $2,9^\circ$  : spectre de perte d'énergie des atomes de carbone diffusés en coïncidence avec zéro électron (carrés pleins), en coïncidence avec un électron (carrés vides).

$\Delta E [C^0, 0, 0] = -0,2 \text{ eV} \pm 0,5 \text{ eV}$ . Ce faible gain en énergie s'explique par le fait que le niveau fondamental du carbone se situe légèrement en-dessous de la bande de valence de la surface de NaCl(001).

Si nous considérons la différence entre la perte d'énergie des atomes ayant émis un électron ( $C^0, 1, 0$ ) et ceux n'ayant pas émis d'électron ( $C^0, 0, 0$ ), nous avons accès à l'énergie de liaison des électrons Cl-3p de la bande de valence :

$$\Delta E(C^0, 1, 0; C^0, 0, 0) = E_{bv} + E_e$$

avec  $E_e$  l'énergie de l'électron émis. L'énergie moyenne des électrons est de 0,7 eV mais nous pouvons aussi déterminer la perte d'énergie correspondant à l'émission d'un électron d'énergie cinétique nulle. Pour cela, nous utilisons le spectre de temps de vol des électrons en fonction du temps de vol des atomes diffusés ayant émis un électron. En extrapolant le temps de vol, et donc la perte d'énergie, des atomes ayant émis un électron d'énergie cinétique nulle, c'est à dire un temps de vol « infini », nous avons accès à l'énergie de liaison des électrons de la bande de valence. Pour l'interaction d'ions  $C^+$  avec une surface de NaCl(001), nous mesurons donc une énergie de liaison des électrons Cl-3p de la bande de valence :

$$E_{bv} = 10,3 \text{ eV} \pm 1,0 \text{ eV} \quad (3.3)$$

Cette valeur est comparable aux valeurs mesurées par photoémission ultra-violet [Poole *et al.*, 1973a, Wertheim *et al.*, 1995] ou par désexcitation d'atomes métastables [Dieckhoff *et al.*, 1992].

De la même manière que pour le soufre, nous pouvons déterminer l'énergie de liaison

### 3 Neutralisation d'ions monochargés au-dessus d'une surface de NaCl(001)

$n_s$	$P_{c\ in}$	$P_a$	$B_{exc}$	$P_d$	$P_{d\ out}$	$P_i$	$P_c$
9	1	0,18	0,81	0,74	0,90	0	0

TAB. 3.3: Paramètres du modèle binomial pour reproduire les données expérimentales de la diffusion d'ions  $C^+$  sur une surface de NaCl(001) avec une énergie de 1000 eV et un angle d'incidence de  $2,9^\circ$

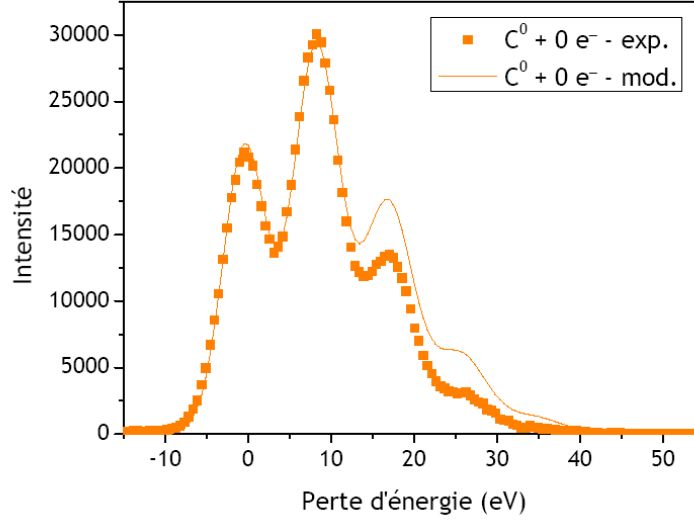


FIG. 3.5: Interaction d'ions  $C^+$  sur une surface de NaCl(001) avec une énergie de 1000 eV et un angle d'incidence de  $2,9^\circ$ . Comparaison des spectres de perte d'énergie expérimentaux avec le modèle binomial pour les atomes de carbone diffusés n'ayant pas émis d'électron.

de l'exciton de surface du NaCl(001). En appliquant la relation 3.1 aux résultats obtenus avec les atomes de carbone, nous obtenons une énergie de liaison de l'exciton :

$$E_{exciton} = 1,6 \text{ eV} \pm 1,0 \text{ eV} \quad (3.4)$$

cette valeur est comparable avec celle mesurée lors de la diffusion de soufre (voir la section 3.1.1).

En appliquant de nouveau le modèle de capture-perte d'électron par l'ion négatif, nous pouvons reproduire les mesures expérimentales. Le tableau 3.3 contient les valeurs considérées pour reproduire les observations. En comparant ces valeurs à celles obtenues par le même modèle dans le cas du soufre (tableau 3.2), nous remarquons que la probabilité de détachement de l'ion négatif en sortie est plus faible pour le soufre ( $P_{d\ out}(S) = 0,39$ ) qui dispose d'un ion négatif plus stable ( $E_a(C) = 1,27 \text{ eV}$  ;  $E_a(S) = 2,08 \text{ eV}$ ). En revanche, la probabilité de détachement sur les sites halogènes est comparable pour les deux particules ( $P_d \approx 0,7$ ) tout comme la probabilité d'attachement ( $P_a \approx 0,2$ ). Cela semble indiquer, que près de la surface, la dynamique du niveau d'affinité électronique des deux atomes compense la différence à l'infini. De même, nous remarquons que le rapport de branche-

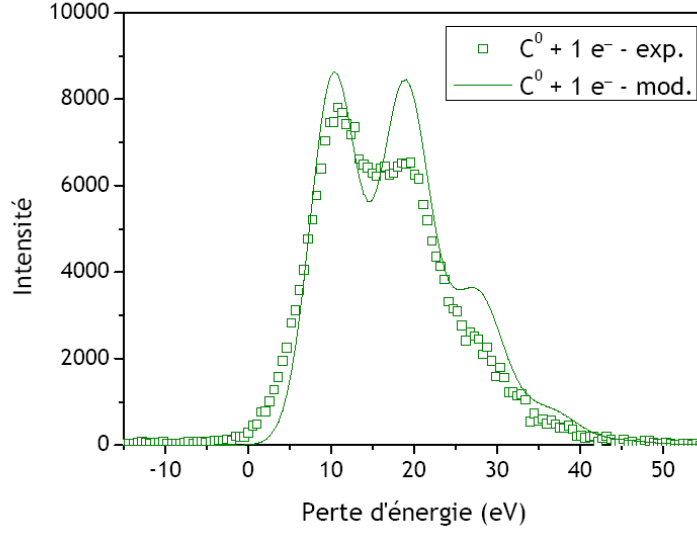


FIG. 3.6: Interaction d'ions  $C^+$  sur une surface de  $NaCl(001)$  avec une énergie de 1000 eV et un angle d'incidence de  $2,9^\circ$ . Comparaison des spectres de perte d'énergie expérimentaux avec le modèle binomial pour les atomes de carbone diffusés ayant émis un électron.

ment vers l'exciton est comparable. Nous avons vu précédemment à la section 2.2 que cette transition peut être modélisé par le modèle de Landau-Zener. La probabilité de la transition est reliée à la vitesse de collision d'après l'équation 2.2. Dans notre cas, les vitesses de collision sont proches pour les deux particules ( $v(C) = 0,058$  u.a. ;  $v(S) = 0,050$  u.a.), il n'est donc pas étonnant de trouver une valeur du rapport de branchement vers l'exciton identique :

$$B_{exc} \approx 0,8 \quad (3.5)$$

Les spectres de perte d'énergie obtenus à partir du modèle sont comparés avec les spectres expérimentaux sur les figures 3.5 et 3.6. Les paramètres utilisés pour ces spectres sont  $E_{bv} = 10,0$  eV,  $E_{exciton} = 1,4$  eV et  $E_e = 0,7$  eV. Le modèle représente bien les mesures expérimentales aussi bien pour les atomes diffusés en coïncidence ou non avec l'émission d'un électron. Les fractions de charge et le rendement électronique sont aussi retrouvés par le modèle.

Comme lors de l'étude du soufre, nous avons mesuré l'émission électronique et la fraction de charge en fonction de la charge de la particule de carbone incidente. Pour un angle d'incidence effectif de  $2,9^\circ$ , les fractions diffusées d'ions négatifs suivant l'espèce incidente sont très proches, 0,36% sous incidence d'atomes  $C^0$  et 0,38% lors de l'interaction d'ions  $C^+$ . Ce comportement semble indiquer que l'ion se neutralise de façon résonnante loin de la surface puis se comporte comme un atome près de la surface.

Par contre, le rendement électronique par atome diffusé est plus élevé lorsque la particule incidente est l'ion monochargé  $C^+$  ( $\gamma_{e^-}^0(C^0) = 0,17$  ;  $\gamma_{e^-}^0(C^+) = 0,25$ ). La présence d'états métastables peut expliquer des rendements électroniques différents. Le tableau 3.4 résume

### 3 Neutralisation d'ions monochargés au-dessus d'une surface de NaCl(001)

$\Delta E(C^+ \rightarrow C^0)$	$^3P$	$^1D$ (1,3 eV)	$^1S$ (2,7 eV)	$^5S$ (5,2 eV)
$^2P$	11,3 eV	10,0 eV	8,7 eV	-
$^4P$ (5,3 eV)	16,6 eV	-	-	12,4 eV

TAB. 3.4: Différence d'énergie entre les états électroniques de l'ion positif  $C^+$  et les états électroniques du neutre pouvant être peuplés.

les transitions possibles entre les états électroniques de l'ion incident et ceux de l'atome de carbone. À partir de l'ion  $C^+$  dans l'état fondamental  $^2P$ , la transition vers l'état excité  $^1D$  de l'atome de carbone est plus résonnante que la transition vers l'état fondamental de l'atome. Suivant l'état électronique de l'atome, l'ion négatif formé dans un deuxième temps sera dans l'état fondamental  $^4S_{3/2}$  ou dans l'état excité  $^2D$ . Ce dernier est moins stable et donc plus sensible au détachement de l'électron vers le vide augmentant l'émission électronique.

La figure 3.7 compare les variations angulaires de la fraction d'ions négatifs diffusée et de l'émission électronique en coïncidence avec les atomes diffusés pour des ions positifs ou des atomes incidents. Le comportement angulaire est le même quelque soit la nature de la particule incidente. Mais nous remarquons, qu'aux angles d'incidence les plus rasants, la fraction d'ions négatifs diffusés est légèrement supérieure avec des ions  $C^+$  incidents. L'émission électronique est systématiquement plus importante lorsque la particule incidente est l'ion positif  $C^+$ . La présence d'états excités dans le faisceau incident n'étant pas maîtrisée, elle peut expliquer ces différences. Toutefois, comme dans le cas du soufre, il semble que l'ion  $C^+$  incident une fois neutralisé se comporte au-dessus de la surface comme un atome de carbone.

En résumé, les ions  $C^+$  se neutralisent de façon quasi-résonnante au-dessus d'une surface de NaCl(001). Une fois neutralisée, la particule réalise des cycles de capture-perte de l'ion négatif conduisant à la population d'excitons de surface et à l'émission électronique mesurée.

#### 3.1.3 Xénon

En raison de la masse élevée du xénon ( $m(Xe) = 131$  u.a.) nous n'avons pas pu transporter des faisceaux avec une énergie supérieure à 500 eV, le rayon de courbure de l'aimant de sélection étant insuffisant pour sélectionner des projectiles lourds et rapides. Les expériences que nous avons menées avec ce projectile sont non pulsées. Nous utilisons donc uniquement la mesure des fractions de charge et de l'émission électronique pour déterminer le processus de neutralisation.

Le niveau fondamental de l'atome de xénon est situé légèrement sous le bas de la bande de valence ( $IP(Xe) = 12,13$  eV). Toutefois, la fraction de neutralisation observée ( $F_{neutralisation} \approx 94\%$ ) lors de la diffusion rasante d'ion  $Xe^+$  à 500 eV d'énergie sur la surface de NaCl(001) indique que le transfert de charge quasi-résonnant est efficace. Cette efficacité s'explique par la promotion, lors de la collision, du niveau fondamental du xénon par la charge image facilitant le transfert de l'électron de la bande de valence vers

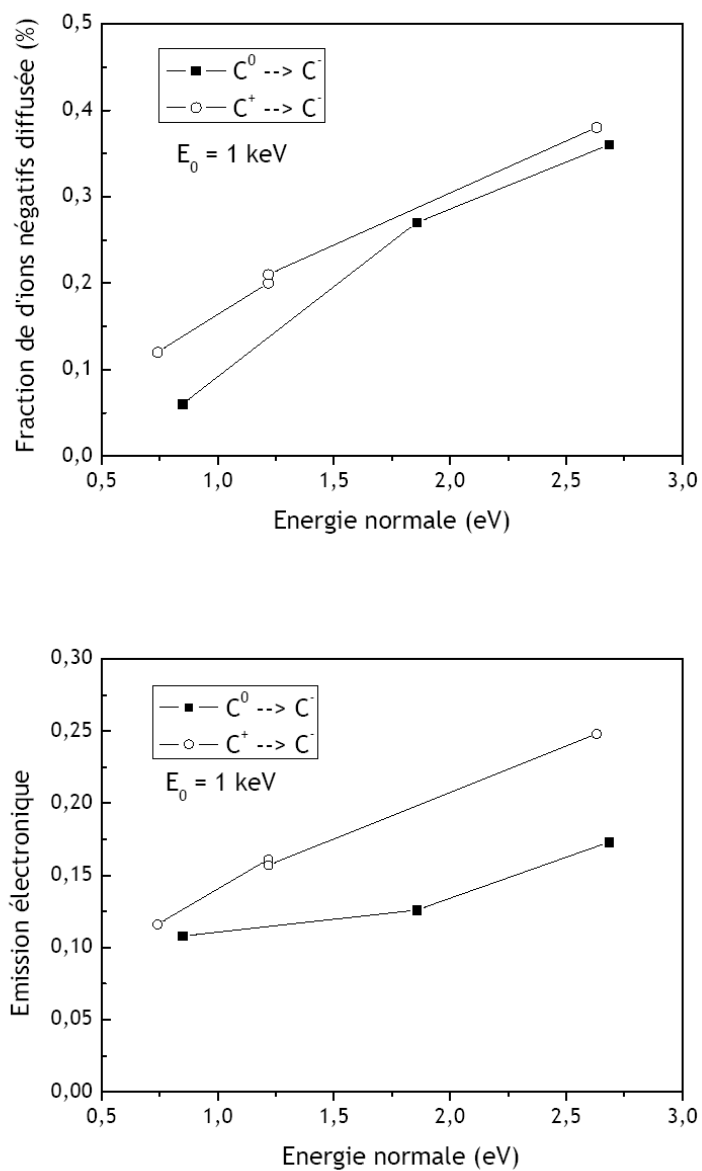


FIG. 3.7: Comparaison de la variation angulaire de la fraction d'ions négatifs diffusés (haut) et de l'émission électronique des atomes de carbone diffusés (bas) suivant la particule incidente.



le niveau énergétique de l'atome.

Comme nous l'avons vu à la section 2.2 l'émission électronique observée lors de la diffusion en incidence rasante d'un ion monochargé est expliquée par la formation au-dessus de la surface d'un ion négatif transitoire qui détache ensuite un électron vers le vide. Le transfert de l'électron de la bande de valence de la surface vers l'ion négatif peut être considéré dans le cadre du modèle de Demkov (cf. la section 2.1). La probabilité de formation de l'ion négatif est alors donnée par l'équation 2.1. La formation de l'ion négatif connaît un seuil qui est relié à la vitesse de la particule, plus elle est rapide moins elle est sensible au défaut d'énergie de la transition le temps d'interaction étant plus court. Ce seuil en vitesse apparaît nettement lorsque la formation de l'ion négatif est étudiée en fonction de la vitesse du projectile comme le montre la figure 2.6. À la faible vitesse de collision étudiée ici ( $v \approx 0,01$  u.a.) et comme le défaut en énergie du transfert est très élevé ( $E_a < 0$  à l'infini), la formation de l'ion négatif  $\text{Xe}^-$  est très peu efficace. L'émission électronique quasi-nulle observée lors de l'interaction du  $\text{Xe}^+$  avec la surface confirme une probabilité très faible de former localement l'ion négatif  $\text{Xe}^-$  précurseur de l'émission électronique.

La fraction de survie de l'ion  $\text{Xe}^+$  ainsi que l'émission électronique totale suivant l'énergie normale sont représentées sur la figure 3.8. Nous observons une légère augmentation de l'émission électronique lorsque l'angle d'incidence de la particule augmente, c'est à dire lorsqu'elle s'approche plus de la surface. En effet lorsque la distance d'approche diminue, l'abaissement du niveau d'affinité électronique est plus important permettant une formation plus aisée de l'ion négatif qui va détacher ensuite l'électron.

Beaucoup plus surprenant, la fraction de survie augmente aussi lorsque l'angle d'incidence augmente. Pour expliquer ce comportement, nous avons modélisé le taux de survie en considérant une succession de collisions binaires entre l'ion et les sites de la surface lors desquelles l'ion peut capturer un électron. Nous obtenons la relation suivante pour la fraction de survie :

$$P_{\text{survie}} = (1 - P_c)^{n_s} \quad (3.6)$$

avec  $P_c$  la probabilité de capturer un électron pour se neutraliser et  $n_s$  le nombre de site.

Lors de la présentation du modèle binomial à la section 2.2.1, nous avons vu l'importance du nombre de sites effectifs pour modéliser l'interaction. Pour modéliser la variation angulaire de ce paramètre, nous considérons qu'il est inversement proportionnel à l'angle d'incidence de la particule :  $n_s = \frac{N_0}{\theta_{inc}}$ , avec  $N_0$  un paramètre ajustable. Ce comportement a été établi par Jérôme Villette lors de l'étude de la perte d'énergie binaire en obtenant avec un modèle simple de suite de collisions binaires les mêmes résultats que ceux obtenus par un calcul de trajectoire considérant le potentiel d'interaction du projectile avec la surface ([Villette, 2000], voir l'annexe A).

Le modèle défini par l'équation 3.6 et après ajustement sur les données expérimentales ( $P_c = 0,2913$  et  $N_0 = 12,5498$ ) est représenté en pointillés sur la figure 3.9. Nous retrouvons bien une augmentation du taux de survie avec l'angle d'incidence liée à la diminution du nombre de sites au-dessus desquels l'ion  $\text{Xe}^+$  peut capturer un électron pour se neutraliser mais la variation angulaire donnée par le modèle est beaucoup plus forte.

La ligne continue de la figure 3.9 représente le même modèle mais en considérant que

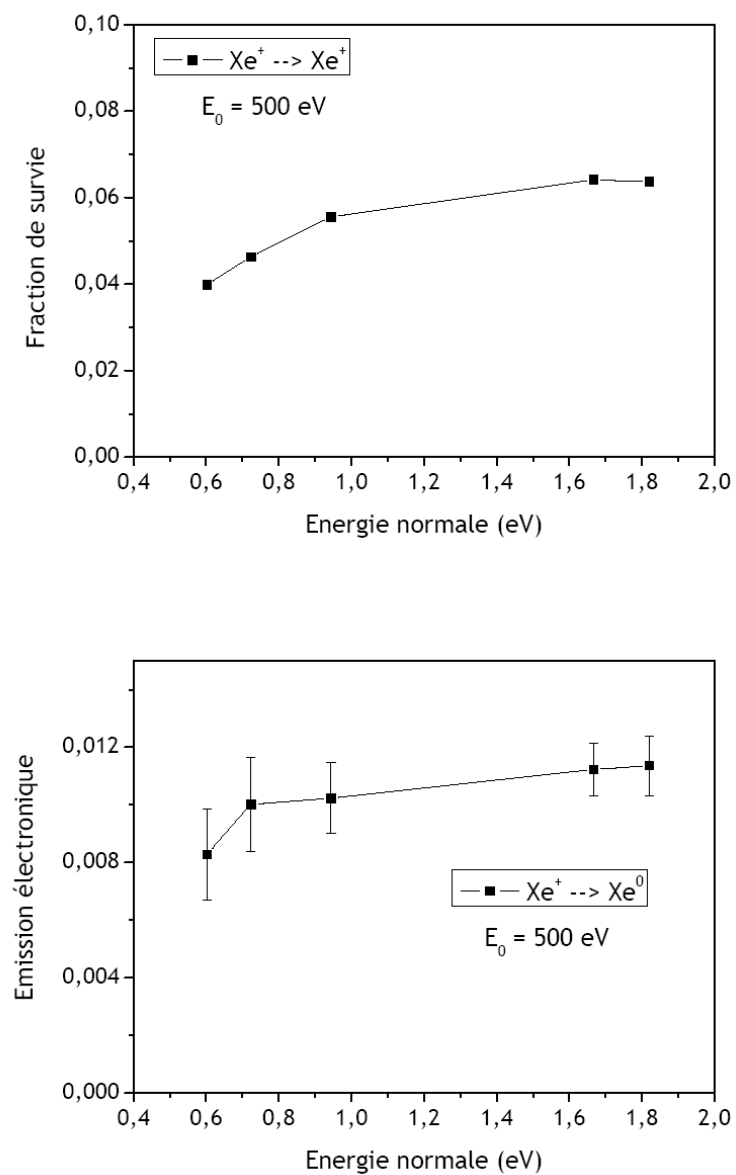


FIG. 3.8: Variation en angle de la fraction de survie de l'ion  $Xe^+$  (haut) et de l'émission électronique des atomes diffusés (bas) lors de l'interaction en incidence rasante d'ions  $Xe^+$  avec une surface de NaCl(001) à 500 eV d'énergie.

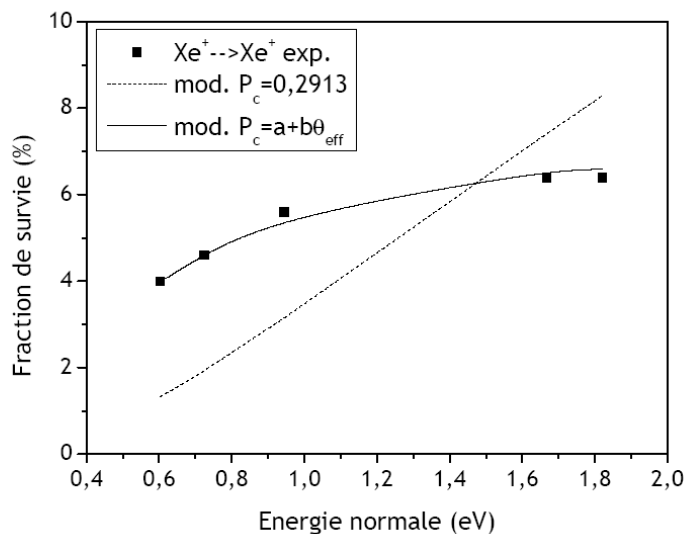


FIG. 3.9: Variation angulaire de la fraction de survie donnée par l'équation 3.6 en considérant une probabilité de capture constante (en pointillés) et une probabilité de capture variant linéairement avec l'angle d'incidence (droite).

la probabilité de capture  $P_c$  est une fonction linéaire de l'angle d'incidence. Ce modèle reproduit mieux les observations ce qui semble indiquer que la probabilité de capture d'un électron augmente légèrement avec l'angle d'incidence. Les collisions étant plus proches, nous pouvons supposer que la promotion du niveau fondamental de l'atome doit être plus grande permettant une meilleure résonance avec le niveau électronique des électrons Cl-3p de la bande de valence. Cette augmentation de la probabilité de capture serait surcompensée par la diminution du nombre de sites actifs, expliquant la variation angulaire de la fraction de survie observée.

## 3.2 Neutralisation de type Auger

Si l'énergie potentielle de l'ion monochargé incident est supérieure à deux fois la valeur de l'énergie des électrons de la bande de valence de la surface, un processus bi-électronique de type Auger peut conduire à la neutralisation. Les atomes légers de gaz rare de néon et d'hélium possèdent un niveau fondamental dont le potentiel d'ionisation est supérieur à 20 eV (21,56 eV pour Ne et 24,59 eV pour He). À priori, les ions monochargés  $\text{Ne}^+$  et  $\text{He}^+$  peuvent donc se neutraliser par un processus de type Auger de façon très efficace. Nos mesures montrent en effet une neutralisation supérieure à 99% pour ces deux espèces.

Pour une neutralisation de type Auger avec émission d'électron, l'énergie potentielle de l'ion incident doit être supérieure à deux fois l'énergie des électrons de la bande de valence qui vont être transférés pendant le processus. Khemliche et co-auteurs [Khemliche *et al.*, 2001] ont montré qu'il faut aussi ajouter l'énergie de la répulsion coulombienne entre les deux trous créés lors de l'interaction; ensuite seulement l'excès d'énergie est donné en

énergie cinétique à l'électron émis. Nous avons donc la relation suivante :

$$IP = 2 \cdot E_{bv} + \Delta E_{t-t} + E_e \quad (3.7)$$

avec  $IP$  le potentiel d'ionisation du niveau fondamental de l'atome,  $E_{bv}$  l'énergie de liaison des électrons Cl-3p de la bande de valence du NaCl(001),  $\Delta E_{t-t}$  l'énergie de répulsion entre deux trous à la surface et  $E_e$  l'énergie de l'électron émis.

En alternative, lorsque l'énergie potentielle de l'ion incident est insuffisante pour vérifier la relation 3.7, l'électron Auger peut peupler la bande de conduction de la surface de NaCl(001) qui se situe légèrement sous le niveau du vide :

$$IP = 2 \cdot E_{bv} + \Delta E_{t-t} - \chi \quad (3.8)$$

avec  $\chi$  l'énergie du bas de la bande de conduction de la surface de NaCl (l'affinité électronique de la surface) qui vaut environ 0,5 eV [Poole *et al.*, 1975].

Enfin, comme nous l'avons vu à la section 2.3, lorsque l'énergie potentielle est encore plus faible un état électronique peut être rendu disponible dans la bande interdite par un processus de type Auger avec population de l'état excité de la surface appelé trion [Khemliche *et al.*, 2001]. Dans ce cas, l'énergie potentielle de l'ion incident doit être égale à :

$$IP = 2 \cdot E_{bv} + \Delta E_{t-t} - E_{trion} \quad (3.9)$$

avec  $E_{trion}$  l'énergie de liaison de l'état excité de la surface. Nous discuterons de ce processus lors de notre étude des mécanismes de neutralisation pour les ions de la région intermédiaire à la section 3.3.

### 3.2.1 Hélium

Pour un angle d'incidence effectif de  $3,4^\circ$ , nous observons une neutralisation complète des ions  $\text{He}^+$  d'énergie égale à 400 eV lors de leur diffusion au-dessus d'une surface de NaCl(001). L'émission électronique mesurée est aussi très élevée avec un rendement électronique supérieur à 0,75 électron par particule diffusée. Ceci semble indiquer que les ions positifs  $\text{He}^+$  se neutralisent efficacement par un mécanisme Auger menant à l'émission d'un électron.

Le rendement électronique mesuré peut paraître surprenant si nous supposons une émission anisotropique de l'électron Auger. La moitié est alors émise vers la surface et l'autre moitié vers le vide, nous nous attendons donc à un rendement de 0,5 électron. Cependant, comme les électrons sont émis au-dessus de la surface, il faut considérer pour les électrons émis vers la surface, la probabilité de réflexion par la surface, augmentant ainsi l'émission électronique vers le vide. Nos mesures suggèrent un coefficient de réflexion d'environ 50% en accord avec celui mesuré pour des électrons d'énergie inférieure à 5 eV ( $r \approx 0,65$ ) par Bazhanova et Fridrikhov [Bazhanova et Fridrikhov, 1976].

La figure 3.10 représente le spectre de perte d'énergie des atomes d'hélium diffusés lors de l'interaction d'ions  $\text{He}^+$  d'énergie incidente de 700 eV sous incidence rasante ( $\theta_{eff} = 2,3^\circ$ )

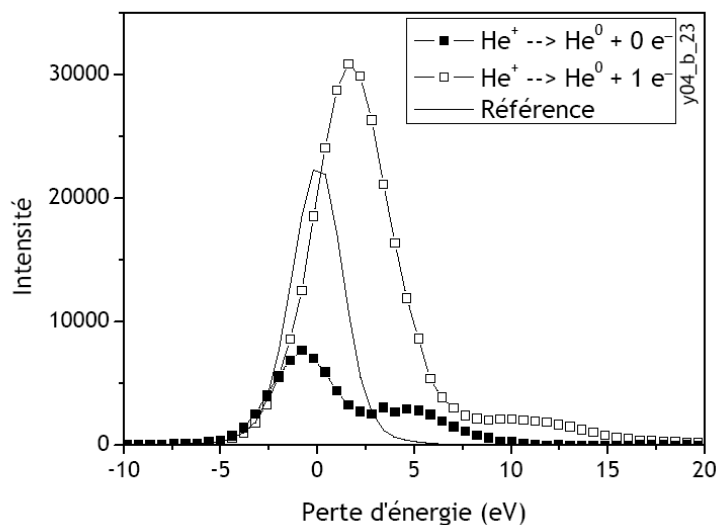


FIG. 3.10: Spectre de perte d'énergie des atomes d'hélium diffusés lors de l'interaction d'ions  $\text{He}^+$  à 700 eV d'énergie avec une surface de NaCl(001) avec un angle d'incidence effectif de  $2,3^\circ$ .

avec une surface de NaCl(001). Le spectre mesuré en coïncidence avec l'émission d'un électron présente un pic résonnant, caractéristique d'une neutralisation Auger, avec une perte d'énergie faible due à l'excitation des phonons optiques ( $\Delta E(\text{He}^0, 1, 0) = 1,7 \text{ eV} \pm 0,3 \text{ eV}$ ).

En comparant cette valeur à l'énergie perdue sur une trajectoire complète par un ion  $\text{He}^+$ , nous pouvons déterminer la distance de capture. Mais nous n'observons pas de survie pour cette énergie d'interaction et cet angle d'incidence. Toutefois, en sachant qu'à une énergie de 1 keV, les ions  $\text{He}^+$  ayant survécus ont une perte d'énergie élastique de 5,7 eV, nous pouvons déduire que la neutralisation Auger a lieu à grande distance de la surface, ceci est d'autant plus vrai que la perte d'énergie par excitation des phonons augmente lorsque la vitesse de la particule diminue (voir l'annexe A).

Les atomes n'ayant pas émis d'électron ont légèrement gagné de l'énergie ( $\Delta E(\text{He}^0, 0, 0) = -0,8 \text{ eV} \pm 0,3 \text{ eV}$ ), ce qui est en accord avec la population de la bande de conduction par l'électron Auger émis vers la surface :

$$\Delta E(\text{He}^0, 0, 0) = 2 \cdot E_{bv} + \Delta E_{t-t} + \Delta E_{bin} + \Delta E_{phonons} - IP - \chi$$

avec  $\Delta E_{bin}$  la perte d'énergie par collisions binaires et  $\Delta E_{phonons}$  la perte d'énergie par excitation des phonons optiques (voir l'annexe A).

La traîne aux énergies élevées des spectres avec ou sans émission électronique de la figure 3.10 correspond à la population d'un état excité de la surface appelé exciton qui peut être liée à la formation de l'ion  $\text{He}^-$  de façon transitoire ou à un mécanisme de promotion. Des observations similaires lors de la diffusion d'ions  $\text{Ne}^+$  sur une surface de LiF(001) ont été interprétées par la formation transitoire de l'ion négatif  $\text{Ne}^-$  au-dessus de la surface

[Khemliche *et al.*, 2002]. Si nous étudions le spectre de perte d'énergie en fonction de l'angle de diffusion, nous observons que le pic associé à la population d'un exciton devient plus important lorsque l'angle augmente. Les collisions plus violentes subies par les particules diffusées à grand angle favorisent les processus inélastiques, en particulier la formation transitoire de l'ion négatif  $\text{He}^-$  par un abaissement du niveau d'affinité électronique dû à des distances d'approche plus faibles.

L'étude de l'interaction avec des ions  $\text{He}^+$  à 1000 eV d'énergie montre que la probabilité de survie est très faible pour cette énergie ( $P_{\text{survie}} \approx \text{qq. } 10^{-4}$ ), la neutralisation Auger est donc très efficace pour les ions  $\text{He}^+$  au-dessus d'une surface de  $\text{NaCl}(001)$ . Bien que l'énergie de liaison des électrons de la bande de valence est deux fois plus élevée que le travail de sortie des surfaces métalliques<sup>1</sup>, le taux de survie est comparable à celui mesuré pour les mêmes particules au-dessus de surfaces d'argent [Wethekam *et al.*, 2003, Bandurin *et al.*, 2004] ou d'aluminium [Wethekam et Winter, 2005]. La figure 3.11 montre les variations angulaires à une énergie de 1000 eV de la survie des ions  $\text{He}^+$  et de l'émission électronique des atomes d'hélium diffusés. Le taux de survie diminue lorsque l'angle augmente et nous n'observons plus de survie pour un angle d'incidence effectif supérieur à  $2,8^\circ$ . L'émission électronique augmente avec l'angle d'incidence pour atteindre 1,2 électrons émis par particule diffusée à un angle d'incidence effectif de  $3,5^\circ$ . Pour expliquer cette augmentation, il faut considérer le modèle de formation de l'ion négatif, précurseur de l'émission électronique. En effet, les spectres de perte d'énergie montrent une fraction de plus en plus importante de particule ayant arrachée un électron supplémentaire à la bande de valence et donc susceptible d'avoir formée un ion négatif transitoire.

Le processus Auger semble donc très efficace pour mener à la neutralisation des ions  $\text{He}^+$  au-dessus de la surface de  $\text{NaCl}(001)$ . Pour comparer avec les études menées avec les surfaces métalliques, nous avons déterminé le taux Auger de la neutralisation ( $\Gamma_{\text{Auger}}$ ). La probabilité de survie au processus de neutralisation peut être écrite sous la forme :

$$P_s = \frac{N}{N_0} = \exp\left(-\frac{t_{\text{eff}}}{\Gamma_{\text{Auger}}}\right) \quad (3.10)$$

avec  $t_{\text{eff}}$  le temps d'interaction effectif pour le mécanisme Auger. Dans le cas du  $\text{NaCl}(001)$ , les électrons sont localisés sur les sites halogènes de la surface (anions  $\text{Cl}^-$ ). Comme nous l'avons vu précédemment pour le modèle binomial, nous pouvons considérer que l'interaction a lieu sur un nombre  $n_{\text{eff}}$  de sites effectifs. En considérant que près de la surface, la trajectoire est parallèle, le temps effectif est donné par le temps nécessaire à la particule pour survoler ces  $n_{\text{eff}}$  sites halogènes :

$$t_{\text{eff}} = \frac{n_{\text{eff}} \cdot a(\text{NaCl})}{v} \quad (3.11)$$

avec  $v$  la vitesse du projectile et  $a(\text{NaCl})$  le paramètre de maille de la surface de  $\text{NaCl}(001)$ . Nous pouvons alors facilement déterminer le taux Auger à partir de la fraction de survie mesurée.

---

1.  $E_{bv}[\text{NaCl}(001)] = 10,3 \text{ eV}$  ;  $W[\text{Ag}(111)] = 4,5 \text{ eV}$  ;  $W[\text{Ag}(100)] = 4,3 \text{ eV}$  ;  $W[\text{Al}(111)] = 4,3 \text{ eV}$

3 Neutralisation d'ions monochargés au-dessus d'une surface de NaCl(001)

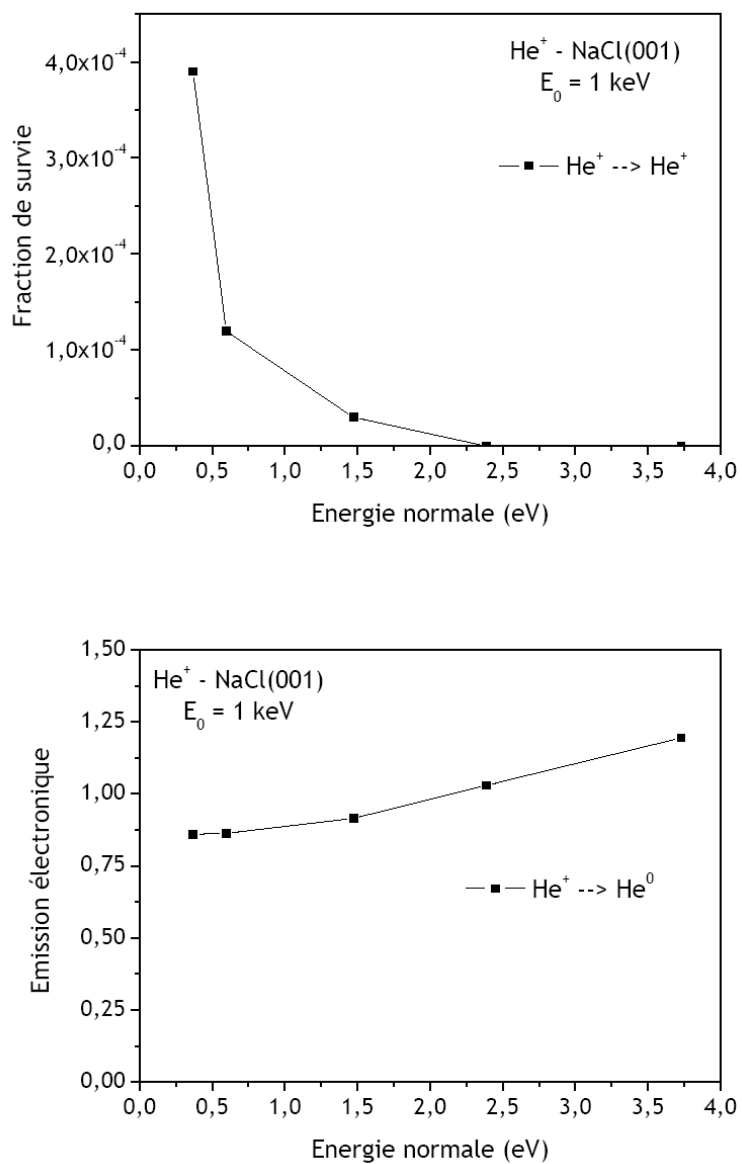


FIG. 3.11: Variation angulaire du taux de survie des ions He<sup>+</sup> (haut) et de l'émission électronique des atomes diffusés (bas) lors de l'interaction d'ions He<sup>+</sup> d'énergie 1000 eV avec une surface de NaCl(001)

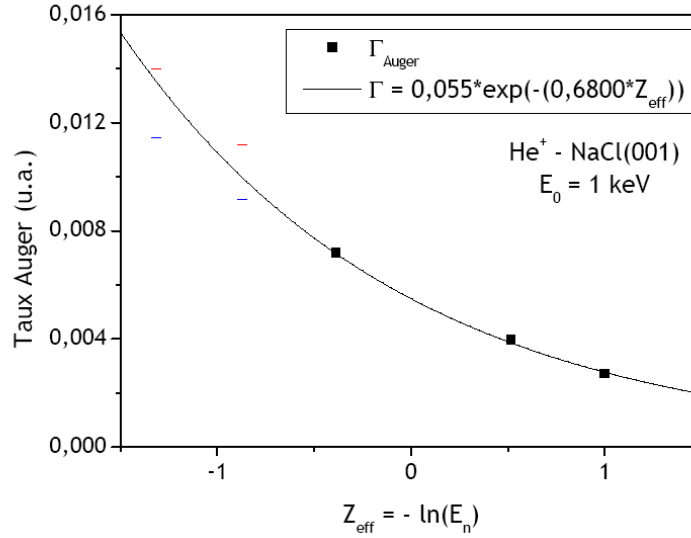


FIG. 3.12: Taux de neutralisation Auger déterminés lors de l'interaction d'ions He<sup>+</sup> d'énergie 1 keV en incidence rasante sur une surface de NaCl(001).

Pour un potentiel de forme exponentielle entre la particule et la surface, Jérôme Villette a montré dans sa thèse [Villette, 2000] que le nombre de sites effectifs est inversement proportionnel à l'angle d'incidence de la particule, comme nous l'avons considéré précédemment lors de l'étude de la fraction de survie des ions Xe<sup>+</sup> à la section 3.1.3.

La figure 3.12 représente le taux Auger en fonction de la distance effective  $Z_{eff}$ . L'interaction Auger dépend de la distance entre la particule et la surface il est donc nécessaire d'introduire une distance effective pour le processus. En considérant que le potentiel d'interaction de la surface est de forme exponentielle, nous pouvons déterminer une distance d'approche effective à partir de la l'énergie normale de la particule  $E_n$  et définie à l'équation 1.1 :

$$Z_{eff} = -\ln(E_n)$$

La probabilité de survie est très faible lorsque l'angle d'incidence augmente, les fractions d'ions He<sup>+</sup> diffusés deviennent difficiles à détecter. Les barres horizontales sur la figure 3.12 représentent les taux Auger déterminés pour les angles d'incidence élevés en considérant des taux de survie de  $3 \cdot 10^{-5}$  et  $3 \cdot 10^{-6}$ .

Les taux Auger déterminés lors de l'interaction d'ions He<sup>+</sup> avec la surface de NaCl(001) sont de l'ordre de quelques  $10^{-3}$  u.a., ces taux sont comparables à ceux mesurés lors de l'interaction d'ions He<sup>+</sup> dans des conditions similaires au-dessus de surfaces métalliques d'argent [Wethekam *et al.*, 2003, Bandurin *et al.*, 2004].

### 3.2.2 Néon

La fraction de neutralisation mesurée lors de l'interaction des ions Ne<sup>+</sup> d'énergie 1000 eV avec la surface de NaCl(001) est très élevée ( $F_{neutralisation}(Ne^+) > 99,5\%$ ). Toutefois, la fraction de survie est supérieure de un à deux ordres de grandeurs à celle observée lors de



l'interaction des ions  $\text{He}^+$  avec la même surface. En effet, l'énergie potentielle des ions  $\text{Ne}^+$  ( $IP(\text{Ne}) = 21,56 \text{ eV}$ ) est à peine suffisante à l'infini pour permettre une neutralisation de type Auger avec émission de l'électron et la condition donnée par l'équation 3.7 n'est pas vérifiée si nous considérons une énergie de répulsion coulombienne entre deux trous identique à celle de la surface de LiF ( $\Delta E_{t-t} \approx 3 \text{ eV}$ ) [Khemliche *et al.*, 2001]. Pour expliquer la neutralisation des ions  $\text{Ne}^+$ , il faut donc considérer que :

- des effets dynamiques avec une promotion du niveau de la bande de valence et un abaissement de celui du niveau fondamental du néon permettent de gagner de l'énergie potentielle ;
- la bande de conduction du NaCl, située à environ 0,5 eV sous le niveau du vide [Poole *et al.*, 1975], offre des états électroniques vides pour une neutralisation de type Auger sans émission de l'électron (*Dark Auger*) suivant la relation 3.8 ;
- l'état excité de la surface appelé trion offre aussi un état électronique libre pour une neutralisation *Dark Auger* mais d'après la relation 3.9 et dans le cas du système  $\text{Ne}^+ - \text{NaCl}(001)$  cela nécessite une énergie potentielle diminuée par rapport à celle disponible à l'infini.

Quelque soit le mécanisme Auger mis en œuvre, la neutralisation des ions  $\text{Ne}^+$  implique un déplacement des niveaux énergétiques lors de la collision. Toutefois, la population du trion semble peu favorable en raison d'une énergie potentielle trop importante.

Pour une énergie de 1 keV, le taux de neutralisation mesuré est très élevé ( $F_{\text{neutralisation}} \approx 99,5\%$ ) mais le rendement électronique des atomes diffusés est deux fois plus faible que celui observé lors de l'interaction des ions  $\text{He}^+$  ( $\gamma_{\text{Ne}^0}(\text{Ne}^+) \approx 0,35$ ). Ces observations suggèrent que l'électron reste sur la surface et semblent indiquer un mécanisme de neutralisation de type Auger où l'électron peuple la bande de conduction de la surface de NaCl(001). Ceci est confirmé par les mesures de perte d'énergie en coïncidence avec les électrons. Lors de la diffusion d'ions  $\text{Ne}^+$  d'énergie 700 eV avec un angle d'incidence effectif de  $3,0^\circ$  sur la surface de NaCl(001), nous avons mesuré une perte d'énergie du neutre diffusé n'ayant pas émis d'électron égale à  $\Delta E [\text{Ne}^0, 0, 0] = 0,5 \text{ eV} \pm 0,3 \text{ eV}$  alors que les atomes ayant émis un électron présentent une perte d'énergie de  $\Delta E [\text{Ne}^0, 1, 0] = 1,0 \text{ eV} \pm 0,3 \text{ eV}$ . En considérant qu'il faut aussi soustraire l'énergie cinétique des électrons, la différence en énergie entre ces deux processus indique que l'état recevant l'électron se situe à moins de 0,5 eV sous le niveau du vide. Cette valeur est largement inférieure à celle observée lors du mécanisme de type Auger avec population du trion observé au-dessus du LiF(001) ( $E_{\text{trion}} \approx 3 \text{ eV}$ , voir la section 2.3) et semble donc indiquer que les ions  $\text{Ne}^+$  se neutralisent par un processus de type Auger pour lequel l'électron est principalement « émis » vers la bande de conduction de la surface.

La faible perte d'énergie des atomes diffusés semble indiquer que le mécanisme Auger de neutralisation a lieu à une distance importante de la surface, la perte d'énergie liée aux processus élastiques étant très faible pour les atomes diffusés comparée à celle des ions  $\text{Ne}^+$  ayant survécu à l'interaction ( $\Delta E [\text{Ne}^+] = 8,1 \text{ eV} \pm 0,3 \text{ eV}$ ).

Nous avons mené une étude de l'interaction des ions  $\text{Ne}^+$  avec une énergie incidente égale à 1000 eV en fonction de l'angle d'incidence. La figure 3.13 représente la variation de

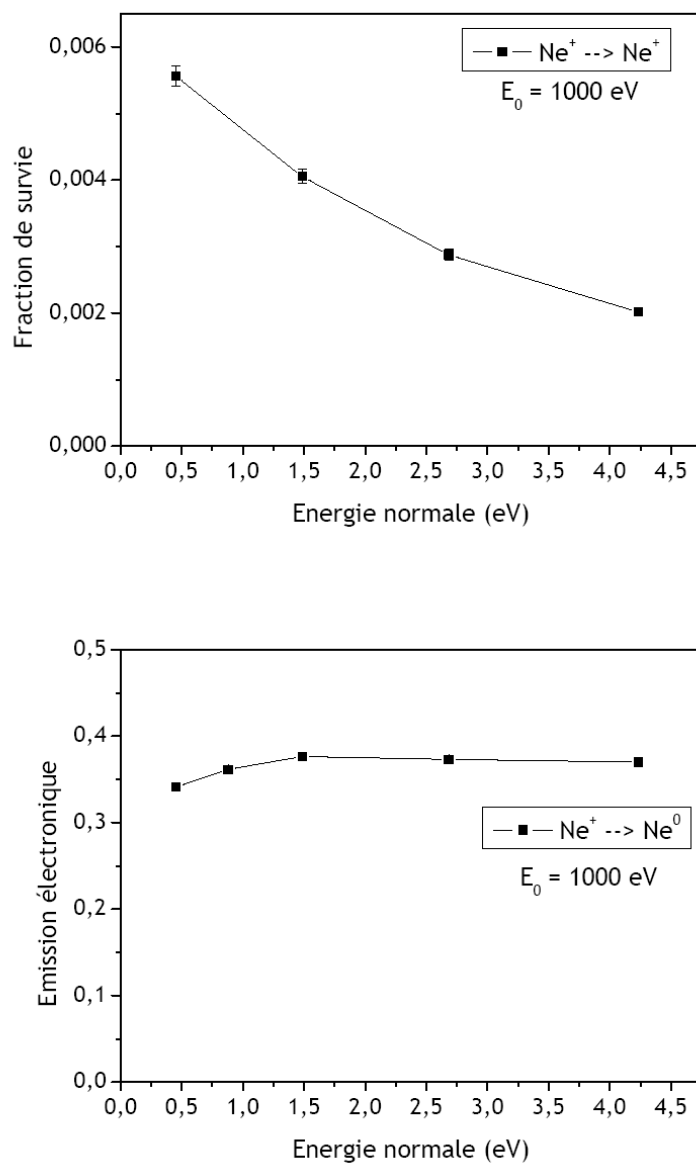


FIG. 3.13: Variation angulaire de la fraction de survie (haut) et de l'émission électronique des atomes diffusés (bas) lors de l'interaction d'ions  $\text{Ne}^+$  d'énergie 1000 eV avec une surface de  $\text{NaCl}(001)$ .

la fraction de survie et de l'émission électronique en fonction de l'énergie normale. Nous observons que la fraction de survie diminue lorsque l'angle d'incidence augmente. L'émission électronique varie peu, elle est de 0,34 électron par atome de néon diffusé pour une énergie normale de 0,5 eV et tend vers  $\gamma_{\text{Ne}^0} = 0,37$  pour les angles d'incidence supérieurs à 2°. Cette dernière observation semble indiquer que le gain en énergie potentielle ne sert pas à émettre l'électron mais permet principalement d'améliorer la probabilité du processus de neutralisation Auger menant au transfert d'un électron dans la bande de conduction de la surface.

La figure 3.14 représente, en fonction de l'énergie incidente des ions  $\text{Ne}^+$  incidents, la fraction de survie des ions  $\text{Ne}^+$  et l'émission électronique des atomes de néon diffusés pour un angle d'incidence effectif de environ 3°. Nous avons accès à l'effet de l'énergie normale sur le processus de neutralisation ainsi qu'à l'effet de la vitesse. Comme pour la variation en angle menée avec des ions  $\text{Ne}^+$  de 1000 eV d'énergie, le taux de survie diminue lorsque l'énergie normale augmente ; la vitesse et l'énergie normale gagnée favorise le mécanisme de neutralisation. L'émission électronique reste constante autour de 0,35 électron émis par atome de néon diffusé jusqu'à une énergie incidente de 2 keV puis elle augmente fortement pour une énergie de 3300 eV. Cette augmentation s'explique par l'ionisation des atomes qui a lieu à cette vitesse. En effet, le spectre de perte d'énergie des ions  $\text{Ne}^+$  de la figure 3.15 montre un pic de perte d'énergie élastique mais aussi des pics inélastiques associés à l'ionisation des atomes neutralisés en entrée par le mécanisme Auger.

La figure 3.16 montre en fonction de l'énergie incidente des ions  $\text{Ne}^+$  la fraction d'ions positifs diffusés due à l'ionisation. Nous remarquons que l'ionisation est nulle pour les énergies inférieures à 2000 eV mais qu'elle devient importante pour l'énergie de 3300 eV expliquant la forte augmentation de l'émission électronique observée pour cette énergie (voir la figure 3.14). La fraction d'ions positifs diffusés est donc composée par la survie de l'ion incident au processus de neutralisation Auger et par l'ionisation des atomes formés par ce processus. Nous nous intéressons dans un premier temps à la neutralisation Auger puis nous présentons une étude de l'ionisation.

De la même manière que lors de l'étude de la neutralisation Auger de l'ion  $\text{He}^+$  sur la surface de NaCl(001) (voir la section 3.2.1), nous avons déterminé le taux Auger effectif  $\Gamma_{\text{Auger}}$  du processus de neutralisation à partir de la probabilité de survie mesurée :

$$\Gamma_{\text{Auger}} = -\frac{t_{\text{eff}}}{\ln P_s}$$

où  $t_{\text{eff}}$  est le temps effectif du modèle de la longueur effective défini à l'équation 3.11. La figure 3.17 représente en fonction de l'énergie normale de la particule le taux de neutralisation Auger des ions  $\text{Ne}^+$  au-dessus d'une surface de NaCl(001) pour deux vitesses différentes ( $v = 0,045$  u.a. et  $v = 0,082$  u.a.). Nous remarquons que le taux Auger augmente lorsque la vitesse de collision de l'ion  $\text{Ne}^+$  augmente. Ce comportement a déjà été observé par Kimura et co-auteurs lors de la neutralisation Auger d'ions  $\text{Ar}^+$  au-dessus d'une surface de KCl(001) lorsque l'énergie varie de 5 keV à 15 keV [Kimura *et al.*, 2004]. Ils ont attribué leurs observations au fait que le mécanisme de neutralisation Auger est cinématiquement assisté, l'énergie potentielle de l'ion  $\text{Ar}^+$  est insuffisante à l'infini pour

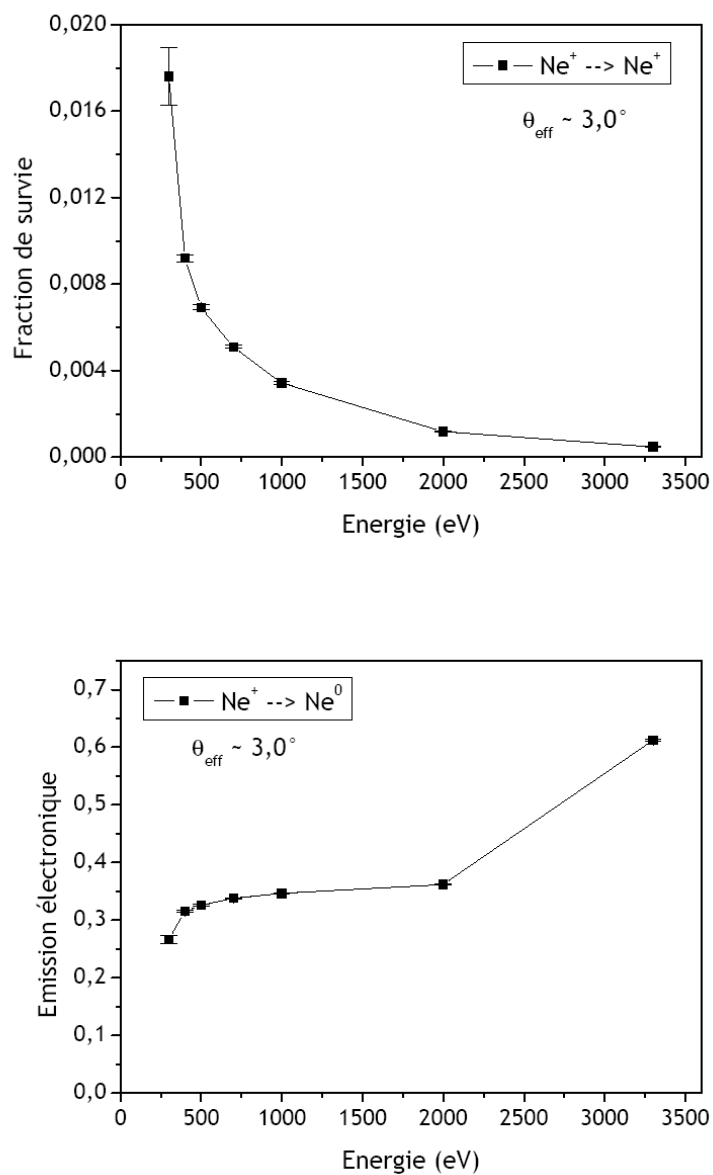


FIG. 3.14: Variation suivant l'énergie incidente de la fraction de survie des ions (haut) et de l'émission électronique des atomes diffusés (bas) lors de l'interaction en incidence rasante d'ions  $\text{Ne}^+$  avec une surface de  $\text{NaCl}(001)$ .

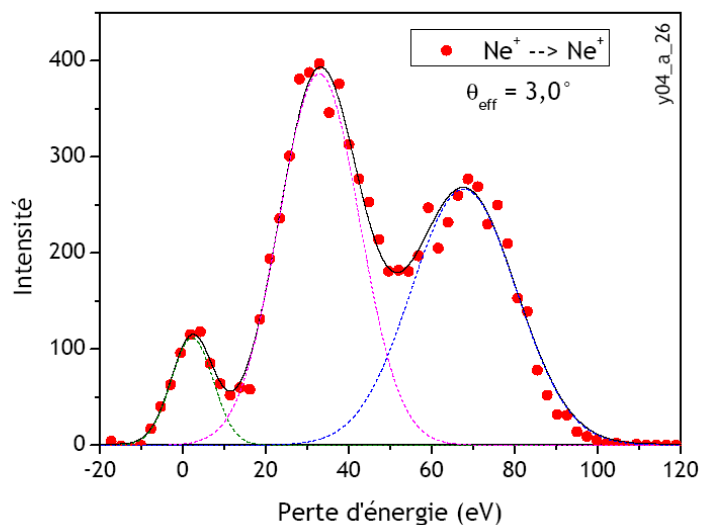


FIG. 3.15: Spectre de perte d'énergie des ions  $\text{Ne}^+$  diffusés lors de l'interaction d'ions  $\text{Ne}^+$  d'énergie 3300 eV avec une surface de NaCl(001) sous un angle d'incidence effectif de  $3,0^\circ$ . Le premier pic est le pic élastique alors que les suivants sont respectivement associés à l'émission d'un électron et de deux électrons.

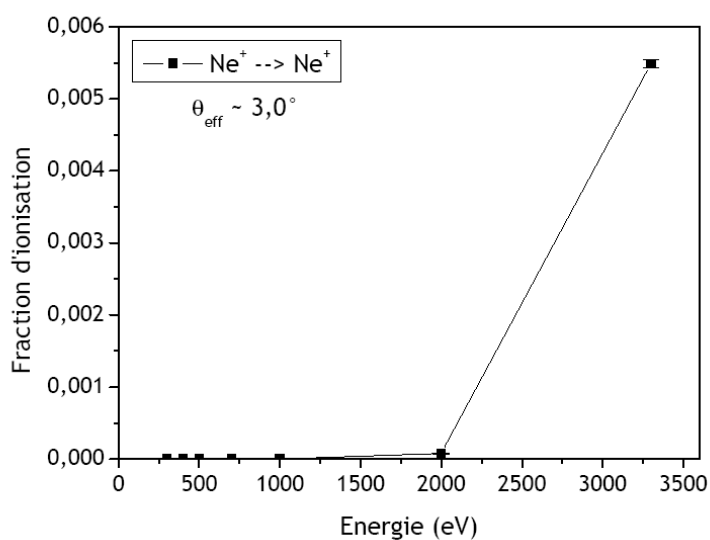


FIG. 3.16: Variation suivant la vitesse de collision de la fraction d'ions  $\text{Ne}^+$  diffusés due à l'ionisation lors de l'interaction d'ions  $\text{Ne}^+$  en incidence rasante avec une surface de NaCl(001).

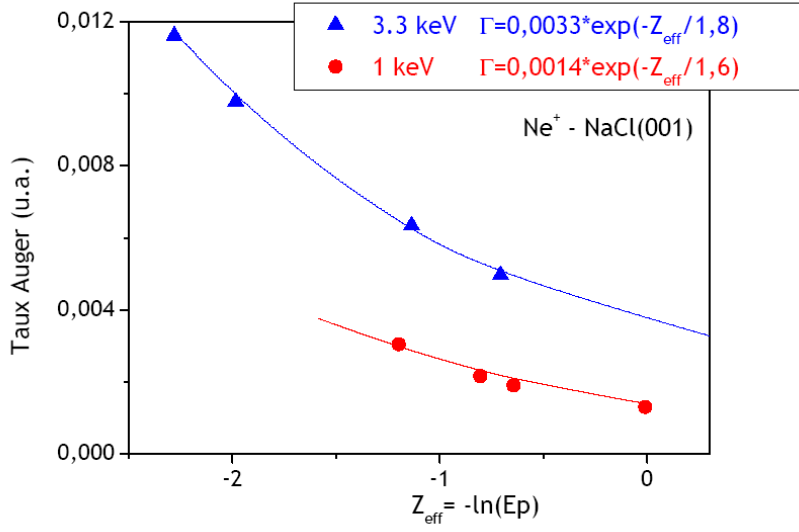


FIG. 3.17: Taux de neutralisation Auger déterminé lors de l'interaction d'ions  $\text{Ne}^+$  en incidence rasante avec une surface de  $\text{NaCl}(001)$  : pour une énergie incidente de 1 keV (ronds) et pour une énergie incidente de 3,3 keV (triangles).

permettre le processus Auger au-dessus d'une surface de  $\text{KCl}$  ( $E_{bv}(\text{KCl}) = 9,6 \text{ eV}$  [Poole *et al.*, 1973a]). Mais dans le cas de la neutralisation Auger des ions  $\text{Ne}^+$  au-dessus de la surface de  $\text{NaCl}(001)$ , l'effet cinématique ne peut pas expliquer l'augmentation du taux Auger avec la vitesse, le mécanisme étant quasiment possible d'un point de vue énergétique à l'infini. Une explication plus plausible est de considérer que la contrainte énergétique sur le seuil de réaction ( $\Delta E \cdot \Delta t \approx 1$ ) peut être partiellement relaxée par l'effet de la vitesse créant ainsi des états libres. Il est toutefois surprenant d'observer cet élargissement collisionnel aux vitesses assez faibles étudiées ici. Des calculs plus précis sont nécessaires afin d'étudier la neutralisation Auger au-dessus des surfaces isolantes.

Si nous comparons avec la neutralisation Auger des ions  $\text{He}^+$  étudiée à la section 3.2.1, nous remarquons que le taux Auger déduit pour les ions  $\text{Ne}^+$  de 3,3 keV est plus faible que pour les ions  $\text{He}^+$  à 1 keV ayant pourtant une vitesse proche (voir la figure 3.12).

En étudiant la variation du rendement électronique en fonction de l'énergie de la particule et si nous négligeons l'augmentation due à l'ionisation au-dessus de 2 keV, nous voyons que l'émission électronique tend vers  $\gamma_{\text{Ne}^0} \approx 0,37$ , nous retrouvons la valeur observée lors de la variation angulaire menée à l'énergie incidente de 1 keV et représentée à la figure 3.13. Dans le même temps, nous observons que la probabilité de survie diminue et semble aussi tendre vers zéro. Afin de comparer ces deux comportements asymptotiques, nous supposons que l'émission électronique est un indice de l'efficacité du mécanisme de neutralisation Auger et nous pouvons alors écrire que la probabilité de survie est reliée à l'émission électronique :

$$P_s \propto (\gamma_{\text{max}} - \gamma_{\text{Ne}^0})$$

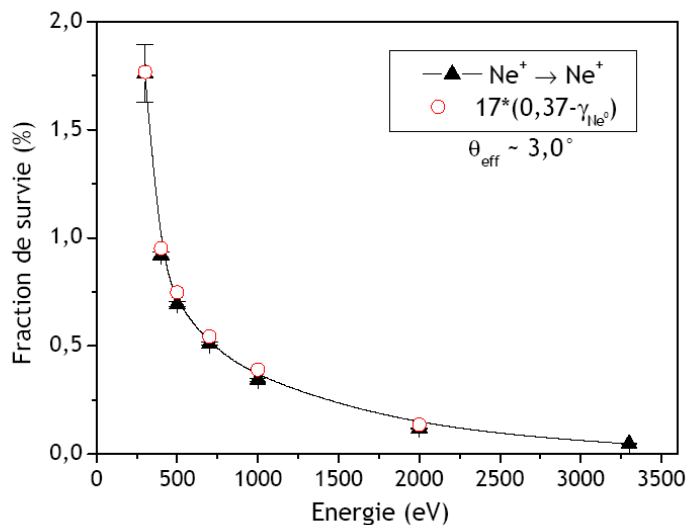


FIG. 3.18: Comparaison avec les données expérimentales de la fraction de survie déduite à partir du rendement électronique.

avec  $\gamma_{max}$  la valeur vers laquelle tend l'émission électronique. Les valeurs déduites de ce modèle sont comparées aux mesures à la figure 3.18, le coefficient de proportionnalité est obtenu par ajustement sur les données expérimentales. Il suggère que lorsque la neutralisation augmente de 1% l'émission électronique augmente de 0,17 électron. Il est impossible que la seule neutralisation soit à l'origine de cette augmentation de l'émission électronique. D'ailleurs, avec ce même coefficient de proportionnalité nous n'arrivons pas à représenter la variation angulaire observée pour les ions  $Ne^+$  à 1 keV. En revanche, ce comportement pourrait indiquer la variation qualitative de la neutralisation Auger lorsque la vitesse augmente, avec une émission vers le vide favorisée.

Nous nous intéressons maintenant à l'ionisation des atomes de néon formés par la neutralisation Auger. La figure 3.15 montre le spectre de perte d'énergie des ions  $Ne^+$  diffusés pour une énergie de 3300 eV et un angle d'incidence effectif de  $3,0^\circ$ . Le premier pic est associé à la diffusion élastique des ions  $Ne^+$  ayant survécu à la neutralisation Auger (voir l'annexe A). Cette perte d'énergie d'environ 4 eV correspond à l'énergie de recul cédée lors des collisions binaires avec les atomes de la surface et à l'énergie perdue par excitation des phonons optiques de la surface (voir l'annexe A). En étudiant en coïncidence l'émission électronique, les deux pics suivants correspondent à des ions  $Ne^+$  ayant émis respectivement 1 et 2 électrons. La perte d'énergie moyenne du premier pic est égale à 29 eV, celle du second pic est égale à 64 eV. La différence d'énergie entre ces pics est quasiment constante lorsque l'angle d'incidence varie comme montré à la figure 3.19. Les pertes d'énergies associées aux processus inélastiques sont étonnantes, elles sont bien plus élevées que le « potentiel d'ionisation » de la surface, c'est à dire à l'énergie de liaison des électrons Cl-3p de la bande de valence, et l'espacement des pics n'est pas régulier indiquant qu'il ne s'agit pas d'une répétition de processus identiques. Cela suggère que le premier pic cor-

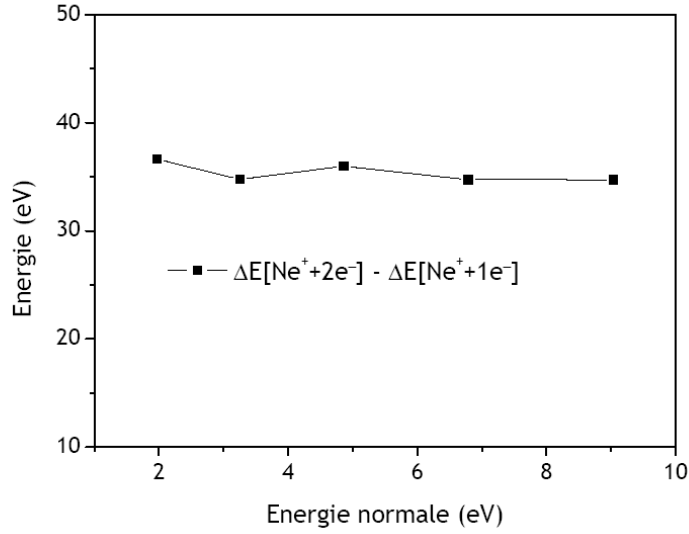


FIG. 3.19: Variation angulaire de la différence de perte d'énergie entre les ions  $\text{Ne}^+$  diffusés ayant émis un électron et ceux ayant émis 2 électrons.

respond à une simple ionisation tandis que le second correspond à une double ionisation. Comme les ions  $\text{Ne}^+$  ne survivent quasiment pas à la neutralisation Auger à cette énergie ( $P_s \approx 5 \cdot 10^{-4}$ ), cette ionisation est due à la collision entre un atome  $\text{Ne}^0$  et la surface. Nous avons donc étudié l'interaction d'atome de néon d'énergie 3,3 keV avec une surface de NaCl afin de vérifier cette hypothèse. À un angle d'incidence de  $2,8^\circ$ , nous mesurons une émission électronique de 0,20 électron par atome diffusé et nous observons aussi la diffusion d'ions positifs. Ceci confirme que l'atome de néon est à l'origine des ionisations et le premier pic inélastique du spectre de la figure 3.15 est dû à l'ionisation des atomes formés lors de la neutralisation Auger. D'ailleurs, la différence de perte d'énergie du premier pic par rapport au pic élastique semble confirmer cette hypothèse :

$$\Delta E_{inel1} - \Delta E_{el} \approx IP(\text{Ne}) + E_e$$

avec  $IP(\text{Ne}) = 21,56$  eV le potentiel d'ionisation du néon et  $E_e = 3,5$  eV l'énergie des électrons détectés en coïncidence avec les ions  $\text{Ne}^+$  diffusés.

La perte d'énergie du second pic est trop importante pour être due à un nouveau cycle de neutralisation-ionisation. Le processus électronique à l'origine de ce second pic inélastique est plus difficile à déterminer. L'énergie de liaison de l'électron Na-2p est égale à 36,4 eV dans la surface de NaCl [Iwan et Kunz, 1978], cette valeur est proche de la différence d'énergie entre les deux pics inélastiques représentée à la figure 3.19. Toutefois, cette énergie peut aussi correspondre à une excitation du projectile suivie d'une désexcitation par un mécanisme Auger impliquant un électron de la surface et conduisant à l'émission d'un électron du projectile. La seule certitude est que ces deux processus inélastiques observés ne sont pas identiques et sont dus à l'ionisation des atomes de néon formés lors de la neutralisation Auger.



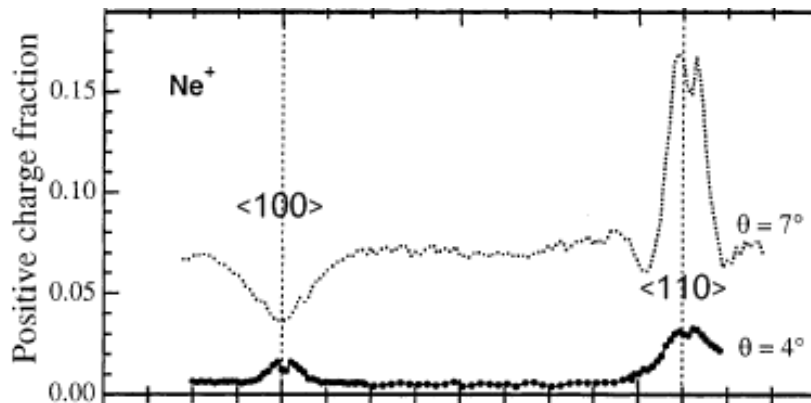


FIG. 3.20: Fraction d'ions positifs diffusés en fonction de l'orientation azimutale de la surface lors de l'interaction d'ions  $\text{Ne}^+$  d'énergie 4 keV avec une surface de NaCl(001) avec un angle d'incidence  $\theta_{inc} = 2^\circ$ , la courbe du bas correspond à l'angle de diffusion spéculaire  $\theta_{diff} = 2^\circ$  et celle du haut à un angle de diffusion  $\theta_{diff} = 5^\circ$ , d'après Richard-Viard et co-auteurs [Richard-Viard *et al.*, 2001].

Pour expliquer cette ionisation, une collision avec un atome de la surface est nécessaire. La collision  $\text{A}^0\text{-Hal}^-$  est communément considérée pour expliquer le transfert d'un électron de la surface vers le projectile en raison d'une énergie de liaison plus faible. Dans le cas de l'ionisation, la situation est différente et il faut considérer la collision  $\text{Ne}^0\text{-Na}^+$  comme l'ont montré Richard-Viard et co-auteurs lors de l'interaction d'ions  $\text{Ne}^+$  d'énergie 4 keV en incidence rasante ( $\theta_{inc} = 2^\circ$ ) sur une surface de NaCl(001) [Richard-Viard *et al.*, 2000, Richard-Viard *et al.*, 2001]. Ils ont étudié, en fonction de l'orientation azimutale de la surface, la fraction d'ions positifs diffusés. La figure 3.20 montre un maximum pour une orientation azimutale de la surface le long de la canalisation  $\langle 110 \rangle$ . Avec cette orientation cristallographique la particule voit des rangées de  $\text{Cl}^-$  et des rangées de  $\text{Na}^+$  (voir la figure 1.4). À l'aide de simulations de trajectoires, ils ont expliqué leurs observations par un processus d'ionisation lors de collisions avec les ions  $\text{Na}^+$  de la surface [Richard-Viard *et al.*, 2001].

Nos résultats sont en accord avec leur étude. À une énergie de 3,3 keV, nos mesures indiquent que le faisceau d'ions  $\text{Ne}^+$  est quasiment uniquement dû à l'ionisation et nous observons aussi qu'une partie des ions positifs sont diffusés avec un angle sur-spéculaire comme le suggère leur mesure de charge à  $\theta_{diff} = 5^\circ$ . D'ailleurs, les trajectoires, qu'ils ont calculées pour les angles sur-spéculaires, montrent que le projectile a rencontré plus d'ions sodium le long de la canalisation  $\langle 110 \rangle$ .

Pour la collision avec les sites alcalins, Richard-Viard et co-auteurs ont considéré la distance d'approche internucléaire mesurée en phase gazeuse par Østgaard Olsen et co-auteurs lors de la collisions d'ions  $\text{Na}^+$  avec des atomes de néon [Østgaard Olsen *et al.*, 1979]. Cet article rassemble des études théoriques et des observations par spectroscopie de photons, d'électrons et de perte d'énergie du projectile de la collision  $\text{Na}^+\text{-Ne}$ . Ils ont ainsi pu observer et identifier différents processus d'ionisation et d'excitation des partenaires de la collision. La figure 3.21 montre les spectres de perte d'énergie des ions  $\text{Na}^+$  diffusés. Comme la masse des atomes de sodium et celle des atomes de néon sont comparables,

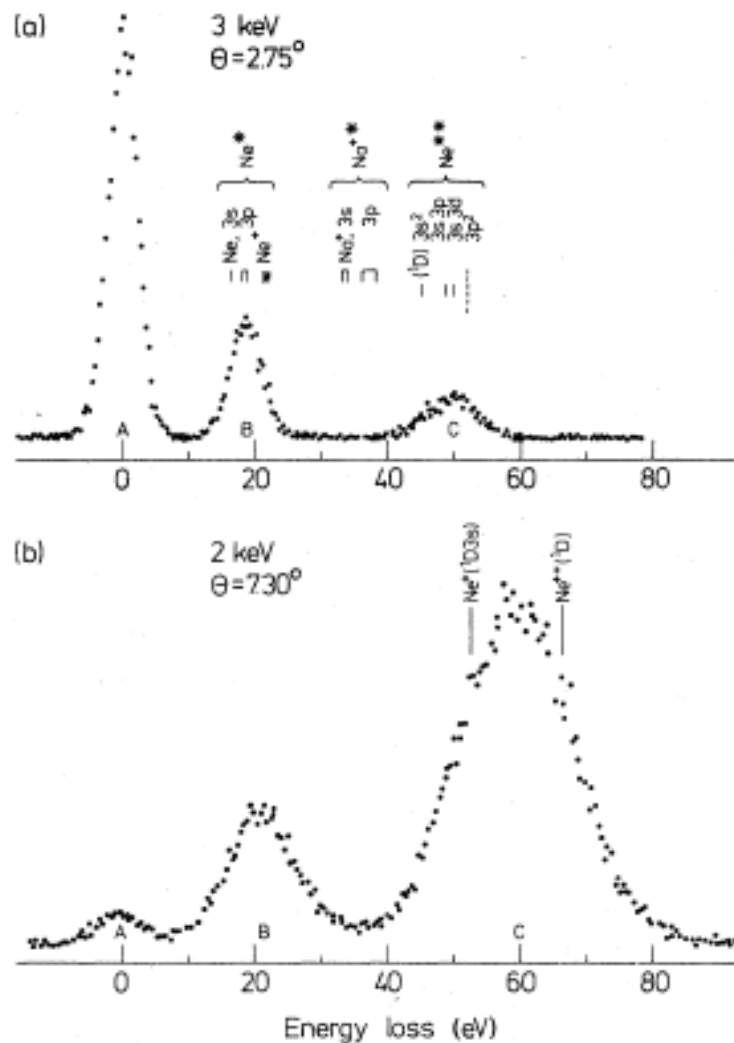


FIG. 1. Energy-loss spectra of scattered  $\text{Na}^+$  ions from  $\text{Na}^+$ -Ne collisions. The spectra are obtained by electrostatic analysis. Peaks *A*, *B*, and *C* correspond to elastic scattering and scattering with one- and two-electron excitations, respectively. (a) shows the dominance of the  $\text{Ne}(2p^5 3p)$  excitation for one-electron excitation, and  $\text{Ne}(2p^4(^1D) n l n' l')$  for two-electron excitation. (b) Shows the importance and marked broadening of the *C* peak at larger scattering angles

FIG. 3.21: Spectres de perte d'énergie des ions  $\text{Na}^+$  diffusés lors de la collision  $\text{Na}^+$ -Ne, (a) énergie incidente de 3 keV et angle de diffusion de  $2,75^\circ$ , (b) énergie incidente de 2 keV et angle de diffusion de  $7,30^\circ$ , d'après Østgaard Olsen et co-auteurs [Østgaard Olsen *et al.*, 1979].

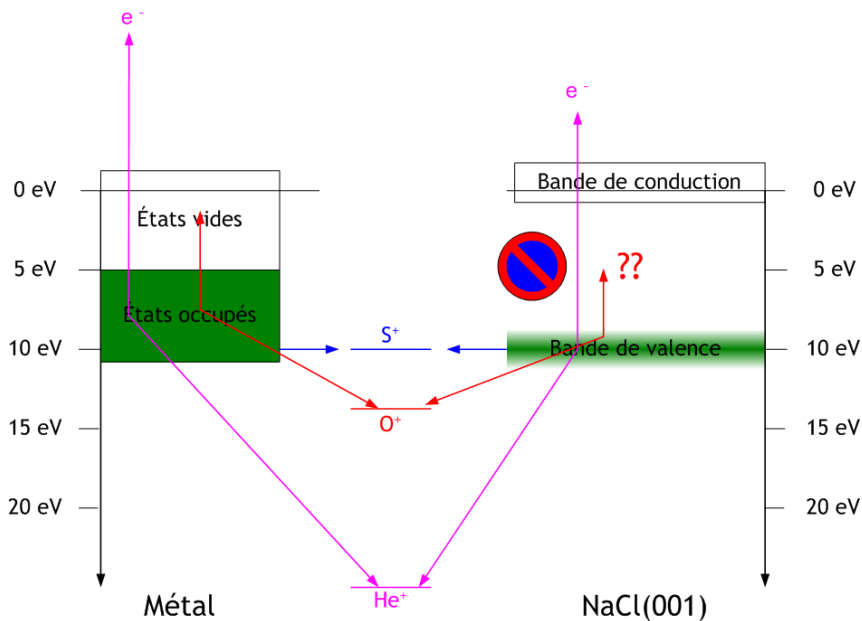


FIG. 3.22: Comparaison de la structure électronique d'une surface métallique et d'une surface de NaCl(001)

il importe peu que le projectile soit l'un ou l'autre ce qui explique la similitude de ce spectre avec celui mesuré lors de l'interaction des ions  $\text{Ne}^+$  avec la surface de NaCl(001) et représenté à la figure 3.15. La différence d'énergie entre les pics inélastiques est comparable à celle que nous avons observée. Les intensités relatives différentes s'expliquent par une énergie incidente et un angle de diffusion différents, la section efficace des processus menant à l'ionisation variant avec l'angle d'incidence et l'énergie. Il n'est pas possible de comparer directement nos résultats (diffuseurs multiples) avec la phase gazeuse (diffuseur unique) de manière quantitative mais cela nous permet d'avoir une bonne comparaison qualitative des processus électroniques mis en œuvre.

En comparant avec l'étude de l'interaction  $\text{Ne}^+$ -NaCl(001) menée par Richard-Viard et co-auteurs et avec l'étude de la collision  $\text{Na}^+$ - $\text{Ne}^0$  en phase gazeuse de Østgaard Olsen et co-auteurs, nous pouvons interpréter les pics inélastiques du spectre d'énergie des ions positifs  $\text{Ne}^+$  diffusés comme étant de l'ionisation des atomes formés lors de la neutralisation Auger éventuellement suivie par de l'ionisation des sites alcalins de la surface ou de l'excitation du projectile.

### 3.3 Région intermédiaire

Pour les cas précédents, nous nous sommes efforcés de démontrer ce qui était largement prévisible *a priori* en considérant l'énergie potentielle disponible à l'infini. Si nous considérons les ions monochargés  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{Kr}^+$ ,  $\text{N}^+$ ,  $\text{Ar}^+$  et  $\text{F}^+$ , le processus menant à leur neutralisation est moins évident. En particulier si nous comparons la structure électronique d'un métal à celle d'un isolant comme sur la figure 3.22, nous voyons qu'au-dessus d'un métal l'ion  $\text{O}^+$  peut facilement se neutraliser par un mécanisme de type Auger avec

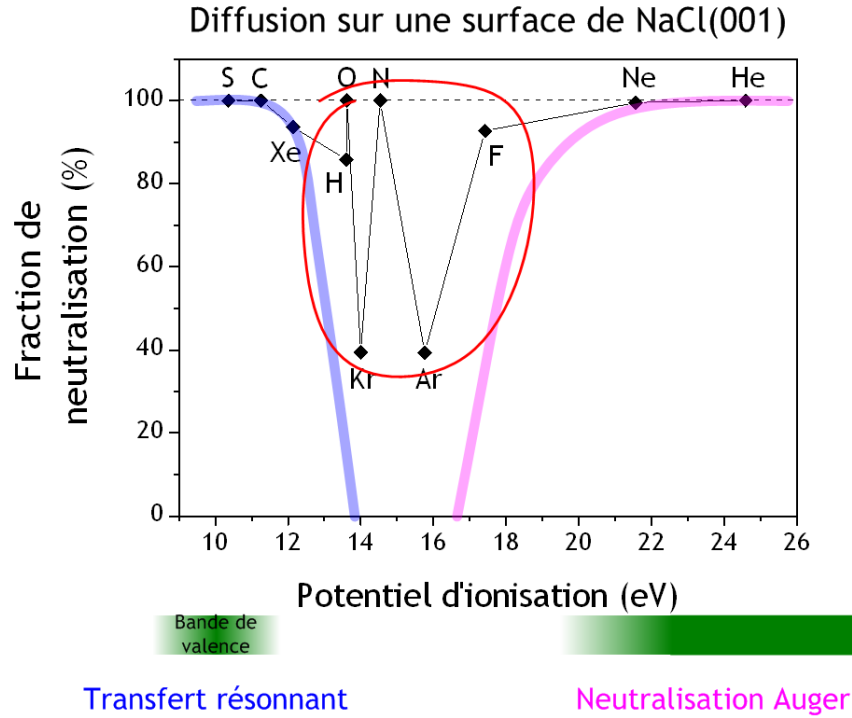


FIG. 3.23: Fraction de neutralisation en fonction de l'énergie potentielle lors de la diffusion en incidence rasante d'ions monochargés sur une surface de NaCl(001)

peuplement d'un état vide de la bande de conduction alors qu'au-dessus d'une surface de NaCl(001), il peut difficilement réaliser un transfert quasi-résonnant et qu'un processus de type Auger est impossible en raison de l'absence d'état électronique dans la bande interdite. Le seul état électronique disponible est le trion (voir section 2.3) dont l'énergie de liaison est d'environ 3,5 eV pour une surface de LiF(001) [Khemliche *et al.*, 2001] et en supposant une énergie de liaison comparable pour la surface de NaCl(001), le processus sera résonnant pour les ions ayant une énergie potentielle égale à :

$$IP = 2 \cdot E_{bv} + \Delta E_{t-t} - E_{trion} \approx 19 \text{ eV} \quad (3.12)$$

où  $IP$  est le potentiel d'ionisation du neutre,  $\Delta E_{t-t}$  l'énergie de la répulsion coulombienne entre les deux trous créés et  $E_{trion}$  l'énergie de liaison du trion.

La figure 3.23 représente en fonction de l'énergie potentielle la fraction de neutralisation d'ions positifs au-dessus d'une surface de NaCl(001) pour une vitesse de quelques centièmes d'u.a. et un angle d'incidence de  $3^\circ$ . Nous retrouvons les résultats présentés précédemment avec deux zones dans lesquelles une fraction de neutralisation proche de 100% est mesurée :

- lorsque l'énergie potentielle est autour de la bande de valence la neutralisation se faisant par un transfert résonnant (soufre, carbone et xénon) ;
- et pour une énergie potentielle supérieure à deux fois l'énergie de la bande de valence, une neutralisation via un mécanisme de type Auger (hélium et néon).

Mais nous remarquons aussi une fraction de neutralisation importante pour les espèces ayant un potentiel d'ionisation situés dans la région intermédiaire. En particulier, la frac-

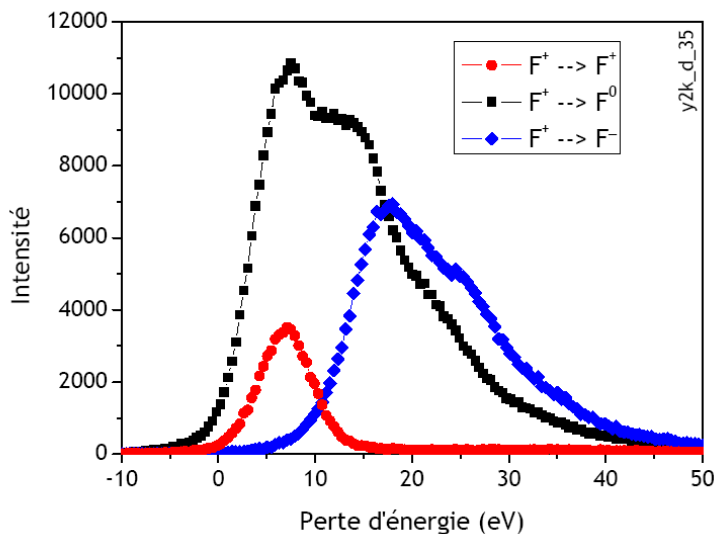


FIG. 3.24: Spectre de perte d'énergie des espèces diffusées lors de l'interaction en incidence rasante ( $\theta_{eff} = 2,8^\circ$ ) d'ions positifs  $F^+$  d'énergie 1 keV avec une surface de NaCl(001).

tion de neutralisation est proche de 100% lors de la diffusion d'ions  $O^+$  et supérieure à 40% alors que les mécanismes de neutralisation résonnant et de type Auger semblent bloqués comme le montre la figure 3.22. Dans la suite, nous présentons les résultats obtenus pour les différents systèmes en commençant par les cas pour lesquels nos résultats semblent les plus clairs. En fonction de notre compréhension des mécanismes de neutralisation connus, nous proposons une interprétation du processus de neutralisation mis en œuvre.

### 3.3.1 Fluor

Le taux de neutralisation observé lors de la diffusion d'ions  $F^+$  sur la surface de NaCl(001), supérieur à 90%, indique un processus de neutralisation efficace. Le potentiel d'ionisation du niveau fondamental du fluor ( $IP(F) = 17,4$  eV) est légèrement inférieur à l'énergie potentielle nécessaire pour vérifier la relation 3.12. Il semble donc que les ions  $F^+$  peuvent se neutraliser par un mécanisme de type Auger avec population du trion à condition de gagner lors de la collision de l'énergie potentielle par la promotion du niveau des électrons Cl-3p et par un abaissement du niveau fondamental de l'atome  $F^0$ .

La figure 3.24 représente le spectre de perte d'énergie des différentes espèces diffusées lors de l'interaction d'ions positifs  $F^+$  avec une surface de NaCl(001). Les ions  $F^+$  ayant survécus à l'interaction présentent un spectre de perte d'énergie composé d'un seul pic correspondant à la perte d'énergie élastique subie lors de la collision ( $\Delta E[F^+] = 6,9$  eV  $\pm$  0,5 eV). Les spectres de perte d'énergie des atomes et des ions négatifs montrent des pics régulièrement espacés avec un écart en énergie correspondant à peu près à l'énergie de liaison des électrons de la couche de valence de la surface, ces structures sont caractéristiques des cycles de capture-perte de l'ion négatif (voir la section 2.2). Nous observons

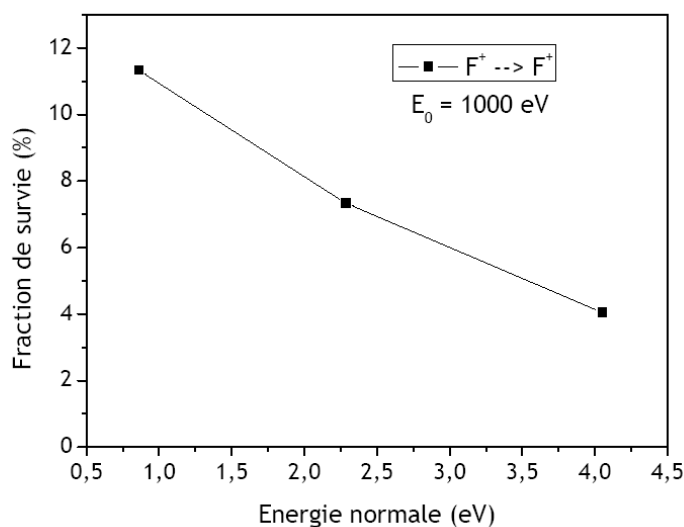


FIG. 3.25: Variation angulaire du taux de survie lors de l'interaction en incidence rasante d'ions  $F^+$  d'énergie 1000 eV avec une surface de NaCl(001).

aussi que le premier pic du spectre de perte d'énergie des ions négatifs  $F^-$  correspond à une perte d'énergie supérieure à celle associée au second pic de perte d'énergie des neutres diffusés ; cela montre que l'ion  $F^-$  est créé à partir de l'atome et non pas directement à partir de l'ion positif comme dans le cas d'une double-capture électronique (voir la figure 3.28).

L'énergie potentielle des ions  $F^+$  est insuffisante pour permettre un mécanisme de type Auger avec population du trion à l'infini mais lorsque la particule s'approche de la surface la promotion du niveau électronique de la bande de valence associée à un abaissement du niveau fondamental de l'atome permet de gagner l'énergie nécessaire au processus de neutralisation (voir la section 2.3). La figure 3.25 représente la fraction de survie en fonction de l'angle d'incidence lors de l'interaction d'ions  $F^+$  d'énergie 1000 eV avec une surface de NaCl(001). La fraction de survie diminue avec l'angle d'incidence donc lorsque la particule s'approche plus de la surface et nous pouvons supposer que la dynamique des niveaux électroniques permet d'augmenter la probabilité du mécanisme Auger avec population du trion.

Les spectres de perte d'énergie mesurés en coïncidence avec l'émission électronique sont représentés à la figure 3.26. Nous observons que le premier pic du spectre de perte d'énergie des atomes diffusés en coïncidence avec un électron présente une perte d'énergie inférieure au second pic du spectre des atomes n'ayant pas émis d'électron. L'électron émis ne provient donc pas du détachement de l'ion  $F^-$  formé au-dessus de la surface mais du processus de neutralisation Auger. En effet, même si le « véritable » mécanisme Auger avec émission d'un électron demande beaucoup plus d'énergie potentielle que le mécanisme avec population du trion, la probabilité pour un ion de se neutraliser par ce processus n'est pas nulle. Les deux mécanismes Auger sont donc présents à des distances internucléaires

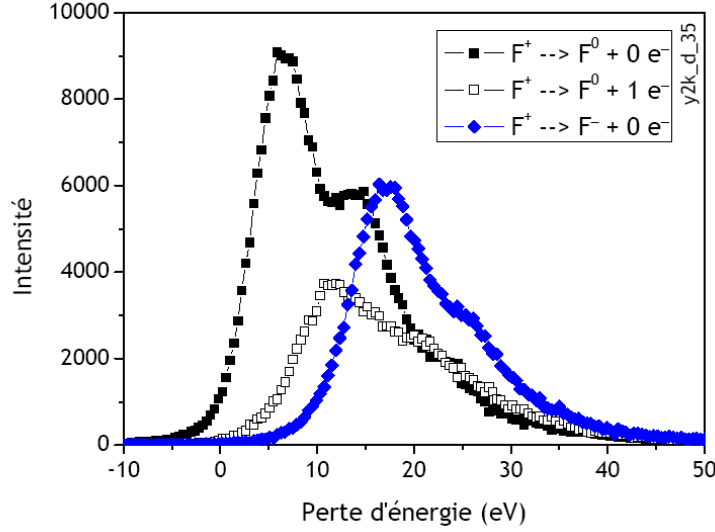


FIG. 3.26: Spectre de perte d'énergie des atomes  $F^0$  (carrés) et des ions  $F^-$  (losanges) diffusés mesuré en coïncidence avec l'émission électronique lors de l'interaction en incidence rasante ( $\theta_{eff} = 2,8^\circ$ ) d'ions positifs  $F^+$  d'énergie 1 keV avec une surface de NaCl(001).

différentes comme cela a déjà été observé lors de la neutralisation des ions  $Ne^+$  au-dessus d'une surface de LiF(001) par Khemliche et co-auteurs [Khemliche *et al.*, 2001].

La perte d'énergie associée au premier pic des atomes n'ayant pas émis d'électron peut s'écrire :

$$\Delta E [F^0, 0, 0] = 2 \cdot E_{bv} + \Delta E_{elastique} + \Delta E_{t-t} - IP - E_{trion}$$

avec  $\Delta E_{elastique}$  la perte d'énergie due aux processus élastiques (voir l'annexe A),  $\Delta E_{t-t}$  l'énergie de répulsion coulombienne entre les deux trous créés à la surface lors de la neutralisation Auger et  $E_{trion}$  l'énergie de liaison du trion. La perte d'énergie des atomes ayant émis un électron est égale à :

$$\Delta E [F^0, 1, 0] = 2 \cdot E_{bv} + \Delta E_{elastique} + \Delta E_{t-t} + E_{el} - IP$$

avec  $E_{el}$  l'énergie de l'électron émis. En considérant l'énergie moyenne des électrons émis, nous pouvons déduire l'énergie de liaison du trion :

$$\begin{aligned} E_{trion} &= \Delta E [F^0, 1, 0] - \Delta E [F^0, 0, 0] - E_{el} \\ &= 3,1 \text{ eV} \pm 1,0 \text{ eV} \end{aligned} \quad (3.13)$$

L'énergie de liaison de l'état excité du trion pour la surface de NaCl(001) est proche de celles mesurées pour une surface de LiF(001) avec deux systèmes différents (3,5 eV [Khemliche *et al.*, 2001] et 3,0 eV [Roncin *et al.*, 2002]).

Comme le processus de neutralisation nécessite de gagner de l'énergie potentielle, nous pouvons considérer qu'il a lieu lorsque la particule est le plus proche de la surface, au

voisinage de la mi-trajectoire, et donc la perte d'énergie élastique subie par les neutres diffusés peut être considérée comme égale à la moitié de celle des ions positifs diffusés (voir l'annexe A). Nous pouvons alors déduire l'énergie de répulsion coulombienne entre les deux trous créés lors de la neutralisation Auger :

$$\begin{aligned}\Delta E_{t-t} &= \Delta E [F^0, 0, 0] - 2 \cdot E_{bv} - \frac{1}{2} \Delta E [F^+] + IP + E_{trion} \\ &= 3,4 \text{ eV} \pm 1,0 \text{ eV}\end{aligned}\quad (3.14)$$

Cette valeur est aussi proche de celles mesurées pour une surface de LiF(001) avec deux systèmes différents (3,1 eV [Khemliche *et al.*, 2001], 2,5 eV [Roncin *et al.*, 2002]). Cette énergie de répulsion correspond à deux charges dans le vide séparées par une distance de 8,0 u.a. Khemliche et co-auteurs ont proposé que les trous sont créés sur deux sites halogènes plus proches voisins [Khemliche *et al.*, 2001]. Dans le cas du NaCl(001), ils sont séparés par une distance  $\frac{a(\text{NaCl})}{\sqrt{2}} = 7,5$  u.a. où  $a$  est le paramètre de maille du cristal ( $a(\text{NaCl}) = 10,6$  u.a.) et il faut alors considérer une constante d'écrantage de 0,9. Khemliche et co-auteurs ont considéré une constante d'écrantage de 0,7 pour une surface de LiF(001), notre résultat semble donc comparable considérant la constante diélectrique de ces deux cristaux ( $\varepsilon_\infty(\text{NaCl}) = 2,33$  et  $\varepsilon_\infty(\text{LiF}) = 1,93$ ).

En conclusion, même si l'énergie potentielle des ions  $F^+$  est insuffisante à l'infini, ils se neutralisent efficacement par un effet Auger quasi-moléculaire qui s'explique :

- par la population directe du trion ce qui permet d'abaisser considérablement le seuil en énergie ;
- et par l'énergie cinétique élevée qui permet de s'approcher à des distances internucléaires faibles (2-3 u.a.) conduisant à la promotion du niveau énergétique des électrons de la bande de valence et à l'abaissement du niveau fondamental de l'atome.

Le mécanisme « *Dark Auger* » comme processus de neutralisation est confirmé par le fait que l'ion négatif  $F^-$  est formé dans un second temps à la différence d'une double-capture électronique.

### 3.3.2 Oxygène

La neutralisation des ions  $O^+$  au-dessus d'une surface de NaCl(001) est quasi-complète, l'énergie potentielle des ions ( $IP(O) = 13,6$  eV) est pourtant largement insuffisante pour réaliser une neutralisation de type Auger avec population du trion (équation 3.12). Lors de la diffusion des ions  $O^+$  d'énergie de 500 eV en incidence rasante sur la surface de NaCl(001), nous observons une fraction d'ions négatifs  $O^-$  diffusés supérieure à 6%. Cette fraction d'ions négatifs diffusés est plus importante que celle observée lors de la diffusion d'ions positifs de soufre pourtant plus rapides et dont l'ion négatif est plus stable que celui de l'oxygène. Si nous comparons ces mesures à celles obtenues sous incidence d'atomes d'oxygène, nous remarquons que la fraction d'ions négatifs est deux fois plus faible (environ 3%). Ces résultats indiquent que l'ion  $O^+$  réalise au-dessus de la surface de NaCl(001) une double-capture électronique conduisant directement à la population de l'ion négatif  $O^-$  sans passer par l'atome  $O^0$  comme déjà observé lors de l'interaction d'ions  $F^+$  avec une



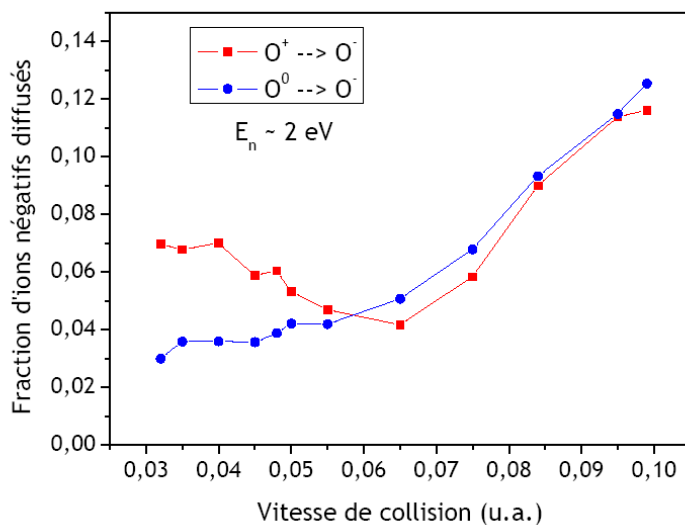


FIG. 3.27: Fraction d'ions négatifs  $O^-$  diffusés en fonction de la vitesse de collision et de la charge de la particule incidente. L'énergie normale des particules est maintenue constante ( $E_n = 2 \text{ eV}$ ).

surface de LiF(001) [Roncin *et al.*, 2002] (voir la section 2.4).

Nous avons mené une étude de la fraction d'ions négatifs  $O^-$  diffusés en fonction de la vitesse de collision suivant la charge de la particule incidente. La figure 3.27 représente les résultats obtenus en tenant compte de l'efficacité de détection en fonction de la charge de la particule diffusée (voir la section 1.2.2.2). Nous observons qu'aux vitesses inférieures à 0,055 u.a., soit  $E_0 < 1200 \text{ eV}$ , la fraction d'ions négatifs diffusés est plus importante sous incidence de  $O^+$  qu'avec des atomes  $O^0$  incidents. Ceci est une preuve directe de la double-capture électronique qui permet la formation de l'ion négatif sans passer par l'atome  $O^0$ . Toutefois, nous pouvons observer ce comportement qu'en-dessous du seuil de formation  $O^0 \rightarrow O^-$ , au delà de ce seuil en vitesse donné par le modèle de Demkov (voir l'équation 2.1), la simple capture masque en grande partie la double-capture comme le montre l'étude théorique menée par Andreï Borisov et Victor Sidis [Borisov *et al.*, 2003].

Lors de la double-capture, les deux processus  $O^+ \rightarrow O^0$  et  $O^0 \rightarrow O^-$  ont lieu en même temps, l'excès d'énergie de la neutralisation permet de compenser le défaut d'énergie associé à la formation de l'ion négatif et nous observons donc sous incidence d'ions positifs des ions négatifs diffusés en-dessous du seuil de formation de l'ion négatif à partir de l'atome. Pour des vitesses de collision supérieures à 0,055 u.a., la fraction d'ions négatifs diffusés est identique quelque soit la charge de la particule incidente. Autrement dit, au delà du seuil de formation  $O^0 \rightarrow O^-$ , les attachements et détachements successifs conduisent à la perte de mémoire de l'état de charge initial et la fraction d'ions négatifs diffusés ne dépend plus de la charge de la particule incidente.

Les spectres de pertes d'énergie des faisceaux diffusés montrent un élargissement important dû à la présence d'états excités métastables dans le faisceau incident. Pour une source à décharge alimentée par du monoxyde de carbone (CO), les fractions des différents états

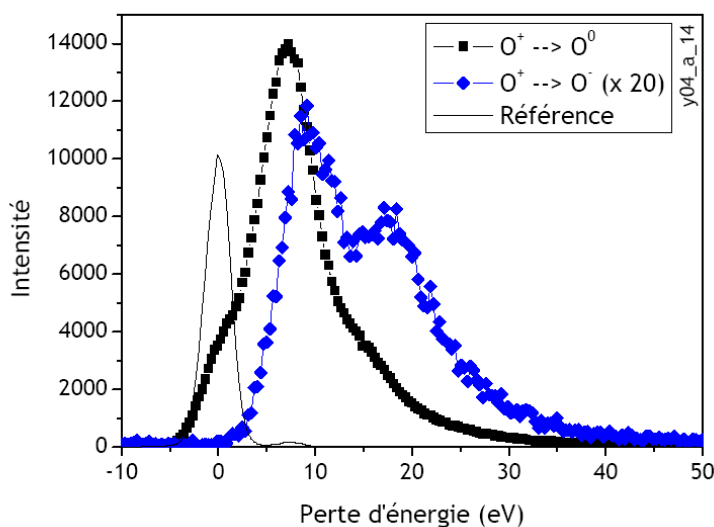


FIG. 3.28: Spectre de perte d'énergie des atomes  $O^0$  (carrés) et des ions  $O^-$  (rond) diffusés lors de l'interaction d'ions  $O^+$  d'énergie 800 eV avec une surface de NaCl(001) sous un angle d'incidence de  $2,4^\circ$ .

électroniques dans le faisceau d'ions  $O^+$  formé sont : 28%  $^4S$ , 31%  $^2D$  et 41%  $^2P$  [Welton *et al.*, 1991]. À partir de l'oxygène moléculaire ( $O_2$ ), la fraction d'états métastables diminue : 70%  $^4S$ , 12%  $^2D$ , et 18%  $^2P$  [Enos *et al.*, 1992]. Même avec une pulsation très étroite et donc bien résolue en énergie, les pics de perte d'énergie sont larges et les différents chemins de réaction ne peuvent pas être identifiés. Toutefois, les informations obtenues à partir de ces spectres sont suffisantes pour confirmer que les ions  $O^-$  sont bien formés par une double-capture électronique à partir de l'ion positif incident.

La figure 3.28 montre les spectres de perte d'énergie des particules diffusées lors de l'interaction d'ions  $O^+$  avec une surface de NaCl(001) pour une énergie incidente de 800 eV et un angle d'incidence effectif de  $2,4^\circ$ . L'élargissement des pics du spectre de perte d'énergie par rapport à la pulsation incidente est bien visible, néanmoins nous distinguons plusieurs pics dans les spectres de perte d'énergie. Avec la détection en coïncidence, nous séparons les contributions avec et sans émission électronique et les pics apparaissent encore plus nettement, voir la figure 3.29.

Pour les atomes diffusés en coïncidence avec zéro électron, le premier pic du spectre présente une perte d'énergie quasi-nulle ( $\Delta E [O^0, 0, 0] = 0,8$  eV). Nous pouvons associer ce premier pic à une neutralisation de type Auger avec population du trion des ions métastables  $O^+$  présents dans le faisceau incident d'après la relation 3.12 ( $IP(^2P) = 18,6$  eV). Toutefois, si nous considérons le spectre de perte d'énergie en coïncidence avec l'émission électronique, nous n'observons pas la faible contribution d'un mécanisme Auger avec émission électronique qui devrait accompagner ce processus. Il semble donc plus vraisemblable que ce pic est associé à un transfert quasi-résonnant d'un électron de la bande de valence comme dans le cas du xénon (voir la section 3.1.3) et même si cela demande une forte promotion du niveau fondamental de l'atome, la probabilité de ce

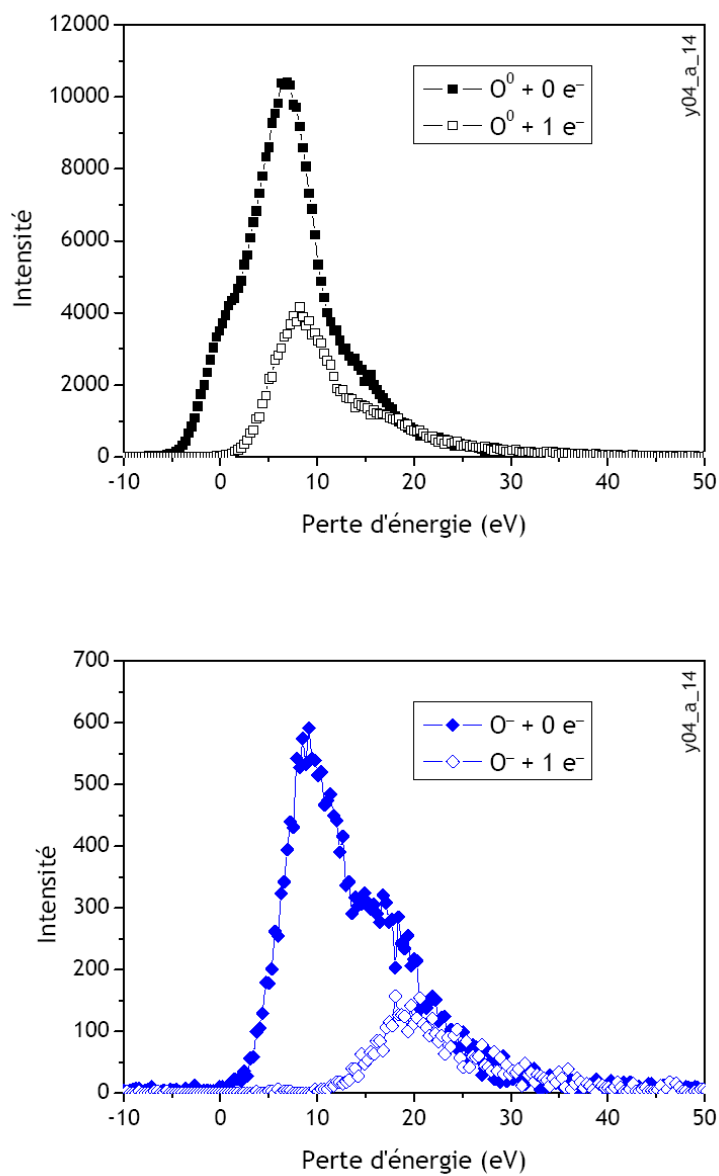


FIG. 3.29: Interaction d'ions  $O^+$  d'énergie 800 eV avec une surface de NaCl(001) sous un angle d'incidence de  $2,4^\circ$ . Spectres de perte d'énergie des atomes  $O^0$  (haut) et des ions  $O^-$  (bas) diffusés en coïncidence avec zéro électron (symboles pleins) et un électron (symboles vides).

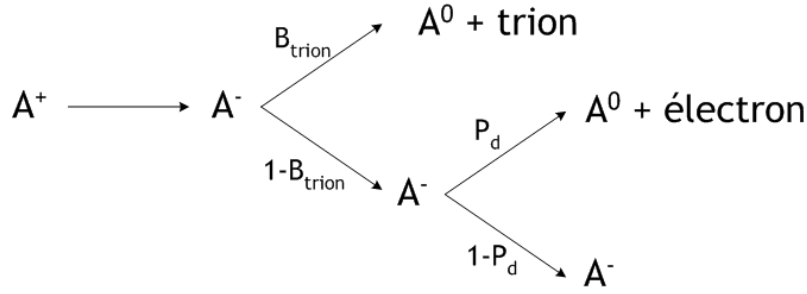


FIG. 3.30: Différentes populations obtenues lors d'une double-capture électronique par un ion positif monochargé au-dessus d'une surface.

mécanisme n'est pas nulle. Toutefois, ce pic est de faible intensité et le processus associé joue un rôle mineur dans la neutralisation des ions  $O^+$ .

La perte d'énergie du second pic du spectre de perte d'énergie des atomes n'ayant pas émis d'électron, le principal, est très proche de celle du premier pic du spectre de perte d'énergie des atomes ayant émis un électron. De même si nous tenons compte de la perte d'énergie par excitation des phonons optiques par l'ion négatif  $O^-$ , le premier pic de spectre des ions négatifs diffusés présente un perte d'énergie proche de celle du second pic des neutres n'ayant pas émis d'électron. Le fait que ces trois pertes d'énergie sont proches signifie que l'ion négatif est le précurseur des atomes observés. Toutefois, la perte d'énergie du second pic ( $\Delta E [O^0, 0, 1] = 6,7 \text{ eV}$ ) est trop faible pour correspondre à un peuplement de l'exciton par détachement de l'ion négatif formé à partir des atomes du premier pic (voir l'équation 3.1). Cette perte d'énergie semble plutôt correspondre à des atomes formés par le détachement vers le trion des ions négatifs créés lors d'une double-capture électronique (voir la section 2.4).

Nous retrouvons donc le comportement déjà observé lors de la double-capture électronique des ions  $F^+$  au-dessus d'une surface de  $LiF(001)$  [Roncin *et al.*, 2002]. De manière très générale, lorsqu'un ion négatif est formé au-dessus de la surface, il doit croiser la bande des états excités en quittant le site de capture et il peut alors détacher un électron. Lorsque l'ion négatif est formé par simple capture, l'état électronique peuplé est l'exciton, comme le montre la figure 2.9 et dans le cas d'une double-capture électronique l'état excité est le trion (voir la section 2.4). La double-capture électronique  $A^+ \rightarrow A^-$  conduit donc à différentes populations schématisées à la figure 3.30.

En conclusion, les pertes d'énergie observées pour différentes populations ( $O^0$  avec ou sans émission électronique et  $O^-$ ) indiquent une contribution dominante de la double-capture électronique dans la neutralisation des ions  $O^+$  au-dessus d'une surface de  $NaCl(001)$ .

### 3.3.3 Krypton

Nous avons vu précédemment que dans la région intermédiaire les ions positifs  $O^+$  et  $F^+$  se neutralisent de façon efficace ( $F_{neutralisation} > 90\%$ ) respectivement par la double-capture électronique et par le mécanisme Auger avec population du trion. En effet, lors de ces deux processus un état électronique devient accessible dans la bande interdite permet-

### 3 Neutralisation d'ions monochargés au-dessus d'une surface de NaCl(001)

	F <sup>+</sup> -LiF(001)	Kr <sup>+</sup> -NaCl(001)
$E_a$	3,4	-0,4
$E_{bv}$	13	10
$IP$	17,4	14
$\Delta E_{dc} = 2 \cdot E_{bv} + \Delta E_{t-t} - IP - E_a$	8,2	9,4

TAB. 3.5: Niveaux électroniques mis en jeu lors d'une double-capture électronique pour les systèmes F<sup>+</sup>-LiF(001) et Kr<sup>+</sup>-NaCl(001) : affinité électronique ( $E_a$ ), énergie de liaison des électrons de la bande de valence ( $E_{bv}$ ) et potentiel d'ionisation du niveau fondamental ( $IP$ ). Les énergies sont données en eV et nous supposons que  $\Delta E_{t-t} = 3$  eV.

tant un processus à deux électrons dans lequel un premier va peupler le niveau fondamental de l'atome et le second va peupler l'état électronique rendu disponible, respectivement le niveau d'affinité électronique et l'état excité de surface du trion. Lorsque l'ion négatif est stable, nous pouvons facilement distinguer ces deux processus à deux électrons par la mesure de la perte d'énergie des ions négatifs diffusés (voir la figure 3.24) ou par la mesure de la fraction d'ions négatifs diffusés en fonction de la charge de la particule incidente (voir la figure 3.27), mais dans le cas du krypton dont l'ion négatif est instable aucune de ces méthodes ne peut être utilisée.

Lors de l'interaction en incidence rasante d'ions Kr<sup>+</sup> d'énergie 800 eV avec une surface de NaCl(001), nous mesurons une fraction de neutralisation proche de 40%. L'énergie potentielle de ces ions ( $IP(\text{Kr}) = 14,0$  eV) est insuffisante pour permettre un processus de type Auger avec population du trion (équation 3.12) mais est proche de l'énergie potentielle des ions O<sup>+</sup> qui se neutralisent quasiment totalement par un mécanisme de double capture-électronique (voir la section 3.3.2). En dépit de cette forte indication, nous allons considérer les deux hypothèses qui se présentent pour expliquer la fraction de neutralisation plus faible des ions Kr<sup>+</sup> :

- un processus Auger nettement hors résonance à l'infini et qui implique une dynamique des niveaux électroniques importante et donc moins probable ;
- ou une double-capture électronique moins probable en raison de l'affinité électronique négative du krypton.

En comparant simplement les énergies des niveaux électroniques impliqués dans la double-capture électronique pour les systèmes Kr<sup>+</sup>-NaCl(001) et F<sup>+</sup>-LiF(001) (voir la tableau 3.5) nous remarquons que les bilans d'énergie à l'infini sont comparables. En supposant que la dynamique des niveaux lors de l'interaction est identique pour les deux systèmes, la double-capture électronique semble donc être le processus à deux électrons à l'œuvre ici. La différence la plus marquante entre les deux systèmes est un bilan énergétique ( $\Delta E_{dc}$ ) plus élevée reflétant un déséquilibre plus important entre le processus endoénergétique (population du niveau d'affinité électronique de l'ion négatif) et le processus exoénergétique (population du niveau fondamental de l'atome). Cet aspect explique sans doute l'efficacité plus faible de la double-capture électronique ici par rapport à la situation des ions O<sup>+</sup>.

Quelque soit le processus de neutralisation des ions Kr<sup>+</sup> au-dessus de la surface de

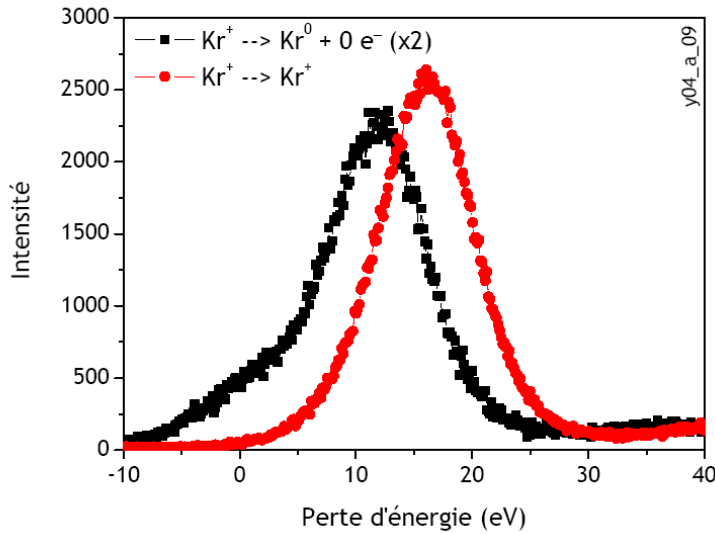


FIG. 3.31: Spectre de perte d'énergie des atomes  $\text{Kr}^0$  n'ayant pas émis d'électron et des ions positifs  $\text{Kr}^+$  diffusés lors de l'interaction en incidence rasante ( $\theta_{eff} = 1,9^\circ$ ) d'ions  $\text{Kr}^+$  d'énergie 800 eV avec une surface de  $\text{NaCl}(001)$ .

$\text{NaCl}(001)$ , le produit final sera un atome associé à la population d'un trion ou à l'émission d'un électron. En effet, comme nous l'avons vu lors de la double-capture électronique, l'ion négatif formé peut perdre son électron vers l'état excité de la surface ou le détacher vers le vide (voir la figure 3.30). Avant de proposer une méthode pour identifier le mécanisme de neutralisation, nous nous intéressons aux résultats expérimentaux de l'interaction.

L'étude des spectres de perte d'énergie des atomes diffusés montre deux pics que nous associons respectivement à la capture d'un électron et de deux électrons de la bande de valence. Le premier pic présente une perte d'énergie quasi-nulle et nous pouvons l'associer à une capture quasi-résonnante d'un électron de la bande de valence comme nous l'avons vu dans le cas de l'oxygène (voir la section 3.3.2). Le second pic correspond à la capture de deux électrons de la bande de valence. Nous associons ce pic à la population d'un trion lors d'un processus à deux électrons.

La figure 3.32 montre la variation angulaire de la fraction de neutralisation des ions  $\text{Kr}^+$  incidents ainsi que la contribution des mécanismes de neutralisation capturant un électron et deux électrons. La fraction de neutralisation augmente avec l'angle d'incidence passant de 40% pour un angle effectif d'environ  $2^\circ$  à 60% pour un angle effectif de  $4^\circ$ . La figure 3.32 indique aussi que le processus de neutralisation à deux électrons est largement majoritaire à tous les angles d'incidence étudiés.

L'énergie moyenne des électrons émis est constante quelque soit l'angle d'incidence ( $E_{el} = 0,5$  eV), ceci semble indiquer que l'énergie potentielle gagnée lorsque la particule incidente s'approche plus de la surface n'est pas donnée à l'électron et semble confirmer que l'électron n'est pas émis par un mécanisme Auger mais lors du détachement de l'ion négatif  $\text{Kr}^-$  formé par la double-capture électronique.

La figure 3.33 représente la différence de perte d'énergie entre les atomes ayant capturés

### 3 Neutralisation d'ions monochargés au-dessus d'une surface de NaCl(001)

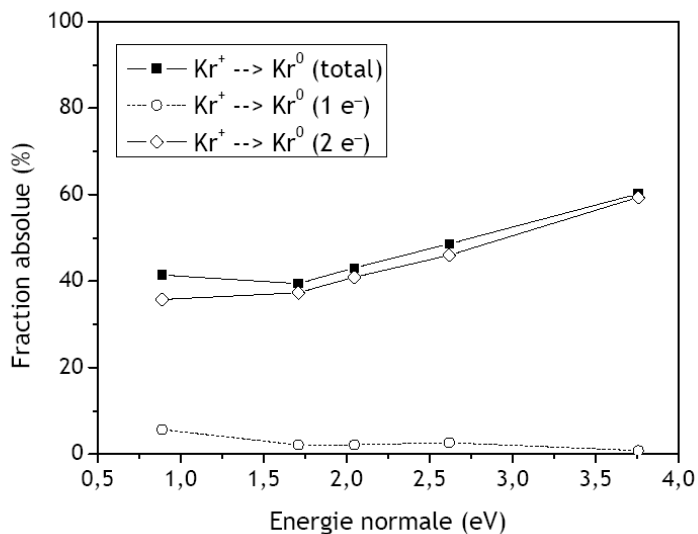


FIG. 3.32: Fraction de neutralisation des ions  $\text{Kr}^+$  d'énergie 800 eV au-dessus d'une surface de NaCl(001) en fonction de l'angle d'incidence. Les variations angulaires du mécanisme de neutralisation à un électron et du mécanisme à deux électrons sont aussi représentées.

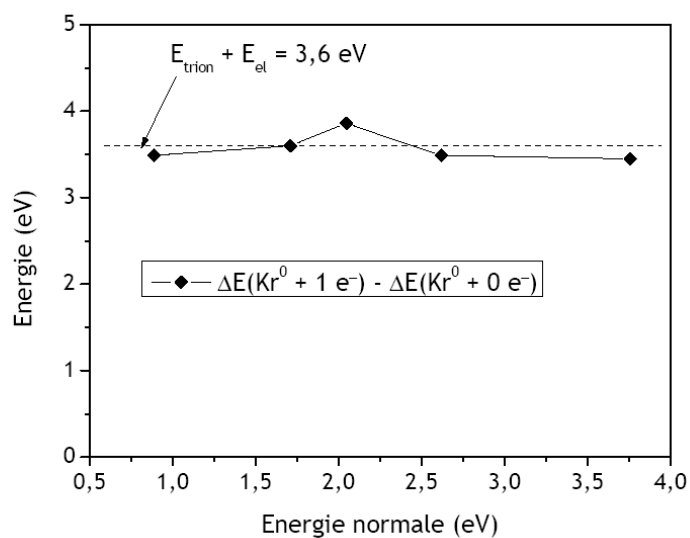


FIG. 3.33: Différence de la perte d'énergie des atomes  $\text{Kr}^0$  formés par la double-capture électronique diffusés en coïncidence avec zéro et un électron lors de l'interaction d'ions  $\text{Kr}^+$  d'énergie 800 eV avec une surface de NaCl(001).

deux électrons et ayant émis ou non un électron. Cette différence énergétique est constante avec l'angle d'incidence. En considérant que ces atomes de krypton sont formés par le détachement de l'ion négatif, elle correspond à la somme de l'énergie de liaison du trion et de l'énergie moyenne de l'électron émis, nous pouvons donc en déduire l'énergie de liaison de l'état excité :

$$\begin{aligned} E_{trion} &= \Delta E [\text{Kr}^0 + 1e^-] - \Delta E [\text{Kr}^0 + 0e^-] - E_{el} \\ &= 3,1 \text{ eV} \pm 1,0 \text{ eV} \end{aligned} \quad (3.15)$$

l'énergie de liaison du trion mesurée avec ce système est identique à celle mesurée avec le système  $\text{F}^+-\text{NaCl}(001)$  (voir l'équation 3.13).

Afin de pouvoir conclure sur le processus de neutralisation, nous avons proposé d'utiliser la variation angulaire du rapport de branchement vers le trion mesuré grâce à la détection en coïncidence [Rousseau *et al.*, 2005].

Dans le cas de la double-capture électronique, le trion est peuplé par le détachement de l'électron de l'ion négatif vers l'état excité de la surface. En effet lorsque l'ion négatif va quitter le site de capture, le niveau d'affinité électronique abaissé localement par l'interaction coulombienne avec les trous créés à la surface va remonter et croiser le niveau électronique du trion. Le transfert quasi-résonnant de l'électron de l'ion négatif vers l'état excité de la surface peut être évalué dans le cadre du modèle de Landau-Zener et le rapport de branchement vers le trion est donné par :

$$B_{trion} \approx 1 - \exp\left(-\frac{\pi \Delta E^2}{2(dV/dR)v}\right) \quad (3.16)$$

où  $\Delta E$  est la différence d'énergie entre les deux courbes adiabatiques,  $(dV/dR)$  est la différence de pentes des deux courbes au croisement et  $v$  la vitesse du projectile. Ce rapport de branchement dépend surtout de la vitesse de collision, la différence d'énergie et la différence de pentes variant peu avec l'angle d'incidence. En revanche, le processus de type Auger nécessite une promotion des niveaux électroniques qui ne peut avoir lieu qu'au-dessus des ions  $\text{Hal}^-$  de la surface. Les calculs d'Andreï Borisov ont montré que lorsque la promotion est insuffisante seul le trion peut être peuplé, l'émission électronique nécessitant plus d'énergie potentielle [Khemliche *et al.*, 2001]. Le rapport de branchement vers le trion diminue donc lorsque l'angle d'incidence augmente, l'émission électronique étant favorisée.

Avant de considérer le cas de la neutralisation des ions  $\text{Kr}^+$  au-dessus de la surface de  $\text{NaCl}(001)$ , nous allons confronter cette hypothèse aux systèmes-type  $\text{Ne}^+-\text{LiF}(001)$  et  $\text{F}^+-\text{LiF}(001)$ , respectivement pour la neutralisation de type Auger et pour la double-capture électronique.

Le rapport de branchement vers le trion est défini par :

$$B_{trion} = \frac{F(\text{A}^0 + \text{trion})}{F(\text{A}^0 + \text{trion}) + F(\text{A}^0 + e^-)} \quad (3.17)$$

Lorsque l'ion négatif survit à l'interaction comme dans le cas de la double-capture élec-



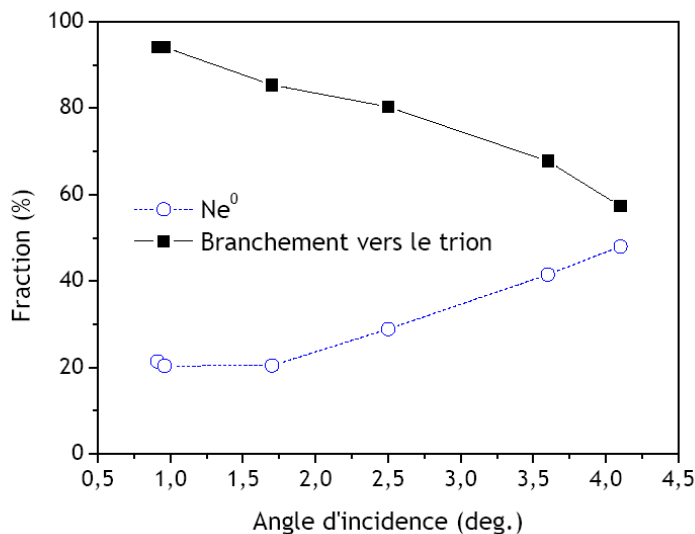


FIG. 3.34: Variation angulaire du rapport de branchement vers le trion lors de la neutralisation de type Auger d'ions  $\text{Ne}^+$  d'énergie 1000 eV au-dessus d'une surface de  $\text{LiF}(001)$ .

tronique observée lors de la diffusion d'ions  $\text{F}^+$  au-dessus d'une surface de  $\text{LiF}(001)$ , les ions négatifs diffusés sont considérés comme étant des atomes ayant émis un électron et le rapport de branchement est alors défini par :

$$B_{trion} = \frac{F(\text{A}^0 + \text{trion})}{F(\text{A}^0 + \text{trion}) + F(\text{A}^0 + \text{e}^-) + F(\text{A}^-)}$$

Lors de la neutralisation de type Auger des ions  $\text{Ne}^+$  au-dessus d'une surface de  $\text{LiF}(001)$ , le rapport de branchement vers le trion décroît lorsque l'angle d'incidence augmente comme le montre la figure 3.34. En variant l'angle d'incidence, nous faisons varier la distance d'approche de la particule incidente et donc la dynamique des niveaux impliqués. Pour la neutralisation de type Auger, les calculs menés par Andreï Borisov sur le système  $\text{Ne}^+ - \text{LiF}(001)$  montrent, que lorsque la particule approche de la surface, il y a une promotion du niveau électronique de la bande de valence et un abaissement du niveau fondamental conduisant à une augmentation de l'énergie potentielle du système [Khemliche *et al.*, 2001]. Ce gain en énergie permet d'abord la population du trion puis l'émission électronique si la particule s'approche plus de la surface (voir les figures 2.12 et 2.13). Le même comportement est observé lors de la neutralisation Auger des ions  $\text{He}^+$  d'énergie 1 keV au-dessus d'une surface de  $\text{LiF}(001)$  [Rousseau *et al.*, 2005].

Au contraire, lors de la double-capture électronique des ions  $\text{F}^+$  au-dessus d'une surface de  $\text{LiF}(001)$ , le rapport de branchement vers le trion reste à peu près constant lorsque l'angle d'incidence varie. Les mesures sont représentées sur la figure 3.35.

L'étude du rapport de branchement vers le trion défini par la relation 3.17 en fonction de l'angle d'incidence semble permettre de conclure sur le processus à deux électrons à l'œuvre lors de l'interaction d'espèce ayant un ion négatif instable. Nous pouvons donc

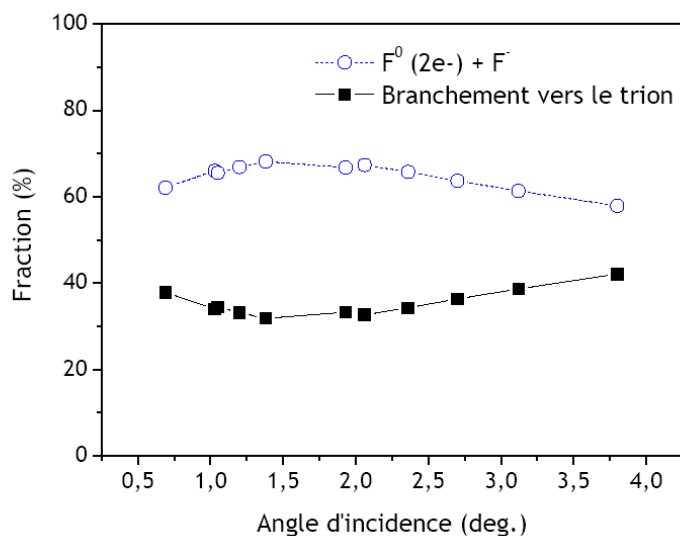


FIG. 3.35: Variation angulaire du rapport de branchement vers le trion lors de la double-capture électronique d'ions  $F^+$  d'énergie 1000 eV au-dessus d'une surface de LiF(001).

dire que lorsque l'angle d'incidence augmente :

- dans la cas d'une neutralisation de type Auger le rapport de branchement vers le trion va diminuer, l'émission électronique étant favorisée par le gain d'énergie potentielle dû à l'angle d'incidence plus élevé ;
- dans le cas d'une double-capture électronique le rapport de branchement vers le trion va rester constant, la population de l'état excité se faisant par un transfert de type Landau-Zener dont la probabilité ne varie pas ou peu avec l'angle d'incidence.

La figure 3.36 représente la variation angulaire du rapport de branchement vers le trion mesurée lors de l'interaction d'ions  $Kr^+$  d'énergie 800 eV avec une surface de NaCl(001). Le rapport de branchement reste quasiment constant lorsque l'énergie normale varie. Nous pouvons en conclure que les ions  $Kr^+$  se neutralisent par la double-capture électronique au-dessus d'une surface de NaCl(001).

L'ion négatif  $Kr^-$  stabilisé par le potentiel de Madelung de la surface est formé de manière transitoire au-dessus de la surface comme cela à déjà été observé pour les ions  $N^-$  au-dessus d'une surface de LiF et de CsI [Stracke *et al.*, 1997], pour les ions  $Ne^-$  au-dessus d'une surface de LiF [Khemliche *et al.*, 2002] et les ions  $He^-$  et  $Ne^-$  au-dessus d'une surface de NaCl (voir les sections 3.2.1 et 3.2.2). L'ion négatif  $Kr^-$  va ensuite détacher son électron soit en peuplant le trion avec une probabilité  $B_{trion} \approx 0,8$  soit en l'émettant vers le vide. L'ion négatif formé par la double-capture électronique est donc le précurseur de l'émission électronique mesurée lors de l'interaction d'ions  $Kr^+$  avec une surface de NaCl.

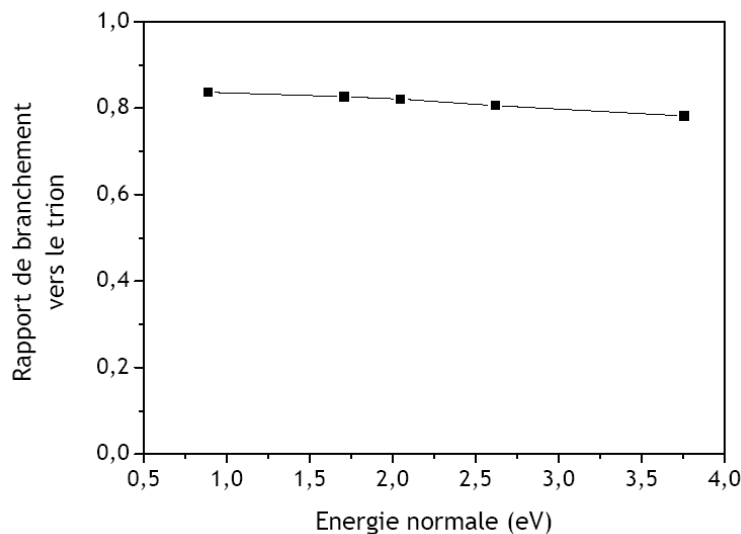


FIG. 3.36: Variation angulaire du rapport de branchement vers le trion mesuré lors de l'interaction d'ions  $\text{Kr}^+$  d'énergie 800 eV avec une surface de NaCl(001).

### 3.3.4 Argon

Lors de l'interaction en incidence rasante d'ions  $\text{Ar}^+$  d'énergie 500 eV avec une surface de NaCl(001), nous mesurons une fraction de neutralisation d'environ 40% et un rendement électronique des atomes diffusés de 0,17 électrons. Ces deux valeurs sont quasiment identiques à celles mesurées lors de l'interaction d'ions  $\text{Kr}^+$  d'énergie 800 eV, c'est à dire à une vitesse comparable (voir le tableau 3.1). Le potentiel d'ionisation du niveau fondamental de l'atome d'argon est supérieur à celui de l'atome de krypton ( $IP(\text{Ar}) = 15,4$  eV) mais il reste tout de même faible comparé à l'énergie potentielle nécessaire à une neutralisation de type Auger avec population du trion (voir l'équation 3.12).

La figure 3.37 montre le spectre de perte d'énergie des atomes diffusés n'ayant pas émis d'électron, nous observons deux pics comme lors de l'interaction des ions  $\text{Kr}^+$  (voir la figure 3.31). Le premier pic présente un léger gain en énergie que nous pouvons attribuer à la capture résonnante d'un électron de la bande de valence, le second pic correspond à un processus de neutralisation à deux électrons. Comme dans le cas du krypton nous attribuons ce pic à la population d'un trion lors d'un processus à deux électrons. La contribution de la capture résonnante est très faible comme le montre la figure 3.38; nous observons aussi que la fraction de neutralisation augmente avec l'angle d'incidence, le processus à deux électrons étant à l'origine de cette augmentation.

Les valeurs de la fraction de survie et de l'émission électronique étant proches de celles mesurées avec les ions  $\text{Kr}^+$ , nous pouvons penser que la double-capture électronique est le processus de neutralisation des ions  $\text{Ar}^+$  au-dessus de la surface de NaCl(001). La figure 3.39 montre le rapport de branchement vers le trion en fonction de l'angle d'incidence. Il reste constant autour de 0,8 alors que l'énergie normale augmente. Comme nous l'avons vu à la section 3.3.3, ce comportement nous permet de conclure que la double-capture

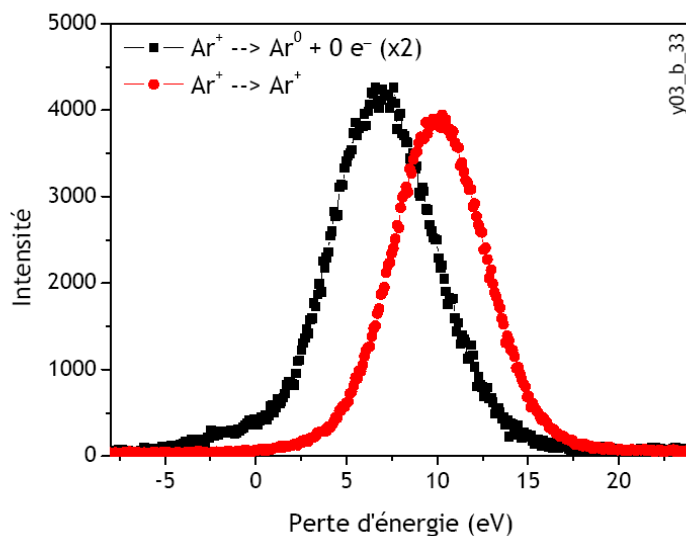


FIG. 3.37: Spectre de perte d'énergie des atomes  $\text{Ar}^0$  n'ayant pas émis d'électron et des ions positifs  $\text{Ar}^+$  diffusés lors de l'interaction en incidence rasante ( $\theta_{eff} = 3,3^\circ$ ) d'ions  $\text{Ar}^+$  d'énergie 500 eV avec une surface de  $\text{NaCl}(001)$ .

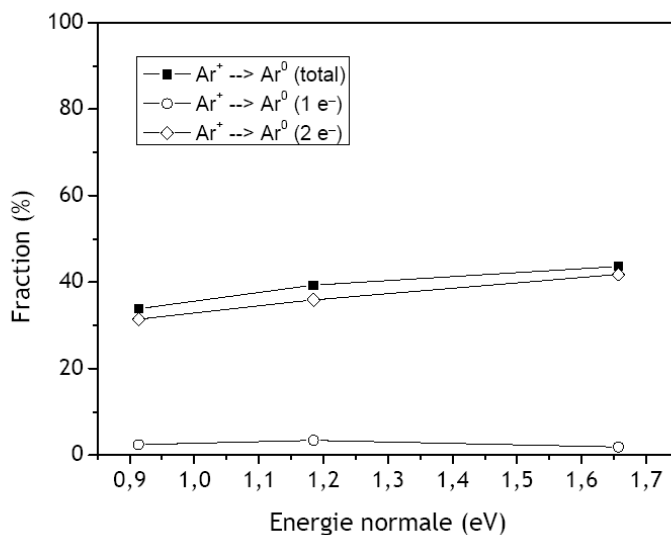


FIG. 3.38: Fraction de neutralisation des ions  $\text{Ar}^+$  d'énergie 500 eV au-dessus d'une surface de  $\text{NaCl}(001)$  en fonction de l'angle d'incidence. Les variations angulaires du mécanisme de neutralisation à un électron et à du mécanisme à deux électrons sont aussi représentées.

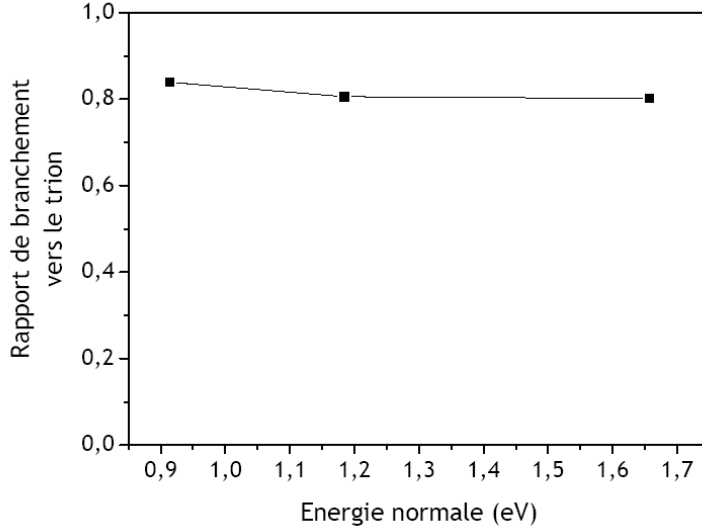


FIG. 3.39: Variation angulaire du rapport de branchement vers le trion mesuré lors de l'interaction d'ions  $\text{Ar}^+$  d'énergie 500 eV avec une surface de NaCl(001).

électronique est le processus à l'origine de la neutralisation des ions  $\text{Ar}^+$  d'énergie 500 eV au-dessus d'une surface de NaCl(001).

Nous mesurons un rapport de branchement vers le trion à partir de l'ion négatif  $\text{Ar}^-$  proche de 0,8, cette valeur est identique à celle mesurée lors du détachement de l'ion  $\text{Kr}^-$  vers le trion. Le détachement de l'électron vers l'état excité peut être modélisé par un transfert électronique de type Landau-Zener. Le rapport de branchement dépend alors de la vitesse, de la différence d'énergie et de la pente des deux courbes adiabatiques (voir l'équation 3.16). La vitesse des particules est identique ( $v(\text{Ar}^+) = 0,022$  u.a. ;  $v(\text{Kr}^+) = 0,020$  u.a.) et comme l'affinité électronique est comparable ( $E_a(\text{Ar}) = -0,36$  eV ;  $E_a(\text{Kr}) = -0,40$  eV) nous pouvons supposer que le comportement des courbes adiabatiques est aussi identique et il n'est donc pas étonnant de mesurer un même rapport de branchement vers le trion  $B_{trion} \approx 0,8$  pour ces deux systèmes.

La figure 3.40 montre la différence de perte d'énergie entre les atomes ayant émis un électron et les atomes n'ayant pas émis d'électron. Cette différence d'énergie est constante avec l'angle et est définie par la relation :

$$\Delta E [\text{Ar}^0 + 1e^-] - \Delta E [\text{Ar}^0 + 0e^-] = E_{trion} + E_{el} = 4,15 \text{ eV}$$

avec  $E_{trion}$  l'énergie de liaison du trion et  $E_{el}$  l'énergie moyenne de l'électron émis. Nous mesurons une énergie moyenne des électrons à peu près constante avec l'angle d'incidence ( $E_{el} = 1,0$  eV) et nous pouvons donc déduire l'énergie de liaison de l'état excité :

$$\begin{aligned} E_{trion} &= \Delta E [\text{Ar}^0 + 1e^-] - \Delta E [\text{Ar}^0 + 0e^-] - E_{el} \\ &= 3,1 \text{ eV} \pm 1,0 \text{ eV} \end{aligned} \quad (3.18)$$

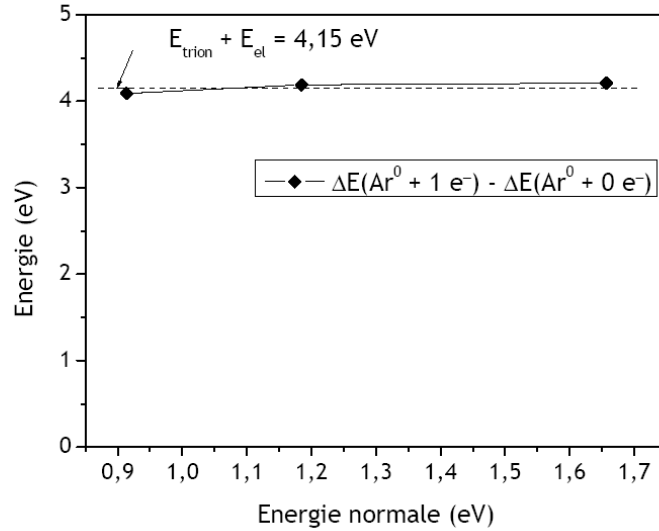


FIG. 3.40: Différence de la perte d'énergie des atomes  $\text{Ar}^0$  formés par la double-capture électronique diffusés en coïncidence avec zéro et un électron lors de l'interaction d'ions  $\text{Ar}^+$  d'énergie 500 eV avec une surface de  $\text{NaCl}(001)$ .

Nous retrouvons pour l'énergie de liaison du trion de la surface de  $\text{NaCl}(001)$  la même valeur qu'avec les systèmes  $\text{F}^+-\text{NaCl}(001)$  (équation 3.13) et  $\text{Kr}^+-\text{NaCl}(001)$  (équation 3.15).

### 3.3.5 Hydrogène

L'énergie potentielle des protons est identique à celle des ions positifs  $\text{O}^+$  qui se neutralisent par double-capture électronique et est comparable à celle de l'ion positif de krypton qui se neutralise aussi par une double-capture électronique au-dessus d'une surface de  $\text{NaCl}(001)$ . Nous pouvons donc supposer que les protons se neutralisent aussi par ce mécanisme. Lors de l'interaction d'ions  $\text{H}^+$  ou  $\text{D}^+$ , nous mesurons d'ailleurs une fraction de neutralisation élevée ( $F_{\text{neutralisation}} > 80\%$ ) mais inférieure à celle mesurée lors de la diffusion d'ions  $\text{O}^+$ . La fraction d'ions négatifs dans le faisceau diffusé est faible de l'ordre de 1% mais l'ion négatif  $\text{H}^-$  est bien moins stable que l'ion négatif d'oxygène.

Il faut également considérer que même pour une énergie de 250 eV, la plus faible étudiée ici, les protons ont une vitesse supérieure à celle des ions  $\text{O}^+$  ayant une énergie plus importante. Sur une surface de  $\text{LiF}(001)$ , le seuil de formation de l'ion négatif  $\text{H}^-$  à partir de l'atome d'hydrogène se trouve à environ 0,15 u.a. [Winter *et al.*, 1996a] pour une énergie normale de 5 eV, c'est à dire la vitesse de protons d'énergie 600 eV. En considérant que le défaut en énergie local de la formation de l'ion négatif est comparable, ou légèrement inférieur, au-dessus d'une surface de  $\text{NaCl}(001)$ , nous nous situons donc au niveau du seuil de formation réduisant l'importance de la double-capture électronique comme l'ont montré les calculs de Andreï Borisov et Victor Sidis [Borisov *et al.*, 2003] (voir la figure 2.16 à la section 2.4).

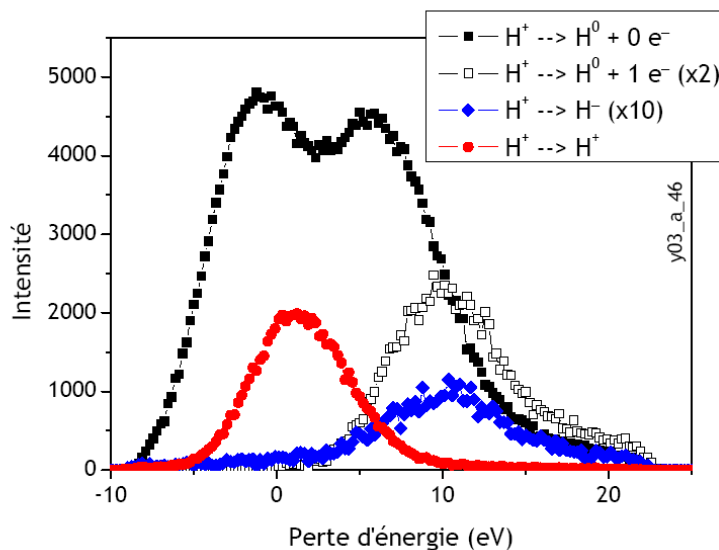


FIG. 3.41: Spectre de perte d'énergie des particules diffusées lors de l'interaction d'ions  $H^+$  d'énergie 250 eV avec une surface de NaCl(001).

Nous avons mesuré les fractions de charge diffusées sous incidence de protons et d'atomes d'hydrogène. À la plus faible énergie étudiée ( $E_0 = 250$  eV), nous mesurons dans le faisceau diffusé une fraction d'ions négatifs égale à 0,40% lors de l'interaction de protons avec la surface de NaCl(001) contre 0,15% lors de l'interaction avec des atomes d'hydrogène. Ceci indique qu'il y a double-capture électronique comme nous l'avons vu lors de l'interaction d'ions  $O^+$  (voir la section 3.3.2). Mais pour les énergies plus élevées, les fractions de charge diffusées sont identiques quelque soit la charge de la particule incidente, le processus de neutralisation des protons est alors un transfert électronique résonnant. Il semble donc y avoir compétition entre la double-capture électronique et la simple capture, la double-capture étant majoritaire à faible vitesse et la simple capture à grande vitesse. Ce dernier mécanisme de neutralisation est permis par la vitesse de collision qui compense en partie la différence d'énergie à l'infini. La vitesse élevée des protons explique ce comportement différent de celui observé avec des ions  $O^+$  ou  $Kr^+$  d'énergie potentielle comparable.

La figure 3.41 représente le spectre de perte d'énergie des particules diffusés lors de l'interaction de protons d'énergie 250 eV avec une surface de NaCl(001). Le spectre des atomes diffusés n'ayant pas émis d'électron (carrés pleins) montrent deux pics d'intensité égale. Le premier présente un léger gain en énergie  $\Delta E [H^0, 0, 0] = -1,4 \text{ eV} \pm 0,5 \text{ eV}$  correspondant à la neutralisation par un transfert électronique résonnant comme nous l'avons déjà observé lors de l'interaction d'ions  $O^+$ ,  $Kr^+$  ou  $Ar^+$ , mais en raison de la vitesse élevée des protons, ce processus est ici plus important. Le second pic est associé à une perte d'énergie  $\Delta E [H^0, 0, 1] = 6,0 \text{ eV} \pm 0,5 \text{ eV}$ . L'écart en énergie entre ces deux pics est inférieure à l'énergie nécessaire pour créer un exciton (voir l'équation 3.1), le second pic ne correspond donc pas à un cycle de capture-perte de l'ion négatif mais la perte d'énergie mesurée correspond à la formation d'un trion peuplé par le détachement de l'ion négatif  $H^-$

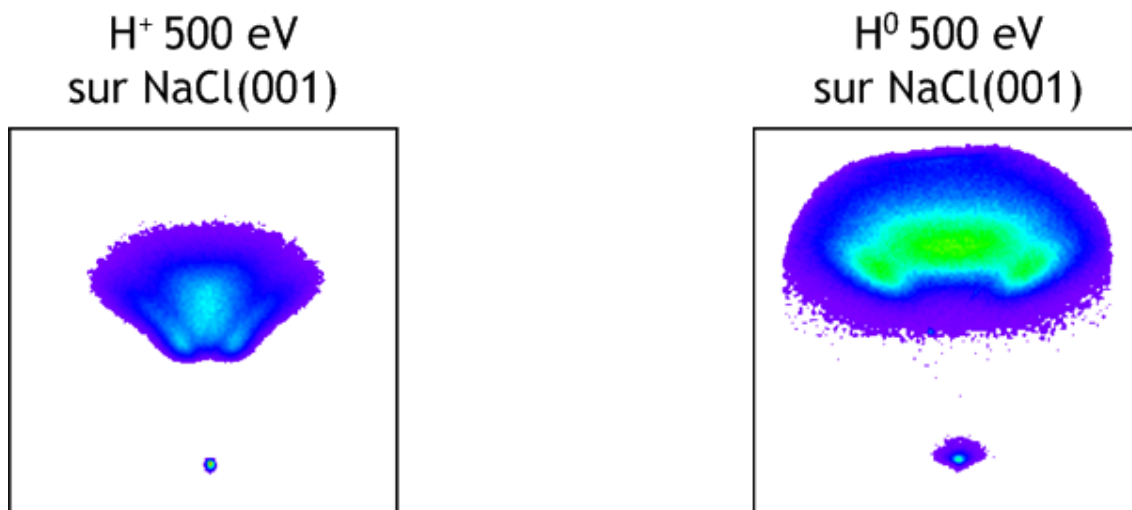


FIG. 3.42: Profil de diffusion obtenus lors de l'interaction de protons (gauche) et d'atomes d'hydrogène (droite) de 500 eV avec une surface de NaCl(001) orientée le long de l'axe cristallographique  $\langle 100 \rangle$ .

formé lors d'une double-capture électronique. Les mesures de perte d'énergie confirment qu'à une énergie de 250 eV, les protons se neutralisent par double-capture électronique mais ce processus n'est pas largement majoritaire, il est aussi probable que la capture électronique résonnante.

Un autre point caractéristique de ce système est le profil de diffusion obtenu lors de l'interaction d'ions positifs. La figure 3.42 permet de comparer le profil obtenu lors de la diffusion de protons à celui obtenu sous incidence d'atomes d'hydrogène. Avec les atomes, nous obtenons un profil avec la forme caractéristique en banane due à la diffusion de la particule sur le potentiel; sous incidence de protons, le profil présente aussi une forme en banane plus des structures particulières.

Si nous comparons les projections angulaires du profil de diffusion suivant la particule incidente (voir la figure 3.43), nous remarquons que le profil de diffusion obtenu lors de l'interaction des ions  $H^+$  présente deux composantes, une première identique à celle obtenue sous incidence d'atomes d'hydrogène et une seconde à un angle de diffusion plus faible. La distribution angulaire obtenue lors de la diffusion d'atomes d'hydrogène peut être représentée par une fonction *log\_normale* [Villette, 2000], la distribution angulaire obtenue avec les protons peut être représentée par la somme de deux fonctions *log\_normale*. Une première distribution est alors centrée à l'angle de diffusion effectif, c'est à dire à l'angle d'incidence augmenté par l'effet de la charge image, elle correspond au comportement habituel. La seconde distribution est centrée à un angle de diffusion faible  $\theta_{diff} = 1,2^\circ$ ; cet angle est largement sous-spéculaire, l'angle d'incidence à l'infini est  $\theta_{inc} = 2,3^\circ$  et l'angle d'incidence effectif est  $\theta_{eff} = 2,7^\circ$ .

La figure 3.44 montre l'évolution du profil de diffusion avec la perte d'énergie de la particule diffusée lors de l'interaction de protons d'énergie 500 eV avec une surface de NaCl(001). Même si nous ne séparons pas les charges lorsque nous enregistrons une image totale du profil de diffusion, nous pouvons considérer qu'il représente le profil des atomes



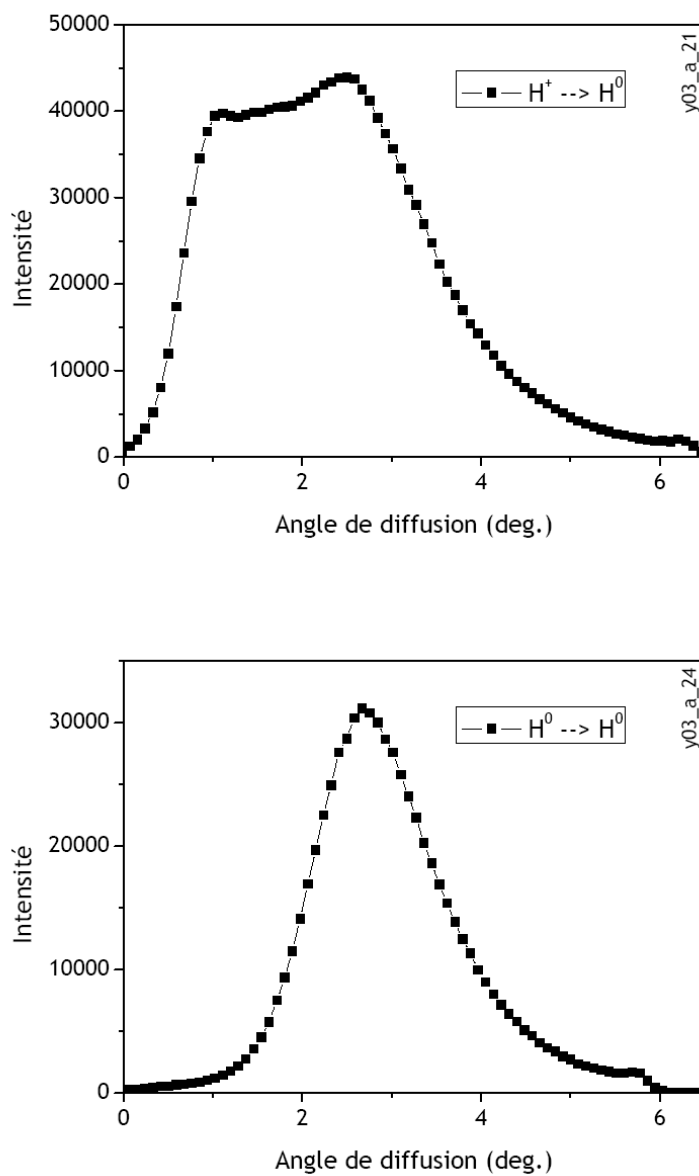


FIG. 3.43: Distribution angulaire du profil de diffusion des atomes diffusés obtenu sous incidence de protons (haut) et d'atomes d'hydrogène (bas) lors de l'interaction avec une surface de NaCl(001) avec un faisceau d'énergie 500 eV, l'orientation de la surface est suivant un axe cristallographique à fort indice (orientation « random »).

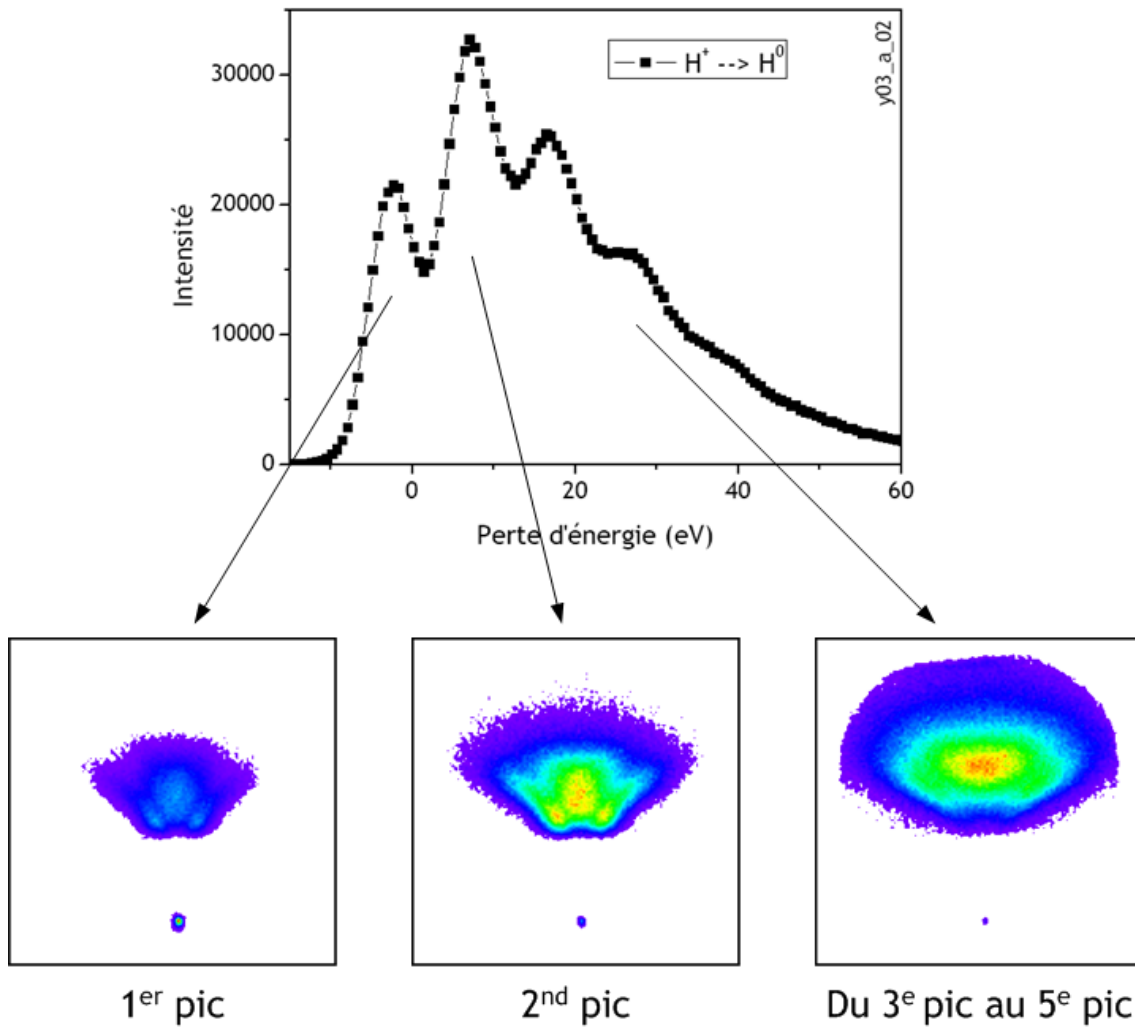


FIG. 3.44: Profil de diffusion en fonction de la perte d'énergie de la particule diffusée lors de l'interaction avec une surface de NaCl(001) de protons d'énergie 500 eV diffusés le long de l'axe cristallographique  $\langle 100 \rangle$ .

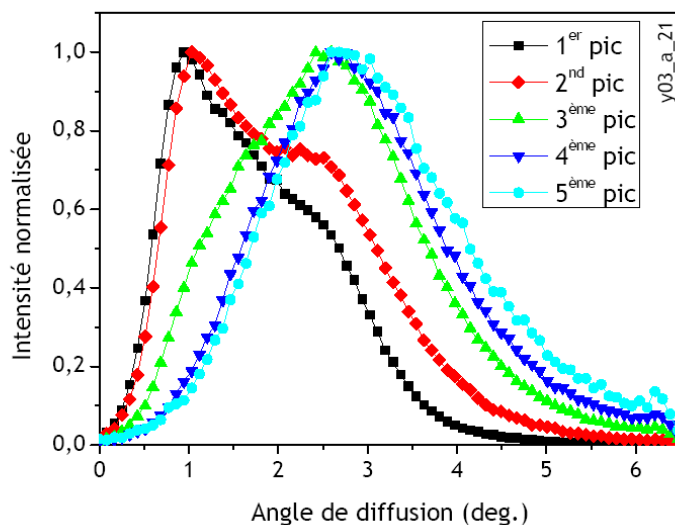


FIG. 3.45: Distribution angulaire des atomes diffusés en fonction de la perte d'énergie lors de l'interaction avec une surface de NaCl(001) de protons d'énergie 500 eV diffusés le long d'un axe cristallographique « random ».

formés au-dessus de la surface car le faisceau diffusé est majoritairement composé par des atomes d'hydrogène. Nous remarquons que le profil de diffusion associé aux deux premiers pics de perte d'énergie est caractéristique de celui observé sous incidence de protons alors que le profil associé aux pertes d'énergie élevées ressemble à celui obtenu lors de l'incidence d'atomes d'hydrogène (voir la figure 3.42). De même, si nous considérons la distribution angulaire des atomes diffusés en fonction de la perte d'énergie (voir la figure 3.45) nous retrouvons, pour les pertes d'énergie élevées, une distribution centrée à l'angle d'incidence effectif (voir la figure 3.43). La composante sous-spéculaire n'est donc pas associée à des processus secondaires d'excitation de la surface.

Nous avons étudié le comportement de ces deux diffusions en fonction de l'énergie normale pour des protons d'énergie 500 eV. La différence entre les deux angles de diffusion est à peu près constante comprise entre  $1,2^\circ$  et  $1,5^\circ$ . La figure 3.46 représente l'énergie normale de l'atome diffusé en fonction de l'énergie normale du proton incident à laquelle nous avons ajouté une énergie de 0,3 eV due à l'effet de la charge image ( $E_n = E_0 \sin^2 \theta_{inc} + E_{im}$ ). Nous remarquons que les atomes diffusés au plus grand angle possède l'énergie normale effective et correspondent donc au comportement habituel. Le pic sous-spéculaire a une énergie normale faible, la différence en énergie normale entre les deux diffusions est égale à environ 75% de l'énergie normale effective. Cette proportion est la même pour des ions  $D^+$  incidents. Si nous considérons le rapport d'intensité des deux diffusions en fonction de l'énergie normale incidente (voir la figure 3.47), nous remarquons que la diffusion sous spéculaire devient plus importante lorsque l'angle d'incidence augmente. Le mécanisme à l'origine de cette diffusion sous-spéculaire nécessite donc de l'énergie normale, mais la présence dans le spectre de perte d'énergie associé à cette diffusion d'un pic correspondant à une neutralisation résonnante exclut que la double-capture électronique est à l'origine

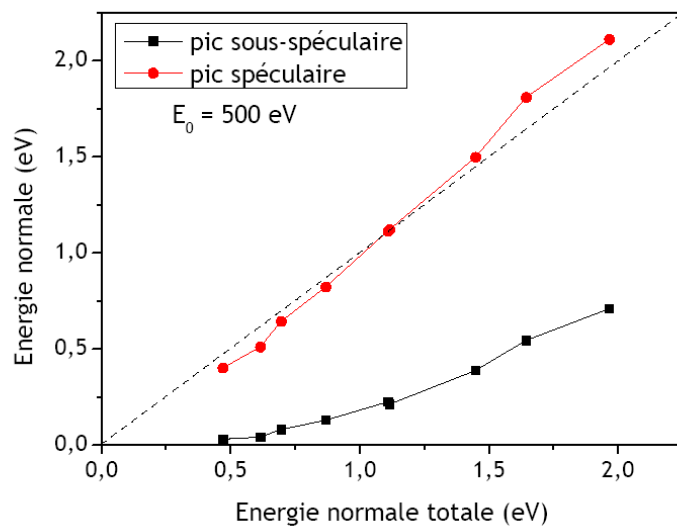


FIG. 3.46: Énergie normale des atomes diffusés en fonction de l'énergie normale effective des protons incidents.

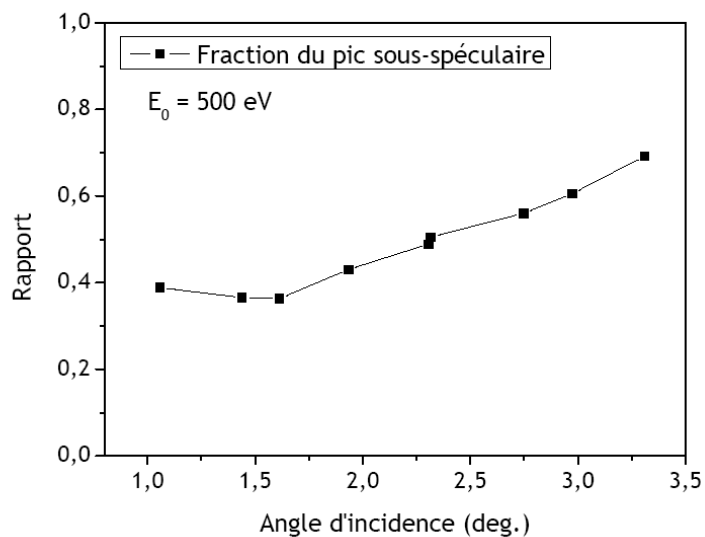


FIG. 3.47: Rapport d'intensité du pic sous-spéculaire en fonction de l'angle d'incidence de protons.

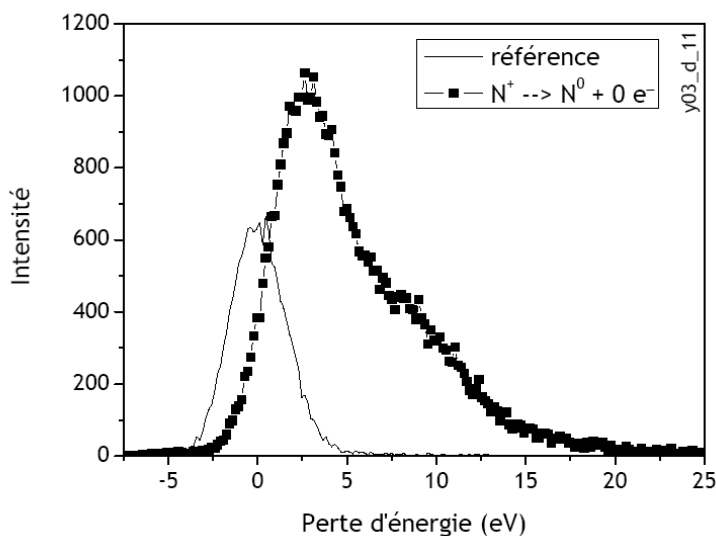


FIG. 3.48: Spectre de perte d'énergie des atomes d'azote n'ayant pas émis d'électron diffusés lors de l'interaction d'ions  $N^+$  d'énergie 500 eV avec une surface de NaCl(001) sous une incidence rasante ( $\theta_{eff} = 2,7^\circ$ ).

du phénomène. À ce jour, nous n'avons pas élucidé le mécanisme à l'origine de ce profil de diffusion.

### 3.3.6 Azote

Nous mesurons une fraction de neutralisation de 100% lors de l'interaction d'ions  $N^+$  d'énergie 500 eV. L'énergie potentielle de ces ions ( $IP(N) = 14,5$  eV) se situe entre celle de l'ion  $Kr^+$  et celle de l'ion  $Ar^+$  qui se neutralisent par une double-capture électronique, nous pouvons donc supposer que la double-capture électronique est aussi à l'origine de la neutralisation des ions positifs  $N^+$ . Tout comme le krypton et l'argon, l'azote possède un ion négatif instable dans son état fondamental ( $E_a(N) = -0,07$  eV), il faut aussi noter que la formation de l'ion négatif  $N^-$  au-dessus des surfaces de LiF et de CsI a déjà été observée indirectement par l'étude des spectres d'énergie des électrons émis lors de l'interaction d'ions  $N^+$  [Stracke *et al.*, 1997].

Le spectre de perte d'énergie des atomes diffusés n'ayant pas émis d'électron est représenté à la figure 3.48. Nous remarquons deux pics et une traîne aux grandes pertes d'énergie que nous pouvons attribuer à des cycles de capture-perte de l'ion négatif. Le premier pic est associé à une perte d'énergie de 1,8 eV, le second pic à une perte d'énergie de 7,3 eV. L'écart en énergie entre les deux pics est plus faible que celui mesuré lors d'un cycle de capture-perte de l'ion négatif (voir l'équation 3.1) et nous pouvons donc supposer que ces pics correspondent à deux processus de neutralisation différents.

La perte d'énergie mesurée pour le second pic peut être attribuée à une double-capture électronique même si nous ne pouvons pas déterminer les contributions élastique et inélastique dans la perte d'énergie totale, les ions positifs ne survivant pas à l'interaction (voir

$\Delta E(N^+ \rightarrow N^0)$	$^4S$	$^2D$ (2,4 eV)	$^2P$ (3,6 eV)
$^3P$	14,5 eV	12,1 eV	10,9 eV
$^1D$ (1,9 eV)	-	14,0 eV	12,8 eV

TAB. 3.6: Différence d'énergie entre les états électroniques de l'ion positif  $N^+$  et les états électroniques du neutre pouvant être peuplés.

l'annexe A). Nous pouvons aussi observer que même si le spectre de perte d'énergie des atomes ayant émis un électron n'est pas résolu, la perte d'énergie minimale correspond à peu près à la somme de la perte d'énergie du second pic du spectre des atomes n'ayant pas émis d'électron et de l'énergie de liaison du trion qui est peuplé par le détachement de l'ion négatif formé dans le cas d'une double-capture électronique. Il semble donc que le premier pic du spectre de la figure 3.48 peut être attribué à une capture quasi-résonnante et le second à une double capture-électronique. Cependant, le pic associé à la double-capture électronique est minoritaire à la différence des spectres obtenus sous incidence d'ions  $Kr^+$  et  $Ar^+$ .

Les difficultés rencontrées pour analyser les spectres de perte d'énergie pour ce système sont liées au fait que l'azote possède trois états vers lesquels les ions incidents peuvent se neutraliser. Le tableau 3.6 résume les transitions possibles avec l'énergie potentielle associée. Nous voyons que l'ion  $N^+$  dans son état fondamental  $^3P$  peut faire une capture quasi-résonnante vers les états excités  $^2D$  et  $^2P$  de l'atome. Ces transitions peuvent expliquer la forte intensité du pic associée à la capture quasi-résonnante comparée à celle observée lors de l'interaction des ions  $Kr^+$  et  $Ar^+$  avec la même surface. En considérant toujours l'énergie potentielle de la transition, la neutralisation vers le niveau fondamental de l'atome semble plutôt s'effectuer par une double-capture électronique. Ce pic de double-capture peut aussi être composé par les ions incidents  $N^+$  dans l'état excité  $^1D$  se neutralisant vers l'état  $^2D$  de l'atome.

L'étude de l'interaction d'ions  $N^+$  d'énergie 500 eV avec une surface de  $NaCl(001)$  montre la présence de deux processus de neutralisation. La capture résonnante observée pour tous les systèmes de la région intermédiaire est ici importante, une capture vers un état excité de l'atome pouvant expliquer cette forte probabilité. Toutefois, comme pour les ions  $O^+$ ,  $Kr^+$  et  $Ar^+$  qui ont une énergie potentielle proche des ions  $N^+$ , nous observons aussi une double-capture électronique vers l'ion  $N^-$  stabilisé localement au-dessus de la surface par le potentiel de Madelung.

## 3.4 Discussion

### 3.4.1 Importance de la double-capture électronique

La bande interdite des surfaces isolantes implique l'absence d'état électronique disponible pour permettre la neutralisation des ions monochargés dont l'énergie potentielle est située dans la région intermédiaire. Toutefois, cette étude montre qu'il existe des alternatives à la capture résonnante et à la neutralisation Auger.

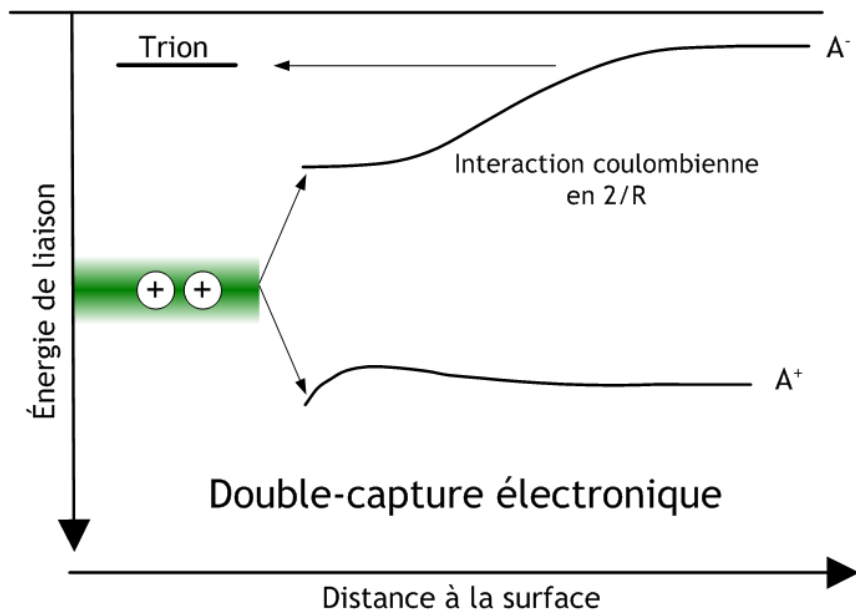


FIG. 3.49: Représentation schématique de la dynamique du niveau fondamental de l'atome et du niveau d'affinité électronique lors d'une double-capture électronique.

La création de deux trous permet par une variante de la neutralisation Auger de peupler un état excité de la surface avec « l'émission » de l'électron vers le trion comme nous l'avons observé lors de l'interaction des ions  $F^+$  avec la surface de NaCl(001). Cet état électronique excité de la surface se situe alors dans la bande interdite mais son énergie de liaison ( $E_{trion} \approx 3$  eV) reste faible comparée à la largeur de la bande interdite (de l'ordre de 10 eV) et ce processus de neutralisation n'est donc possible que si l'énergie potentielle de l'ion incident est légèrement inférieure à celle nécessaire pour réaliser une neutralisation Auger.

Pour les ions monochargés dont l'énergie potentielle est plus faible, notre étude a montré que la double-capture électronique est le processus de neutralisation dominant à faible vitesse ( $v < 0,1$  u.a.). En effet, la création de deux trous à la surface permet, par l'interaction coulombienne avec l'ion négatif formé, un abaissement local du niveau d'affinité électronique qui se situe alors dans la bande interdite comme le montre la figure 3.49. Il y a alors une compensation entre le peuplement exoénergétique du niveau fondamental de l'atome et le peuplement endoénergétique du niveau d'affinité électronique. Ce mécanisme de neutralisation est particulièrement efficace puisque le taux de neutralisation atteint 100% lors de l'interaction d'ions  $O^+$  et dépasse 40% pour les espèces ne possédant pas d'ions négatifs stables (krypton et argon). Dans ce cas, la mesure en coïncidence de la perte d'énergie et de l'émission électronique est nécessaire afin de conclure. Nous avons proposé que la variation angulaire du rapport de branchement vers le trion, un état excité de la surface, permet de distinguer le processus à deux électrons à l'origine de la neutralisation de l'ion monochargé incident.

Les cas de la neutralisation des protons et des ions  $N^+$  semblent plus compliqués mais nos mesures montrent tout de même que la double-capture électronique est à l'origine de

la neutralisation des ions même si elle n'est plus le processus majoritaire. Pour les protons qui sont des particules légères, la vitesse est importante même à faible énergie et nos mesures sont donc proches du seuil de l'attachement électronique  $H^0 \rightarrow H^-$ , l'importance de la double-capture est alors plus faible comme l'a montré l'étude théorique de Andreï Borisov et Victor Sidis [Borisov *et al.*, 2003].

En conclusion, l'interaction coulombienne entre les trous créés à la surface et l'ion négatif permet un abaissement du niveau d'affinité électronique ce qui offre un niveau électronique dans la bande de valence permettant la neutralisation par la double-capture électronique des ions monochargés de la région intermédiaire. Les taux de neutralisation élevés mesurés lors de l'interaction des ions  $Kr^+$  et  $Ar^+$  montrent que ce processus de neutralisation est très efficace et qu'il s'applique aussi aux espèces qui ne possèdent pas d'ion négatif stable. Pour les surfaces isolantes, il faut donc considérer la double-capture électronique comme un mécanisme de neutralisation important lorsque l'énergie potentielle des ions positifs monochargés est trop importante pour permettre une capture électronique résonnante et insuffisante pour une neutralisation de type Auger.

### 3.4.2 Structure électronique

L'étude des pertes d'énergie associées aux cycles de capture-perte de l'ion négatif que nous avons observés pour différents systèmes permet de déterminer, grâce à la détection en coïncidence de l'émission électronique, l'énergie de liaison de la bande de valence et l'énergie de liaison de l'exciton, un état électronique excité de la surface où un électron est piégé par un trou créé à la surface. Lors de la diffusion d'ions  $C^+$ , nous avons déterminé l'énergie de liaison moyenne de la bande valence de la surface de  $NaCl(001)$  :

$$E_{bv} = 10,3 \text{ eV} \pm 1,0 \text{ eV}$$

cette valeur est comparable à celles obtenues par spectroscopie d'électrons émis par photo-ionisation (UPS) [Poole *et al.*, 1973a, Wertheim *et al.*, 1995] ou par spectroscopie d'électrons émis par impact d'atomes métastables (MIES) [Dieckhoff *et al.*, 1992].

L'énergie de liaison de l'exciton a été déterminée avec différents systèmes avec une valeur proche de 1,5 eV. Pour le système  $C^+-NaCl(001)$ , nous avons déterminé une énergie de liaison de l'exciton de surface du  $NaCl(001)$  :

$$E_{exciton} = 1,6 \text{ eV} \pm 1,0 \text{ eV}$$

cette valeur diffère des mesures effectuées par d'autres méthodes. Par spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS et HREELS), l'énergie de liaison de l'exciton est mesurée autour de 2,5 eV (par exemple Cox et Williams ont mesuré  $E_{exciton} = 2,6 \text{ eV}$  [Cox et Williams, 1986]). Hess et co-auteurs en étudiant la désorption atomique stimulée par photon ultra-violet (VRAD) ont mesuré l'énergie de liaison de l'exciton à 3,4 eV [Hess *et al.*, 2004]. Cet écart entre les mesures effectuées lors de l'interaction d'ions ou d'atomes et celles effectuées par spectroscopie de perte d'énergie d'électrons a déjà été observé pour l'exciton de surface du LiF, Roncin et co-auteurs avec des protons [Roncin *et al.*, 1999] ou



$E_{bv}$	$E_{exciton}$	$E_{trion}$
10,3 eV	1,6 eV	3,1 eV

TAB. 3.7: Mesures expérimentales de quelques paramètres de la structure électronique d'une surface de NaCl(001) obtenues lors de la diffusion en incidence rasante d'ions monochargés.

Mertens et co-auteurs avec des atomes d'hydrogène [Mertens *et al.*, 2002] ont mesuré une énergie d'excitation de environ 12 eV contre environ 10,5 eV mesurés par Cox et Williams avec la méthode EELS [Cox et Williams, 1986]. Il est intéressant de noter que les calculs théoriques donnent des énergies de liaison de l'exciton de surface du LiF aussi dispersées que les mesures expérimentales.

L'étude de la neutralisation Auger avec population du trion et l'étude de la double-capture électronique permettent de déterminer l'énergie de liaison d'un autre état excité de la surface, le trion. Un électron est alors piégé par deux trous créés à la surface. Nous mesurons une énergie de liaison du trion pour la surface de NaCl(001) comprise entre 3 et 3,5 eV, lors de la double-capture électronique par les ions  $\text{Kr}^+$  nous avons mesuré :

$$E_{trion} = 3,1 \text{ eV} \pm 1,0 \text{ eV}$$

nous ne connaissons pas d'autre méthode permettant de mesurer l'énergie de liaison du trion et il n'existe pas de calculs théoriques pour les surfaces isolantes. Comme pour l'énergie de liaison de l'exciton dont les mesures par diffusion d'ions sont proches pour les surface de LiF et de NaCl, l'énergie de liaison du trion du NaCl est proche de celle mesurée pour une surface de LiF [Khemliche *et al.*, 2001, Roncin *et al.*, 2002].

Lors de notre étude des interactions des ions monochargés avec une surface de NaCl(001), nous avons pu déterminer certains paramètres de la structure électronique de la surface qui sont résumés dans le tableau 3.7. Nos mesures ne présentent pas une précision « spectroscopique » mais, comme la particule ne pénètre pas la surface, elles isolent exclusivement la contribution de la première couche atomique de la surface à la différence des méthodes reposant sur l'interaction de photons ou d'électrons.

### 3.4.3 Neutralisation Auger

Lors de notre étude, nous avons observé trois types différents de mécanismes de type Auger en fonction de l'énergie potentielle de l'ion incident. En plus de la neutralisation Auger avec émission d'un électron vers le vide, deux alternatives sans émission d'électron et donc moins coûteuses en énergie potentielle ont été observées.

L'ion  $\text{He}^+$  possède suffisamment d'énergie potentielle pour émettre systématiquement un électron vers le vide. Les ions  $\text{Ne}^+$  et  $\text{F}^+$  ne possèdent pas assez d'énergie potentielle pour émettre le second électron et ils se neutralisent donc par un processus *Dark Auger* où l'électron Auger est « émis » vers un état électronique libre de la surface, respectivement la bande de conduction du NaCl(001) pour l'ion  $\text{Ne}^+$  et l'état du trion pour l'ion  $\text{F}^+$ , cet état est rendu disponible par la création de deux trous lors de la neutralisation. La figure

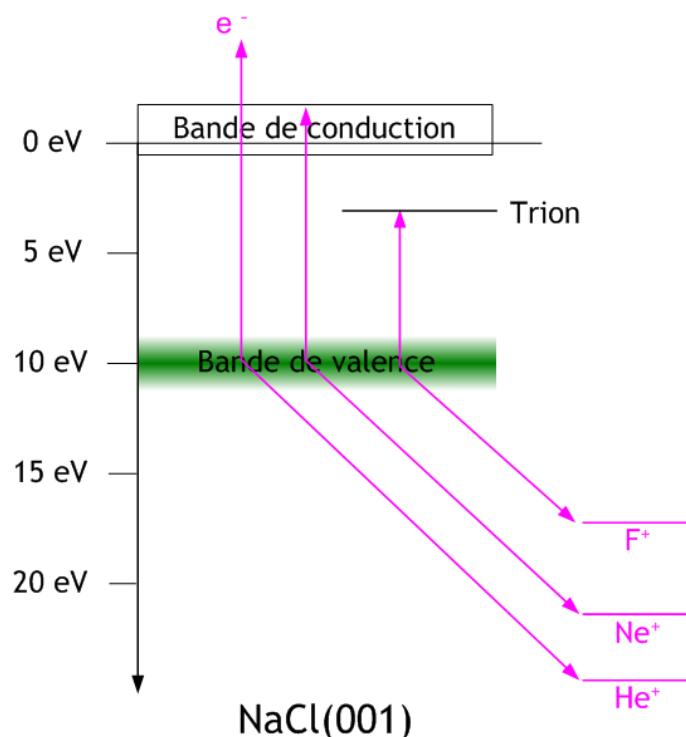


FIG. 3.50: Représentation schématisée des mécanismes de neutralisation de type Auger observés au-dessus d'une surface de NaCl(001).

**3.50** résume les différents types de mécanismes Auger observés au-dessus de la surface de NaCl(001).

Un point intéressant est la forte fraction de neutralisation observée pour les ions  $\text{He}^+$  (>99,99%) équivalente à celles mesurées pour le même ion au-dessus de surfaces métalliques présentant pourtant un travail de sortie égal à la moitié de l'énergie de liaison des électrons de la bande de valence de la surface de NaCl(001).

Nous avons présenté un modèle afin de déduire de nos mesures le taux de neutralisation Auger pour les ions  $\text{He}^+$  et  $\text{Ne}^+$  au-dessus de la surface de NaCl(001). Ce modèle, présenté à la section 3.2.1, considère le nombre de sites halogènes de la surface survolés par la particule. Nous pouvons alors calculer un temps d'interaction avec la surface et en déduire un taux Auger à partir de la fraction de survie mesurée. Cette modélisation évite les calculs de trajectoire nécessaires pour obtenir le taux Auger [Wethekam *et al.*, 2003, Bandurin *et al.*, 2004, Kimura *et al.*, 2004]. Pour l'ion  $\text{He}^+$ , le taux Auger déduit par ce modèle est comparable à ceux obtenus par Winter et co-auteurs [Wethekam *et al.*, 2003] et Bandurin et co-auteurs [Bandurin *et al.*, 2004] lors de leurs travaux sur les surfaces métalliques d'argent pour lesquelles le taux de neutralisation observé est identique à celui que nous avons mesuré au-dessus de la surface de NaCl(001). Ceci semble indiquer que notre modèle considérant le nombre de sites effectifs permet d'obtenir facilement le taux Auger.

### 3 Neutralisation d'ions monochargés au-dessus d'une surface de NaCl(001)

# 4 Formation de l'ion doublement négatif d'oxygène $O^{2-}$

## 4.1 Introduction

Lors de l'interaction d'ions simplement chargés d'oxygène  $O^+$  ou d'atomes d'oxygène  $O^0$  avec une surface de  $NaCl(001)$ , nous avons mesuré une émission électronique en coïncidence avec les ions négatifs diffusés  $O^-$  plus élevée que celle mesurée en coïncidence avec les atomes diffusés. Au regard des résultats précédents, cette observation est singulière et étonnante, les électrons provenant du détachement de l'ion négatif formé au-dessus de la surface formant ainsi un atome et un électron, l'émission électronique de l'atome devrait donc supérieure à celle de l'ion négatif. Ce rendement électronique de l'ion négatif diffusé ne peut s'expliquer alors qu'en faisant intervenir une espèce intermédiaire, l'ion doublement négatif d'oxygène  $O^{2-}$ . Le détachement du dianion vers l'ion négatif  $O^-$  peut alors expliquer l'émission électronique que nous avons mesurée.

Les études de l'interaction particule-surface ont montré que la formation de l'ion négatif est favorisée au-dessus des surfaces isolantes. Nous avons vu à la section 2.1 que la création de trous lors du transfert de charge permet d'abaisser localement le niveau de l'affinité électronique. Une autre façon de comprendre la formation de l'ion négatif est de considérer le potentiel de Madelung dans lequel est « plongé » l'ion négatif, ce potentiel abaissant le niveau d'affinité électronique. D'ailleurs, il est montré que, dans les surfaces d'oxydes, l'oxygène se trouve sous la forme du dianion  $O^{2-}$  [Henrich et Cox, 1994, Noguera, 1995].

Après une introduction sur les dianions en phase gazeuse, nous présenterons une discussion sur l'effet du potentiel de Madelung sur la formation des ions négatifs en phase solide et au-dessus de surfaces isolantes. Enfin, nous présenterons les résultats que nous avons obtenus lors de la diffusion d'atomes et d'ions d'oxygène sur une surface de  $NaCl(001)$ .

## 4.2 Les dianions en phase gazeuse

La physique des ions négatifs a été abondamment étudiée, il existe de nombreux livres et revues sur les propriétés des ions négatifs atomiques ou moléculaires [Massey, 1976, Andersen, 2004]. Toutefois, alors que des ions négatifs monochargés ont été observés pour de très nombreuses espèces, y compris les ions négatifs de gaz rares  $He^-$  et  $Ar^-$  avec une durée de vie importante [Pedersen *et al.*, 2001, Ben-Itzhak *et al.*, 1988], les ions négatifs multichargés sont peu nombreux [Scheller *et al.*, 1995]. Des états de charge élevés sont obtenus pour de grandes molécules dans des sources electrospray, il a été observés des ions 11 fois chargés de molécules d'ADN. En effet, plus la particule est grande moins les

électrons sont près et moins elle est sujette à l'autodétachement. Pour les molécules plus petites, seulement des dianions ont été observés même si les calculs théoriques prédisent pour des molécules d'halogénures d'alcalins l'existence de trianions de type  $Alk_2Hal_5^{3-}$  et même des états de charges plus élevés pour des molécules plus grosses. Dans ce cas, il n'est pas étonnant que les dianions ont d'abord été observés avec des molécules d'une dizaine d'atomes et des agrégats qui présentent une durée de vie élevée.

L'observation de dianions diatomiques est plus récente. Les systèmes plus petits ayant une durée de vie très faible, ils sont observés indirectement par la mesure de la section efficace de détachement ou de dissociation de l'ion simplement négatif induits par impact électronique. Le développement d'anneaux de stockage, comme ASTRID à Aarhus au Danemark, a permis de réaliser des expériences de collisions électron-ion négatif avec une bonne résolution. Ils ont ainsi pu observer les résonances des dianions  $C_2^{2-}$  [Andersen *et al.*, 1996],  $B_2^{2-}$  [Pedersen *et al.*, 1998],  $O_2^{2-}$ ,  $BN^{2-}$  [Pedersen *et al.*, 1999],  $CN^{2-}$ ,  $BO^{2-}$  [Andersen *et al.*, 2001] et  $Cl_2^{2-}$  [Collins *et al.*, 2005].

L'existence de dianions atomiques est plus polémique, depuis les années 1960 différentes expériences et calculs théoriques se contredisent. En particulier, le système le plus petit à trois électrons du dianion d'hydrogène  $H^{2-}$  a connu de nombreuses études expérimentales et théoriques. Les observations par la mesure de la section efficace de détachement de l'ion  $H^-$  [Walton *et al.*, 1970, Walton *et al.*, 1971] ont été démenties par des études plus précises dans les années 1990 [Andersen *et al.*, 1995]. Cette non-existence de l'ion négatif doublement chargé d'hydrogène est appuyée par des études théoriques [Robicheaux *et al.*, 1994, Morishita *et al.*, 1998] mais d'autres calculs concluent à l'existence de résonance vers le dianion  $H^{2-}$  [Sommerfeld *et al.*, 1996, Bylicki et Nicolaidis, 1998].

Les expériences menées par Schnitzer et Anbar de spectrométrie de masse des ions négatifs produits par une source duoplasmatron avaient montré un signal que les auteurs avaient attribué à des dianions  $H^{2-}$  de longue durée de vie ( $\tau \approx 10^{-8}$  s) [Schnitzer et Anbar, 1976a]. La publication de ces résultats a donné lieu à une importante discussion [Aberth, 1976, Vestal, 1976, Durup, 1976, Schnitzer et Anbar, 1976b]. Après de nouvelles expériences, la même équipe a finalement attribué le signal observé à un transfert de charge entre les ions  $H^-$  et les atomes du gaz résiduel de la ligne de faisceau [Odom et Anbar, 1980].

Le dianion  $O^{2-}$  semble être plus probable que l'ion  $H^{2-}$  en raison d'une couche électronique  $2p$  pleine, proche de la structure électronique de l'atome de gaz rare du néon. Les études théoriques concluent généralement à l'existence d'une résonance vers l'état à environ 7 eV de l'ion négatif [Herrick et Stillinger, 1975, Robicheaux *et al.*, 1994]. Toutefois, l'observation de l'ion doublement négatif d'oxygène  $O^{2-}$  à partir de la mesure de la section efficace de détachement par Peart et co-auteurs [Peart *et al.*, 1979a, Peart *et al.*, 1979b] n'a pas été reproduite par l'équipe de Aarhus avec l'anneau ASTRID présentant une meilleure résolution [Vejby-Christensen *et al.*, 1996]. Des calculs récents concluent à une résonance pour l'ion  $O^{2-}$  [Sommerfeld, 2000, Sergeev et Kais, 2001].

Comme dans le cas de l'hydrogène, des expériences de spectrométrie de masse menées par Baumann et co-auteurs ont montré dans les années 1970 l'existence de nombreux dianions atomiques [Baumann *et al.*, 1971] mais d'autres études sur des spectromètres de meilleure

résolution n'ont pas permis de confirmer ces observations [Hird et Ali, 1981, Kutschera *et al.*, 1984].

La formation d'ions négatifs instables a déjà été observée de façon transitoire lors de la diffusion d'ions ou d'atomes sur des surfaces. L'étude des spectres de pertes d'énergie des atomes diffusés lors de l'interaction avec des surfaces a permis de montrer la formation des ions de gaz rares  $\text{He}^-$ ,  $\text{Ne}^-$ ,  $\text{Ar}^-$ ,  $\text{Kr}^-$  et de l'ion  $\text{N}^-$  (voir le chapitre 3). Une autre indication de la formation d'ions négatifs se trouve dans l'étude de l'émission électronique de la surface [Stracke *et al.*, 1997]. Toutefois, à notre connaissance, aucun dianion n'a été observé lors de l'interaction particule-surface avant cette étude.

### 4.3 Potentiel de Madelung et ion négatif

Au-dessus d'une surface isolante, la formation des ions négatifs est favorisée par des effets coulombiens. Nous avons vu à la section 2.1 que localement l'abaissement du niveau d'affinité électronique explique le transfert quasi-résonnant d'un électron de la bande de valence de la surface vers le projectile. Cet abaissement peut être vu de deux façons, il est dû à l'interaction coulombienne entre le trou créé par le transfert et l'ion négatif formé, ou c'est un effet du potentiel de Madelung créé par les charges portées par les atomes de la surface. Dans cette seconde vision, le projectile est « plongé » dans le potentiel électrostatique de la surface ce qui diminue d'autant le niveau d'affinité électronique et permet la formation d'ions négatifs au-dessus de surface même si le défaut en énergie à l'infini est élevé [Auth *et al.*, 1995a].

D'ailleurs, pour les cristaux ioniques, en appliquant le modèle ionique [Cox, 1987], nous pouvons considérer de façon approximative que l'énergie de liaison des électrons de la bande de valence de la surface est la somme de l'affinité électronique de l'atome en phase gazeuse ( $E_a$ ) et du potentiel de Madelung ( $V_M$ ). Par exemple pour les électrons  $\text{Cl-3p}$  du  $\text{NaCl}$ , nous pouvons dire que l'énergie de liaison des électrons de la bande de valence est égale à :

$$E_{bv} = E_a(\text{Cl}) + V_M[\text{NaCl}(001)]$$

Le potentiel de Madelung est défini par la relation [Cox, 1987] :

$$V_M = 27,3 \cdot \frac{\alpha q}{R}$$

avec  $\alpha$  la constante de Madelung,  $q$  la charge portée par les atomes de la surface et  $R$  la distance entre un halogène et un alcalin. Pour une surface de  $\text{NaCl}(001)$ , la constante de Madelung pour la première couche atomique vaut [Noguera, 1995] :

$$\alpha = 0,963 \cdot 1,748 = 1,683$$

la charge vaut 1 et la distance entre les anions et les cations vaut  $R = a/2 = 5,3$  u.a., soit une énergie de liaison des électrons de la bande de valence :

$$E_{bv} = 3,6 + 8,7 = 12,3 \text{ eV}$$

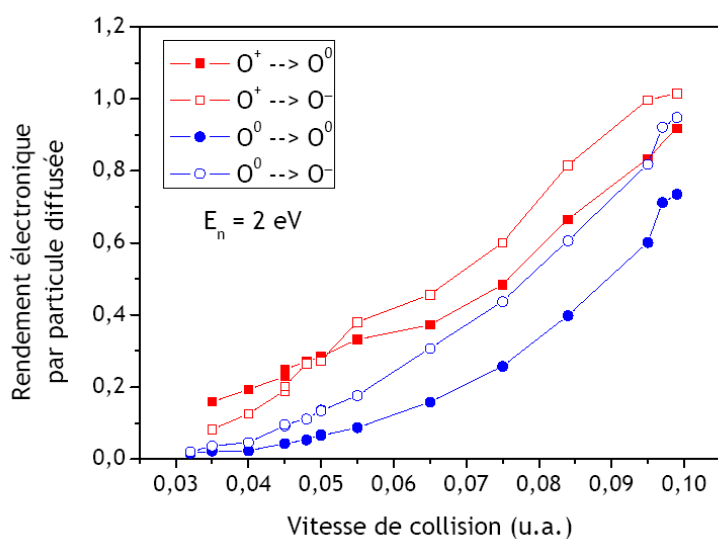


FIG. 4.1: Variation avec la vitesse du rendement électronique des particules diffusées sur une surface de NaCl(001) pour les deux types de projectiles étudiés : ions mono-chargés  $O^+$  et atomes  $O^0$ .

Ce calcul ne considère pas les effets de la polarisation électrostatique du cristal due au transfert de l'électron sur le site halogène (environ 1,5 eV pour le NaCl) mais la valeur calculée est proche des différentes mesures ( $E_{bv} \approx 10,5$  eV [Poole *et al.*, 1973a]). Nous pouvons donc dire de façon approximative que l'énergie de liaison des électrons de la bande de valence du NaCl(001) est égale à l'affinité électronique du chlore augmentée du potentiel de Madelung de la surface.

C'est d'ailleurs le potentiel de Madelung qui explique que l'oxygène est présent sous la forme du dianion  $O^{2-}$  dans les oxydes [Henrich et Cox, 1994, Noguera, 1995]. Dans ce cas, l'effet est plus important en raison de la charge double portée par les ions du solide et pour la surface de MgO(001) nous avons  $V_M[\text{MgO}(001)] = 21,9$  eV. Le potentiel électrostatique permet donc de stabiliser dans la phase solide l'ion doublement négatif d'oxygène instable en phase gazeuse. L'affinité électronique de l'ion  $O^{2-}$  déduite des calculs théoriques de la structure électronique des oxydes est d'ailleurs comparable à celle calculée pour l'ion en phase gazeuse.

## 4.4 Diffusion rasante d'oxygène sur une surface de NaCl(001)

### 4.4.1 Rendements électroniques

Lors de la diffusion d'ion  $O^+$  et d'atomes  $O^0$ , nous mesurons un rendement d'émission électronique plus important en coïncidence avec les ions négatifs  $O^-$  diffusés que celui mesuré en coïncidence avec les atomes diffusés. La figure 4.1 représente le rendement d'émission électronique des atomes  $O^0$  et des ions négatifs  $O^-$  diffusés en fonction de la charge et de la vitesse de la particule incidente. Pour la gamme d'énergie étudiée ici

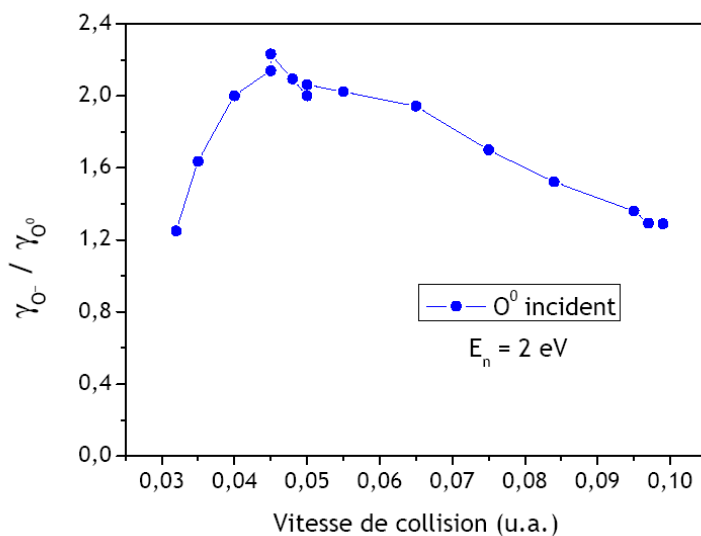


FIG. 4.2: Rapport du rendement électronique des ions négatifs diffusés ( $\gamma_{O^-}$ ) et du rendement électronique des atomes diffusés ( $\gamma_{O^0}$ ) en fonction de la vitesse lors de l'interaction d'atomes d'oxygène avec une surface de NaCl(001).

( $400 \text{ eV} \leq E_0 \leq 3900 \text{ eV}$ ), nous observons que lors de l'interaction d'atomes  $O^0$  avec la surface de NaCl(001) l'émission électronique mesurée en coïncidence avec les ions négatifs diffusés est toujours supérieure à celle observée en coïncidence avec les atomes diffusés. Lors de l'interaction d'ion monochargés  $O^+$ , nous observons aussi ce comportement mais de manière plus faible et pour les énergies d'incidence supérieures à 900 eV.

La variation avec la vitesse du rapport des rendements électronique ( $\frac{\gamma_{O^-}}{\gamma_{O^0}}$ ) mesuré lors de l'interaction d'atomes  $O^0$  est représentée à la figure 4.2. Nous observons que le rapport est maximal entre 630 eV et 1700 eV, l'ion négatif est alors associé à un rendement électronique deux fois plus important que l'atome. Cette observation est très étonnante dans la compréhension actuelle de l'interaction atome-surface.

En effet, les atomes diffusés sont issus du détachement de l'ion négatif formé au-dessus de la surface. Dans ce modèle, l'émission électronique associée à l'atome diffusé est donc toujours supérieure à celle de l'ion négatif diffusé. Une façon d'expliquer ce rapport en faveur de l'ion négatif est de supposer la formation de l'ion doublement négatif  $O^{2-}$  de manière transitoire au-dessus de la surface. Le dianion en quittant la surface détache son électron pour former un ion négatif  $O^-$  plus un électron augmentant l'émission électronique associée. La formation très endothermique du dianion  $O^{2-}$  serait rendu possible au-dessus de la surface de NaCl(001) par un abaissement local du niveau d'affinité électronique dû à l'interaction coulombienne entre les deux trous laissés à la surface et les deux charges de l'ion doublement négatif.



#### 4.4.2 Mécanisme de formation

Pour la formation d'ion négatif au-dessus d'une surface isolante (voir la section 2.1), le potentiel de Madelung peut expliquer l'abaissement local du défaut en énergie de la transition. Dans les oxydes, le potentiel de Madelung permet aussi de stabiliser l'ion négatif  $O^{2-}$  dans le solide en abaissant le niveau d'affinité électronique [Henrich et Cox, 1994, Noguera, 1995]. Pour une surface de NaCl(001), le potentiel de Madelung est  $V_M[\text{NaCl}(001)] = 8,7$  eV alors que l'affinité électronique de l'ion  $O^{2-}$  est estimée à environ -7 eV [Herrick et Stillinger, 1975, Sommerfeld, 2000] et que l'énergie de liaison des électrons de la bande de valence est d'environ 10 eV [Poole *et al.*, 1973a]. Dans le cas de la formation de l'ion  $O^{2-}$  au-dessus de la surface de NaCl(001), le potentiel de Madelung n'est donc pas suffisant pour expliquer l'abaissement du niveau d'affinité électronique de l'espèce instable.

Une autre façon d'expliquer l'abaissement du niveau d'affinité électronique est de considérer le modèle de charges ponctuelles développé par Andreï Borisov et Victor Sidis pour représenter la formation des ions négatifs au-dessus d'une surface isolante [Borisov *et al.*, 1996]. Lors de la formation de l'ion négatif par simple capture, l'abaissement en énergie est en  $1/R$  et lors d'une double-capture électronique  $A^+ \rightarrow A^-$  deux trous sont laissés à la surface et l'interaction coulombienne est plus élevée en  $2/R$  permettant d'obtenir un défaut local en énergie de la transition de l'ordre de l'eV [Borisov *et al.*, 2003]. Dans le cas d'une formation de l'ion doublement négatif, la surface se trouve doublement chargée et l'interaction coulombienne entre la surface et le dianion  $O^{2-}$  est alors en  $4/R$  avec  $R$  la distance à la surface. Cette interaction coulombienne peut expliquer l'abaissement au-dessus de la surface du niveau d'affinité électronique conduisant à la formation de l'ion doublement négatif.

La formation de l'ion doublement négatif  $O^{2-}$  à partir de l'atome incident peut s'effectuer soit par deux captures successives  $O^0 \rightarrow O^- \rightarrow O^{2-}$  ou par une double-capture électronique  $O^0 \rightarrow O^{2-}$ . Dans le cas de la double-capture, les deux trous sont créés sur deux sites adjacents ce qui assure une interaction coulombienne en  $4/R$  alors que dans le cas de deux captures successives les trous peuvent être créés sur des sites halogènes plus distants diminuant l'interaction coulombienne. Afin de déterminer le mécanisme de formation de l'ion doublement négatif  $O^{2-}$ , nous pouvons comparer les spectres de perte d'énergie expérimentaux avec ceux simulés par le modèle binomial dans lequel nous ajoutons une population supplémentaire de  $O^{2-}$ . Malheureusement, nous n'avons pas pu obtenir une pulsation incidente suffisamment courte en temps pour avoir une bonne résolution énergétique et nous ne pouvons pas conclure sans ambiguïté sur le mécanisme de formation. Nous nous sommes donc intéressés à d'autres résultats qui nous permettent de suggérer le processus menant à la formation du dianion  $O^{2-}$ .

Lors de l'étude de la fraction d'ions négatifs diffusés en fonction de la charge incidente, nous observons un seuil en vitesse à  $v = 0,055$  u.a. qui suggère le seuil de formation de l'ion négatif par la simple capture à partir de l'atome  $O^0$  (voir la figure 3.27). Toutefois, sous incidence d'atomes d'oxygène et à des vitesses inférieures à ce seuil, la fraction d'ions négatifs diffusés n'est pas nulle, elle semble être constante à environ 3,5%. Même si cette fraction est faible, ce comportement est étonnant et peut suggérer que ces ions négatifs sont

#### 4.4 Diffusion rasante d'oxygène sur une surface de NaCl(001)

Gaz	$F_{O^-}$	$\gamma_{O^0}$	$\gamma_{O^-}$	$\frac{\gamma_{O^-}}{\gamma_{O^0}}$
He	2,28	0,015	0,024	1,60
N <sub>2</sub>	2,28	0,009	0,015	1,67
CH <sub>4</sub>	2,18	0,013	0,023	1,77
N <sub>2</sub>	2,12	0,009	0,015	1,67

TAB. 4.1: Fraction de charge et rendements électroniques mesurés lors de l'interaction d'atomes d'oxygène d'énergie 500 eV avec une surface de NaCl(001) en incidence rasante ( $\theta_{inc} = 1,7^\circ$ ) en fonction du gaz de neutralisation.

formés par le détachement des ions  $O^{2-}$  qui seraient alors formés par une double-capture électronique  $O^0 \rightarrow O^{2-}$  présentant un seuil plus bas que les vitesses étudiées ici.

Un autre point intéressant est obtenu lors de l'incidence d'ions monochargés  $O^+$ . Comme nous le voyons à la figure 4.1, l'émission électronique pour les ions négatifs est inférieure à celle des atomes jusqu'à une vitesse d'environ 0,05 u.a., or notre étude de la double-capture  $O^+-NaCl(001)$ , présentée à la section 3.3.2, montre un seuil à environ 0,055 u.a. pour la formation de l'ion négatif  $O^-$  par simple capture. Ceci suggère que la double-capture  $O^+ \rightarrow O^-$ , qui a lieu aux vitesses inférieures à ce seuil et qui forme directement l'ion négatif  $O^-$  sans passer par l'étape intermédiaire de l'atome d'oxygène, empêche la formation du dianion d'oxygène. Ceci nous permet à nouveau de supposer que la double-capture  $O^0 \rightarrow O^{2-}$  est le mécanisme de formation de l'ion doublement négatif.

Comme l'étude théorique de la double-capture électronique  $F^+-LiF(001)$  menée par A. Borisov et V. Sidis montre un effet des états métastables sur le mécanisme de double-capture [Borisov *et al.*, 2003], nous avons essayé d'isoler l'importance des états excités des atomes d'oxygène incidents. Pour cela, nous utilisons différents gaz de neutralisation dans la cellule afin de créer les atomes dans un état électronique particulier. Habituellement, une cellule remplie d'azote moléculaire sert à neutraliser le faisceau d'ion  $O^+$ , nous avons aussi utilisé l'hélium et le méthane. Les expériences sont menées à une énergie de 500 eV et un angle d'incidence sur la surface de NaCl(001) de  $1,7^\circ$ . Comme l'émission électronique mesurée est très faible et que les conditions de la source ECR ne sont pas toutes contrôlées, et que donc les états électroniques présents dans le faisceau primaire d' $O^+$  peuvent varier, nous avons réalisé une mesure avec de l'azote après chacune des expériences avec l'hélium ou le méthane comme gaz de neutralisation. Nous pouvons ainsi comparer qualitativement l'effet du gaz de neutralisation.

Le tableau 4.1 résume nos mesures. Nous voyons que lorsque nous neutralisons les ions positifs  $O^+$  sur de l'hélium ou du méthane, l'émission électronique augmente d'environ 50% aussi bien pour les atomes diffusés que pour les ions  $O^-$  diffusés alors que la fraction de charge reste identique. Le rapport des rendements électroniques ( $\frac{\gamma_{O^-}}{\gamma_{O^0}}$ ) est augmenté dans le cas d'une neutralisation sur le méthane et diminue lorsque le gaz de neutralisation est de l'hélium. Mais comme ces variations du rapport  $\frac{\gamma_{O^-}}{\gamma_{O^0}}$  sont faibles (<10%) et compte-tenu de la faible émission électronique mesurée, nous ne pouvons pas conclure à partir de ces observations. Toutefois, l'augmentation importante de l'émission électronique non associée à une diminution de la fraction d'ions négatifs diffusés est intéressante.

#### 4 Formation de l'ion doublement négatif d'oxygène $O^{2-}$

$\Delta E(O^+ \rightarrow O^0)$	$^3P$	$^1D$ (2,0 eV)	$^1S$ (4,2 eV)
$^4S$	13,6 eV	-	-
$^2D$ (3,3 eV)	16,9 eV	14,9 eV	-
$^2P$ (5,0 eV)	18,6 eV	16,6 eV	14,4 eV

TAB. 4.2: Différence d'énergie entre les états électroniques de l'ion positif  $O^+$  et les états électroniques du neutre pouvant être peuplés.

La géométrie de la cellule de neutralisation permet de sélectionner uniquement les neutres issus d'une collision douce à grand paramètre d'impact et donc les processus électroniques les plus résonnants sont favorisés. En considérant le potentiel d'ionisation du méthane ( $IP(CH_4) = 12,5$  eV) et l'énergie associée aux différentes transitions  $O^+ \rightarrow O^0$  possibles et reportées dans le tableau 4.2, nous pouvons supposer que lors de la neutralisation sur du méthane, les atomes d'oxygène du faisceau sont principalement dans l'état fondamental  $^3P$ , la neutralisation sur le méthane des états excités des ions  $O^+$  étant moins résonnante. L'étude croisée expérimentale et théorique de la section efficace de la collision  $O^+-CH_4$  en phase gazeuse menée par Kusakabe et co-auteurs semblent confirmer que l'atome d'oxygène est formé dans l'état fondamental [Kusakabe *et al.*, 2001].

Lors de la neutralisation sur l'hélium ( $IP(He) = 24,6$  eV), le défaut en énergie des transitions électroniques est très élevé et la neutralisation vers l'état fondamental  $^3P$  semble être plus probable que les transitions vers les états excités de l'atome d'oxygène. D'ailleurs, les calculs de Zhao et co-auteurs ne considérant que les transitions vers le niveau fondamental reproduisent bien les mesures de section efficace de la collision  $O^+-He$  [Zhao *et al.*, 2005]. Si nous considérons maintenant la neutralisation sur l'azote moléculaire ( $IP(N_2) = 15,6$  eV), il semble que les transitions vers les états excités  $^1D$  et  $^1S$  sont favorisées.

Nous pouvons donc supposer que le faisceau d'atomes d'oxygène est principalement dans l'état fondamental lors de la neutralisation sur du méthane et de l'hélium alors que les états excités sont présents dans les cas d'une neutralisation sur l'azote. Il semble donc en considérant l'émission électronique mesurée lors de ces expériences que l'état fondamental  $^3P$  de l'atome d'oxygène favorise la formation du dianion  $O^{2-}$ .

Comme nous soupçonnons une double-capture électronique  $O^0 \rightarrow O^{2-}$ , une autre façon de conclure sur le mécanisme de formation du dianion est d'étudier l'émission électronique en fonction de la charge de la particule incidente ( $O^0$  ou  $O^-$ ), de la même façon que nous étudions les fractions d'ions négatifs diffusés en fonction de la charge lors de la double-capture  $A^+ \rightarrow A^-$ .

Lors de l'étude de la double-capture électronique  $F^+-LiF(001)$ , il avait été possible de former un faisceau d'ions  $F^-$  à partir de la source ECR du dispositif, mais nous n'avons pas réussi à obtenir un faisceau d'ions négatifs  $O^-$  probablement en raison d'une affinité électronique de l'oxygène bien plus faible que celle du fluor. Nous avons aussi essayé d'utiliser le canon à ion servant à produire le faisceau d'ion positif  $Ar^+$  avec différents gaz contenant de l'oxygène ( $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  et  $N_2O$ ) mais sans plus de succès. Il semble à partir des spectres de masse que nous avons obtenu que l'optique de cette source, dessinée pour

produire des ions monochargés de gaz rare, ne permet pas l'extraction des fragments produits par l'impact électronique sur une molécule et caractérisés par une énergie cinétique initiale. Des expériences avec un autre type de source, par exemple à décharge, sont donc nécessaires afin de conclure sur le mécanisme de formation du dianion  $O^{2-}$ .

#### 4.4.3 Conclusion

Nous avons observé lors de la diffusion d'oxygène sur la surface de NaCl(001), une émission électronique plus importante en coïncidence avec les ions négatifs diffusés qu'avec les atomes. Dans l'état actuel de notre compréhension de l'interaction particule-surface, nous attribuons ce comportement à la formation transitoire au-dessus de la surface de l'ion doublement négatif  $O^{2-}$ .

La formation du dianion s'explique par un abaissement au-dessus de la surface du niveau électronique dû à la forte localisation des charges sur les surfaces isolantes. Nos études ne permettent pas de conclure mais nos observations semblent indiquer que le mécanisme de formation du dianion est une double-capture électronique  $O^0 \rightarrow O^{2-}$  à partir de l'état fondamental  $^3P$  de l'atome d'oxygène. Toutefois, une étude complémentaire avec un faisceau incident d'ions négatifs  $O^-$  est nécessaire pour confirmer cette hypothèse.

#### 4 Formation de l'ion doublement négatif d'oxygène $O^{2-}$

**Deuxième partie**

**Étude de la diffraction d'atomes  
rapides**



# Introduction

Cette seconde partie de la thèse traite de l'étude de la diffraction d'atomes rapides en incidence rasante sur une surface, un phénomène nouveau que nous avons observé pour la première fois début 2003. Lors d'une série d'expériences sur l'interaction d'atomes d'hydrogène  $H^0$  d'énergie  $E_0 = 500$  eV avec une surface de NaCl(001), nous avons étudié la diffusion sur une surface froide, c'est à dire à température ambiante. Habituellement, pour éviter le chargement des surfaces isolantes, nous chauffons l'échantillon à une température d'environ 300 °C. Avec la surface à température ambiante, le profil de diffusion représenté à la figure 4.3, présente des structures discrètes que nous n'observions pas habituellement avec une surface chauffée. Dans un premier temps, nous n'avons pas pu interpréter ces structures étonnantes et nous n'avons pas approfondi cette étude. Il a fallu attendre une année avant de revenir sur cette singularité et de comprendre que nous observions un motif d'interférences dû à la diffraction des atomes par le réseau de la surface.

La diffraction d'atomes thermiques par un réseau cristallin a permis à Otto Stern de démontrer la nature ondulatoire de l'atome en 1929 [Stern, 1929, Estermann et Stern, 1930]. La technique expérimentale a ensuite été développée dans les années 1970 pour l'étude de surface [Scoles *et al.*, 1992]. Mais à la différence de ces expériences, les particules que nous utilisons sont très rapides, 500 eV contre quelques centaines de meV au plus, et la longueur d'onde associée n'est plus comparable à la période du réseau. Toutefois, il est amusant de noter que les premiers systèmes étudiés sont les mêmes, Stern et collaborateurs avaient étudié la surface de NaCl et de LiF avec des atomes d'hélium  $He^0$  et des molécules d'hydrogène  $H_2$ , alors qu'aux États-Unis Johnson puis Zabel avaient étudié les mêmes surfaces avec des atomes d'hydrogène  $H^0$  [Johnson, 1931, Zabel, 1932]. Il est en effet plus aisé d'observer la diffraction avec ces systèmes, la longueur d'onde est inversement proportionnelle à la masse de la particule ( $\lambda = \frac{h}{mv}$ ) et les surfaces des sels ioniques présentent une forte corrugation.

Le motif de diffraction obtenu lors de la première expérience est représenté à la figure 4.4. La projection du faisceau diffusé suivant la déflexion horizontale permet d'observer des pics régulièrement espacés. L'écart entre les pics nous donne accès à la période du réseau cristallin de la surface et nous disposons ainsi d'une nouvelle méthode de caractérisation de la structure de surface. Nos études avec d'autres particules ( $H_2$ ,  $He^0$ ) et la surface de LiF(001) nous ont permis de vérifier la validité de la diffraction d'atomes rapides pour déterminer la structure cristallographique des surfaces isolantes.

Plus récemment, nous avons étudié, en collaboration avec V. Etgens de l'institut des nanosciences de Paris (INSP), des surfaces de semi-conducteurs de type III-V, le GaAs(001), ou de type II-VI, le ZnSe(001), avec des atomes d'hélium  $^3He^0$  d'énergie 300 eV et 400 eV. En raison de la bande interdite étroite des surfaces semi-conductrices ( $E_g$  (GaAs) =



H<sup>0</sup> 500 eV sur NaCl(001)  
canalisation <100>

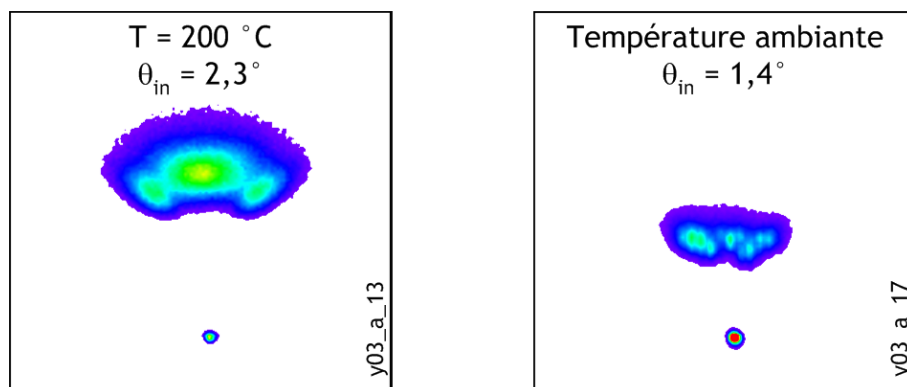


FIG. 4.3: Profil de diffusion obtenu pour des atomes d'hydrogène d'énergie 500 eV en incidence rasante sur une surface de NaCl(001) le long de la canalisation <100>. À gauche, lorsque la surface est chauffée et à droite avec une surface à température ambiante et un angle d'incidence plus faible.

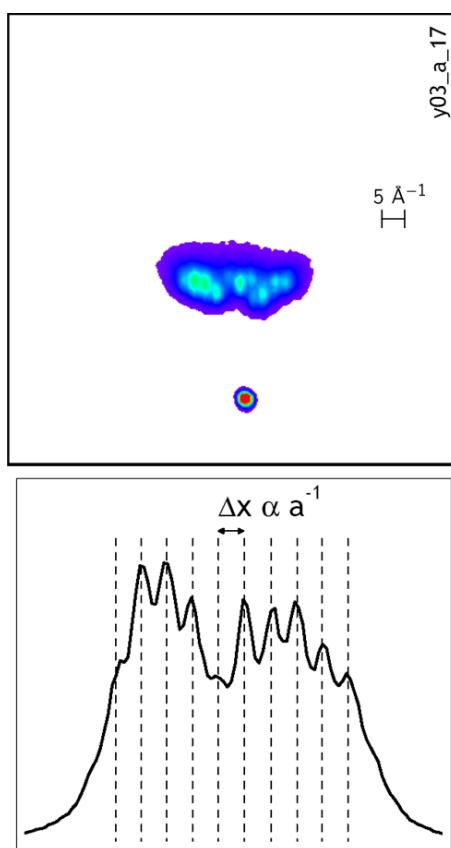


FIG. 4.4: Profil de diffusion obtenu lors de l'interaction d'atomes d'hydrogène d'énergie 500 eV avec une surface de NaCl(001) à température ambiante et orientée le long de la canalisation <100> (haut). Projection horizontale du faisceau diffusé (bas), l'écart entre les pics est inversement proportionnel à la période du réseau.

1,4 eV) comparée à la très large bande interdite des isolants ioniques étudiés dans ce mémoire ( $E_g(\text{NaCl}) = 8,5 \text{ eV}$  et  $E_g(\text{LiF}) = 14 \text{ eV}$ ), les excitations électroniques de la surface sont plus probables ce qui peut induire une perte de cohérence. Toutefois, les résultats obtenus sur le GaAs(001) et le ZnSe(001) suggèrent que la diffraction d'hélium rapide est une méthode « universelle » d'étude de surface et elle ouvre des perspectives nouvelles dans l'étude de la structure cristallographique des surfaces, en particulier lors de la croissance épitaxiale par jets moléculaires (MBE pour *Molecular Beam Epitaxy*) de semi-conducteurs.

L'incidence rasante utilisée lors de la diffraction d'atomes rapides permet d'éviter de pénétrer la surface et la méthode est ainsi uniquement sensible à la première couche atomique. De plus, cette géométrie de collision permet de libérer l'espace au-dessus de la surface et la croissance de couches peut donc être étudiée *in-situ* à la différence de la diffraction d'atomes thermiques. Nous avons donc déposé une demande de brevet auprès du CNRS pour un « *Système de diffraction d'atomes énergétiques pour le diagnostic de surface et le contrôle en temps réel de croissance de couches minces* ».

Après avoir décrit des méthodes de caractérisation de la structure cristalline de surface par la diffraction d'atomes ou d'électrons, nous présenterons les informations structurales que nous pouvons obtenir lors de la diffusion d'atomes ou d'ions positifs simplement chargés. Cette partie se termine par l'étude de surfaces d'halogénures d'alcalins par la diffraction d'atomes rapides et sur les perspectives offertes par cette nouvelle méthode de caractérisation.



# 5 Méthodes de caractérisation de surface

## 5.1 Techniques cristallographiques utilisant la diffraction des atomes ou des électrons

La diffraction d'atomes, molécules ou d'électrons est largement utilisée pour caractériser la structure cristallographique d'une surface [Woodruff et Delchar, 1986], nous présentons dans ce chapitre la diffusion d'atomes thermiques (TAS pour *Thermal Atom Scattering*), la diffraction d'électrons de basse énergie (LEED pour *Low Energy Electron Diffraction*) et la diffraction par réflexion d'électrons de haute énergie (RHEED pour *Reflection High Energy Electron Diffraction*).

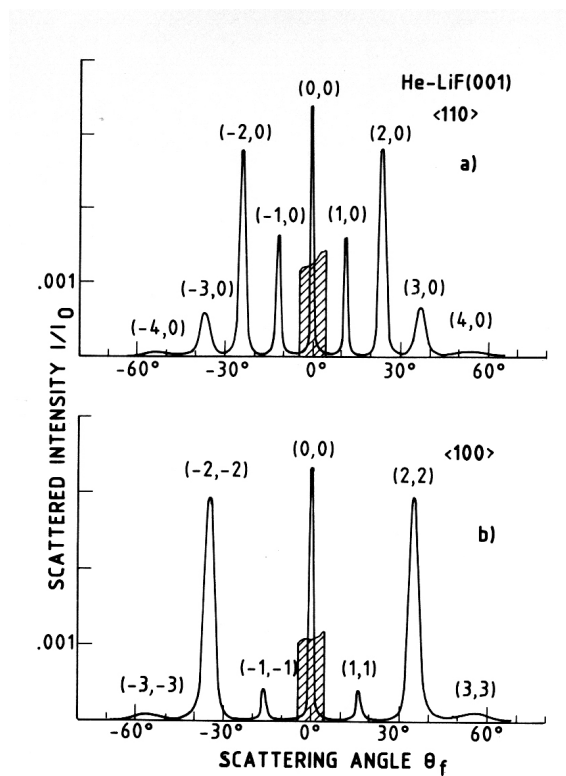
En TAS et en LEED, les particules de faible énergie sont envoyées avec un angle d'incidence normal par rapport à la surface. Cette configuration empêche l'étude *in-situ* de la croissance de couches minces par jets moléculaires (MBE pour *Molecular Beam Epitaxy*) et dans ce domaine, la caractérisation cristallographique des surfaces est effectuée par la méthode RHEED.

En plus des caractéristiques géométriques, les méthodes diffèrent par leur sensibilité par rapport à la surface. La diffusion d'atomes thermiques est uniquement sensible à la première couche atomique de la surface alors que les électrons des méthodes RHEED et LEED pénètrent la surface sur quelques couches atomiques.

### 5.1.1 Diffusion d'atomes thermiques

La diffusion d'atomes thermiques d'hélium sur une surface de LiF par Otto Stern en 1929 a permis de montrer le caractère ondulatoire de l'atome [Stern, 1929, Estermann et Stern, 1930]. Cette technique de diffraction a attendu une quarantaine d'années avant d'être développée dans les années 1970 pour l'étude des surfaces. En plus d'obtenir les caractéristiques de la surface [Farias et Rieder, 1998], la diffusion inélastique des atomes permet d'étudier les modes de vibrations (phonons) de la surface [Scoles *et al.*, 1992].

La méthode expérimentale consiste à créer un faisceau d'atomes, ou de molécules, avec une énergie de quelques dizaines de meV à partir d'un jet moléculaire supersonique [Woodruff et Delchar, 1986]. L'atome d'hélium et la molécule de dihydrogène sont principalement utilisés mais des atomes d'hydrogène, d'alcalins ou de gaz rares lourds (Ne, Ar ou Xe) peuvent aussi être diffusés sur la surface. Les particules neutres d'énergie de l'ordre du meV sont très difficiles à détecter et le recours à un spectromètre de masse quadrupolaire ionisant l'atome diffusé ou à un bolomètre mesurant l'élévation de température due au faisceau diffusé est nécessaire, en alternative une jauge ionique est parfois utilisée à la manière des expériences menées dans les années 1930. Le détecteur est monté sur un



**Figure 11.4** He LiF(001) diffraction patterns at  $\theta_i = 0^\circ$  incidence angle and along  $\langle 110 \rangle$  and  $\langle 100 \rangle$  azimuthal directions (Boato et al. 1974).

FIG. 5.1: Profil de diffraction des atomes d'hélium diffusés par une surface de LiF(001) orientée suivant l'axe  $\langle 110 \rangle$  (haut) et suivant l'axe  $\langle 100 \rangle$  (bas), image extraite de *Atomic and Molecular Beam Methods Volume 2* [Scoles et al., 1992].

## 5.1 Techniques cristallographiques utilisant la diffraction des atomes ou des électrons

goniomètre qui est déplacé au-dessus de la surface afin de mesurer le profil de diffusion à deux dimensions mais généralement, en raison d'un temps de mesure très long, seul le profil dans le plan de diffusion est étudié. Le profil angulaire dans le plan de diffusion obtenu avec des atomes d'hélium incidents sur une surface de LiF(001) est représenté à la figure 5.1. Une mise en œuvre lourde est le principal défaut de cette technique et cela explique qu'elle n'est pas devenue une méthode de routine pour l'analyse de surface et seuls quelques dizaines de dispositifs existent dans le monde.

L'angle d'incidence du faisceau est proche de la normale à la surface, typiquement entre  $40^\circ$  et  $90^\circ$  par rapport au plan de la surface. Seules les surfaces vicinales ont été étudiées avec des incidences rasantes comprises entre  $10^\circ$  et  $40^\circ$  [Marsico *et al.*, 1997]. Lors de la diffraction en incidence rasante, Fariàs et co-auteurs ont montré l'importance de la diffraction hors du plan de diffusion [Fariàs *et al.*, 2004], elle n'est généralement pas étudiée en raison de l'acquisition laborieuse du profil de diffusion à deux dimensions.

Toutefois, cette méthode présente de nombreuses qualités. L'utilisation de particules neutres empêche le chargement des surfaces isolantes ce qui facilite l'étude des diélectriques et surtout la faible énergie des atomes empêche la pénétration du solide et la diffusion d'atomes thermiques est donc uniquement sensible à la première couche atomique à la différence des méthodes utilisant des électrons pénétrant toujours sous quelques couches atomiques.

La méthode TAS est beaucoup utilisée pour obtenir le potentiel particule-surface [Hoinkes, 1980, Farias et Rieder, 1998] nécessaire à la compréhension de la dynamique gaz-surface et les informations structurales obtenues par la méthode permettent aussi l'étude de l'adsorption.

### 5.1.2 Diffraction d'électrons de basse énergie

De la même manière que la diffraction d'atomes thermiques dérive des expériences démontrant la nature ondulatoire des atomes, la diffraction d'électrons lents repose sur l'expérience de Davisson et Germer de 1927 [Davisson et Germer, 1927], toutefois la méthode n'a été développée que dans les années 1960 [Woodruff et Delchar, 1986].

La configuration géométrique de la diffraction d'électrons lents (LEED) s'apparente à celle de la diffusion d'atomes thermiques. Un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 100 eV, ce qui correspond à un libre parcours moyen dans le solide d'environ 10 Å, est envoyé en incidence normale sur la surface étudiée. Les particules sont diffractées par la structure cristalline de la surface et le profil de diffusion présente des pics discrets comme le montre la figure 5.2, le profil LEED est caractéristique de la structure cristallographique. À la différence des atomes thermiques, les électrons peuvent être facilement accélérés à une énergie permettant la détection par un simple écran phosphorescent placé au-dessus de la surface, ceci facilite la mise en œuvre de la méthode LEED et le profil de diffraction en deux dimensions est obtenu de manière beaucoup plus aisée.

Cette technique de diffraction est donc largement utilisée pour vérifier la structure cristalline de surface mais principalement de manière qualitative. En effet, au contraire de la diffusion d'atomes thermiques, les collisions multiples sont importantes lors de la dif-

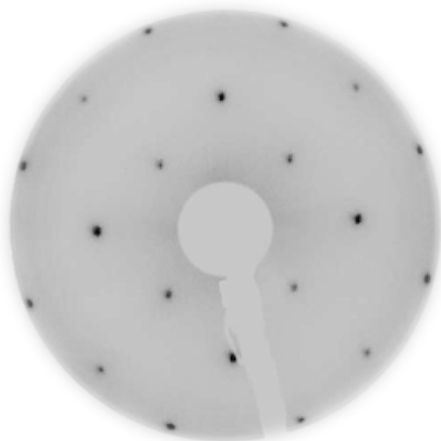


FIG. 5.2: Profil LEED d'une surface de NaCl(001) à une température de 20 K obtenu avec des électrons d'énergie 166 eV, d'après Vogt et Weiss [Vogt et Weiss, 2000].

fraction d'électrons lents et une approche cinématique n'est plus possible rendant l'interprétation quantitative difficile. Toutefois, de manière surprenante, un formalisme proche de celui introduit pour les rayons X et les neutrons et fondé sur l'approche cinématique s'applique bien aux études en fonction de la température de la diffraction LEED permettant la mesure de propriétés thermiques de la surface [Woodruff et Delchar, 1986].

Les électrons même de faible énergie vont pénétrer la surface sur quelques couches atomiques réduisant la sensibilité à la surface par rapport à la diffusion d'atomes thermiques. De plus, des problèmes de chargement de la surface apparaissent lors de l'étude d'isolants compliquant l'interprétation des résultats.

### 5.1.3 Diffraction par réflexion d'électrons de haute énergie

En alternative au LEED, la diffraction par réflexion d'électrons de haute énergie (RHEED) permet aussi l'étude de la structure cristallographique de la surface. Un faisceau d'électrons d'énergie de quelques dizaines de keV est envoyé en incidence rasante sur la surface ( $\theta_{inc} = 1^\circ - 5^\circ$ ) et le détecteur du faisceau diffusé est un simple écran phosphorescent. Cette géométrie de collision permet de libérer l'espace au-dessus de la surface et la quasi-totalité des bûts de croissance de couches minces par jets moléculaires (MBE) sont équipés d'un dispositif RHEED pour caractériser la surface.

En raison de l'incidence rasante des électrons, le profil de diffraction obtenu donne une information à une dimension de la surface. Plusieurs profils avec une orientation azimutale de la surface différente sont nécessaires pour déterminer la structure cristallographique à deux dimensions. La figure 5.3 représente les profils RHEED obtenus pour une surface de GaAs(001)  $\beta_2 (2 \times 4)$  [Pashley *et al.*, 2005].

En raison de l'incidence rasante utilisée, la diffraction par réflexion d'électrons de haute énergie est sensible à la qualité de la surface. En particulier, l'intensité du pic spéculaire, c'est à dire de l'ordre 0 du motif de diffraction, oscille lors de la croissance. Lorsqu'une couche commence à se former, la rugosité de la surface augmente, les électrons sont alors

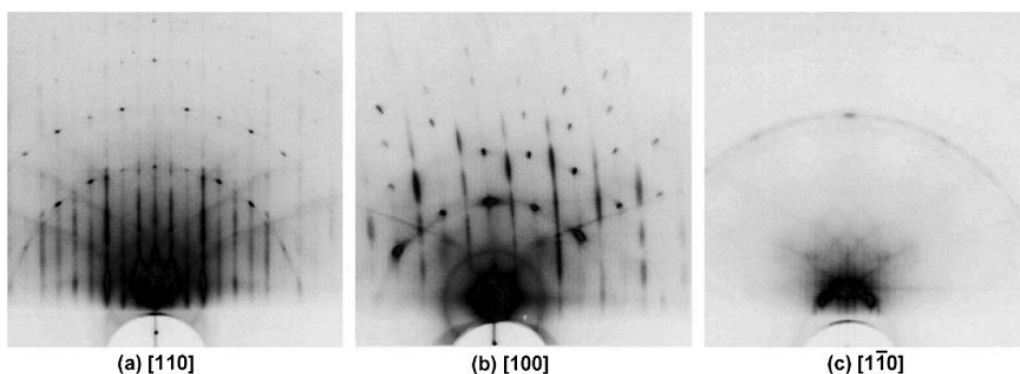


FIG. 5.3: Profils de diffraction obtenue par la méthode rheed avec une surface de GaAs(001)  $\beta_2$  ( $2 \times 4$ ) orientée suivant la direction [110] (a), [100] (b) et  $[\bar{1}\bar{1}0]$  (c), d'après Pashley et co-auteurs [Pashley *et al.*, 2005].

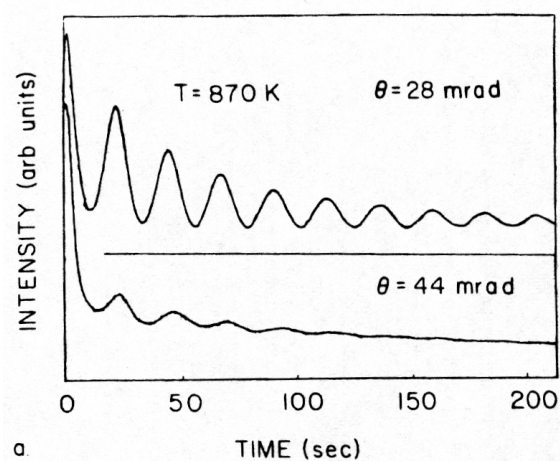


FIG. 5.4: Intensité du faisceau spéculaire lors de la croissance d'une couche mince de GaAs sur un substrat de GaAs à la température de 870 K, faisceau d'électrons d'énergie 10 keV avec un angle d'incidence de  $1,6^\circ$  (haut) et de  $2,5^\circ$  (bas), d'après Van Hove et co-auteurs [Van Hove *et al.*, 1983].



défléchis par les pas des terrasses créées et l'intensité diminue jusqu'à la demi-couche. Puis la rugosité diminue jusqu'à ce que la couche soit complète. Les oscillations ainsi observées, voir la figure 5.4, permettent de quantifier l'épaisseur de la couche mince formée.

Mais en raison de l'incidence rasante des électrons de haute énergie et d'une pénétration relativement élevée de la surface, la diffusion des particules par les atomes de la surface est nettement dans un régime de collisions multiples et le traitement théorique de la diffraction RHEED est très incomplet, la méthode est donc utilisée de manière qualitative.

## 5.2 Caractérisation de la composition et de la structure d'une surface par l'interaction ion-surface

Lors de l'interaction d'ions ou d'atomes d'énergie de l'ordre du keV, nous avons vu que l'étude de l'échange de charge permet de sonder la structure électronique de la surface. La diffusion de ces mêmes particules permet aussi d'investiguer la composition et la structure des surfaces. Deux géométries de collisions sont utilisées, incidence normale et incidence rasante. Avec la première, nous sommes dans un régime de collision unique et nous avons accès directement à la composition de la surface et à la structure. Sous incidence rasante, le faisceau de particule ne pénètre pas la surface et la méthode est uniquement sensible à la première couche atomique.

### 5.2.1 Analyse des ions diffusés et de reculs

La diffusion d'ions de faibles énergie (LEIS pour *Low Energy Ion Scattering* ou ISS pour *Ion Scattering Spectroscopy*) est une méthode d'analyse de surface peu utilisée mais qui possède de nombreux avantages. En particulier, elle permet de déterminer la composition afin de connaître les polluants de la surface.

Un faisceau d'ions d'énergie de l'ordre du keV est envoyé sur une surface avec un angle d'incidence proche de la normale. La particule est diffusée lors d'une collision avec un atome de la surface. Dans le cadre du régime de collision binaire unique, l'énergie finale de la particule,  $E_1$ , et l'angle de diffusion,  $\Theta$ , sont donnés par la relation [Rabalais, 2003] :

$$E_1 = E_0 \left( \frac{M_p}{M_p + M_s} \right)^2 \left( \cos \Theta \pm \sqrt{\left( \frac{M_s}{M_p} \right)^2 - \sin^2 \Theta} \right)^2 = K E_0$$

où  $E_0$  est l'énergie initiale de la particule,  $M_p$  la masse du projectile et  $M_s$  la masse de l'atome de la surface. En mesurant à un angle de diffusion donné, la perte d'énergie de la particule diffusée, nous obtenons donc la masse du partenaire de la collision et donc la composition de la surface.

Les particules utilisées sont des ions monochargés de gaz rare,  $\text{He}^+$  ou  $\text{Ne}^+$ , ou des protons avec une énergie comprise entre 0,5 keV et 5 keV. La particule est généralement légère pour ne pas endommager la surface. Comme l'ion incident peut être neutralisé près de la surface, l'ion  $\text{Li}^+$ , présentant une énergie potentielle faible, est aussi souvent utilisé afin de réduire la probabilité de neutralisation.

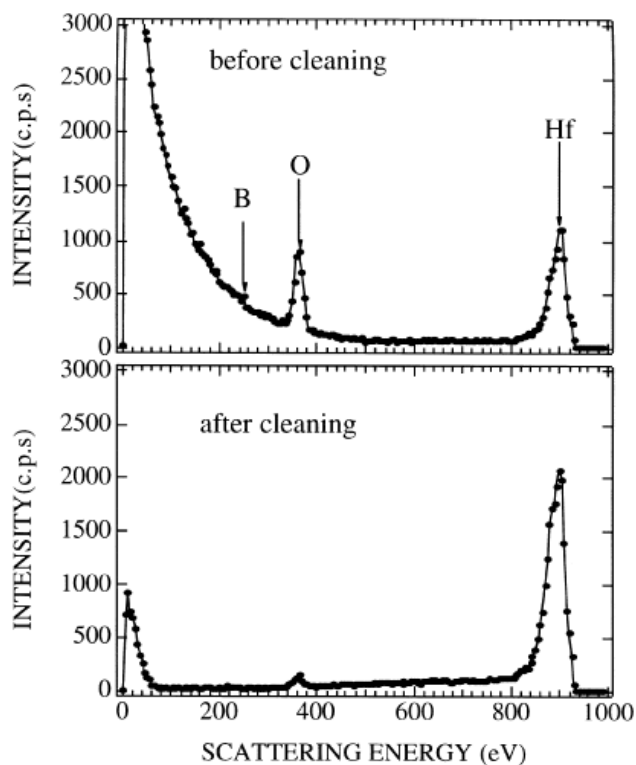


Fig. 2. ISS spectrum of the HfB<sub>2</sub> (0001) surface. The incident beam is 1 keV He<sup>+</sup> ion. The scattering angle is 160° and the incident angle is 80°.

FIG. 5.5: Spectre de perte d'énergie des ions He<sup>+</sup> diffusés par une surface de HfB<sub>2</sub> avant et après chauffage à 1900 °C, d'après Hayami et co-auteurs [Hayami *et al.*, 1998].

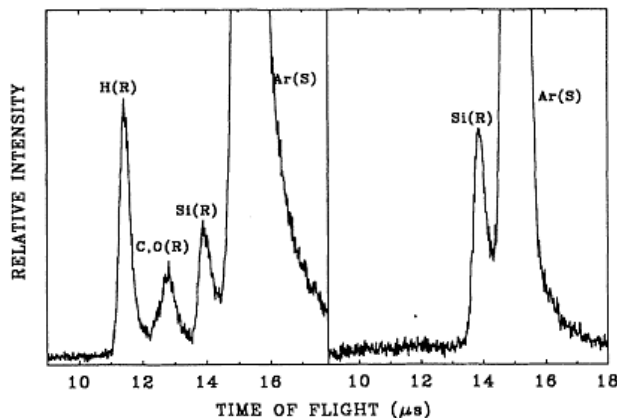


FIG. 2. Time-of-flight spectra of an unclean (left) and clean (right) Si{100} surface showing the scattered Ar and recoiled H, C, O, and Si features. Conditions: 4-keV Ar<sup>+</sup>,  $\Theta=28^\circ$ ,  $\alpha=8^\circ$ , and  $\delta=15^\circ$ .

FIG. 5.6: Spectre LEIS obtenu lors de la diffusion d'ions Ar<sup>+</sup> d'énergie 4 keV sur une surface de Si(110) avant (gauche) et après (droite) chauffage à 1000 °C, d'après Wang et co-auteurs [Wang *et al.*, 1993].

L'utilisation la plus simple du LEIS consiste à mesurer la perte d'énergie de l'ion diffusé, nous obtenons alors une composition de la surface et des informations très rudimentaires sur la structure. La figure 5.5 représente le spectre de perte d'énergie obtenu lors de la diffusion d'ions He<sup>+</sup> sur une surface de HfB<sub>2</sub>(0001) avant et après avoir chauffé la surface à une température de 1900 °C [Hayami *et al.*, 1998]. Avant nettoyage, le spectre de perte d'énergie montre un pic correspondant à une collision sur un atome Hf et un autre associé à la collision sur un atome d'oxygène ainsi qu'une importante traîne à basse énergie due aux ions secondaires, c'est à dire les ions diffusés après des collisions multiples. Après chauffage, le pic associé à une collision unique avec un atome d'hafnium est plus intense, la pollution à l'oxygène a fortement diminué et la planéité de la surface a augmenté comme le montre la disparition de la traîne des ions secondaires. L'absence du pic associé à une collision avec un atome de bore indique que la surface de HfB<sub>2</sub>(0001) se termine par une couche d'hafnium.

En utilisant un projectile de masse élevée, par exemple l'ion Ar<sup>+</sup>, les atomes légers présents à la surface peuvent être éjectés et nous pouvons faire une spectroscopie des ions de reculs. Grâce à cette méthode, tous les polluants présents à la surface peuvent être déterminés. Le spectre obtenu lors de la diffusion d'ions Ar<sup>+</sup> d'énergie 4 keV sur une surface de Si(110) est donné à la figure 5.6. Nous remarquons sur le spectre avant nettoyage les ions de reculs du silicium, mais aussi des polluants (oxygène, carbone et hydrogène). La spectroscopie des ions de recul lors de la diffusion d'ions de basse énergie est la seule technique permettant de caractériser la pollution d'une surface par l'hydrogène.

L'information structurale avec la diffusion d'ions est obtenu en faisant une variation angulaire de l'incidence du faisceau, les ions pénètrent plus ou moins la surface et les angles de sortie auxquels les ions sont détectés sont donnés par la structure cristalline de

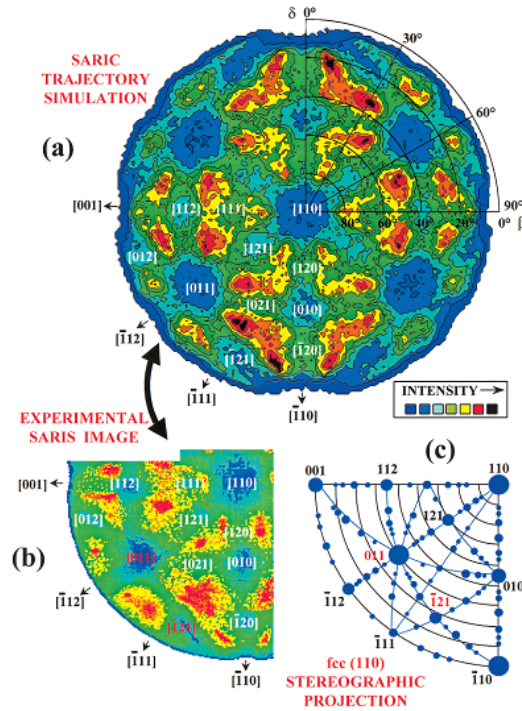


Figure 6. (a) SARIC trajectory simulation of the stereographic projection of 4 keV  $\text{He}^+$  scattering from a Ni(110) surface, (b) experimental SARIS image corresponding to one quadrant of the simulation, and (c) a standard fcc (110) stereographic projection.

FIG. 5.7: Diffusion d'ions  $\text{He}^+$  d'énergie 4 keV sur une surface de Ni(110) : (a) image SARIS simulée par un calcul de trajectoire, (b) image obtenue expérimentalement et (c) projection stéréographique d'un réseau cubique face centrée fcc(110), d'après Bykov et co-auteurs [Bykov *et al.*, 2000].

la surface. Un autre méthode consiste à faire varier l'azimut de la surface par rapport au faisceau, en étudiant cette variation azimutale nous obtenons des informations sur l'organisation de la surface.

L'équipe de J. Wayne Rabalais à l'université du Texas a développé de façon intensive la diffusion d'ions de basse énergie pour l'analyse structurale de surface en utilisant un détecteur à grande ouverture angulaire qu'ils déplacent au-dessus de la surface afin d'obtenir une image complète de la diffusion [Rabalais, 2003], ils ont appelé cette méthode SARIS pour *Scattering and Recoiling Imagery Spectrometry*. L'image obtenue donne accès au réseau cristallographique réel à la différence des méthodes de diffraction qui donne une image du réseau réciproque. L'analyse est donc plus facile mais pour être complète nécessite une comparaison avec des simulations de trajectoires. La figure 5.7 montre l'image SARIS obtenue lors de la diffusion d'ions  $\text{He}^+$  d'énergie 4 keV sur une surface de Ni(110) [Bykov *et al.*, 2000].

## 5.2.2 Diffusion rasante

### 5.2.2.1 Profil de diffusion

Lors de la diffusion rasante de particules atomiques (atomes, ions positifs monochargés), le projectile est réfléchi par le potentiel de la surface à grande distance de la première

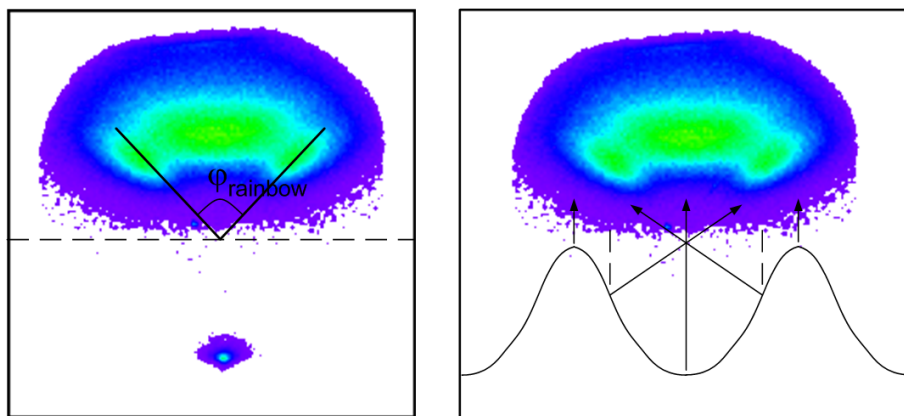


FIG. 5.8: Schématisation des trajectoires à l'origine du profil de diffusion d'atomes d'hydrogène d'énergie 500 eV le long de la canalisation  $\langle 100 \rangle$  de la surface de NaCl(001).

couche atomique ( $z_0 = 3 - 4$  u.a.). Lorsque le faisceau incident est parallèle à un axe cristallographique majeur, c'est à dire pour les cristaux de type sodium de chlorure les axes  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$ , la particule diffusée voit des rangées d'atomes identiques qui forment des sillons plus ou moins profonds. Le potentiel entre la particule et la surface est dû aux atomes de la surface qui présentent des canaux le long desquels la particule est diffusée, nous sommes dans des conditions de canalisation.

En incidence rasante, nous pouvons découpler les mouvements longitudinal et normal à la surface. En raison de la vitesse importante de la particule, le potentiel le long de la trajectoire est moyenné mais le potentiel transverse est à l'origine de la déflexion angulaire de la particule diffusée. Le profil obtenu est donc une représentation de la diffusion de la particule sur le potentiel transverse de la surface. Si la particule est diffusée par le fond des canaux ou par le sommet, elle ne subit pas de déflexion azimutale, alors que la déflexion est maximale lorsque la particule incidente est diffusée sur la pente maximale du canal. Ces trajectoires sont schématisées à la figure 5.8. Le profil de diffusion est donc caractéristique du potentiel particule-surface.

La figure 5.9 représente les profils de diffusion obtenus en fonction de l'orientation cristallographique de la surface, c'est à dire en fonction de l'azimut du faisceau sur la cible  $\psi_{in}$ . Nous observons que le profil est très différent suivant la canalisation. En particulier, le long des axes  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$ , dits axes principaux, nous observons un profil avec une ouverture azimutale importante, ces profils de diffusion caractéristiques sont appelés « banane » ou « *rainbow* ». Au contraire, le long d'un axe à grands indices comme la canalisation « *random* », le profil azimutal est très fin. Nous remarquons aussi que le profil de diffusion est très sensible à l'alignement du faisceau par rapport à l'axe cristallographique.

Nous avons aussi schématisé la forme du potentiel transverse en le superposant sur les atomes de la surface. Avec une surface orientée suivant la direction « *random* », la corrugation du potentiel, c'est à dire la profondeur des canaux, est très faible et le profil de diffusion est étroit. Le long des canalisations principales, les sillons sont plus marqués et l'ouverture angulaire du profil est grande.

En considérant qu'un atome de gaz rare ne réagit pas avec une surface en raison de sa

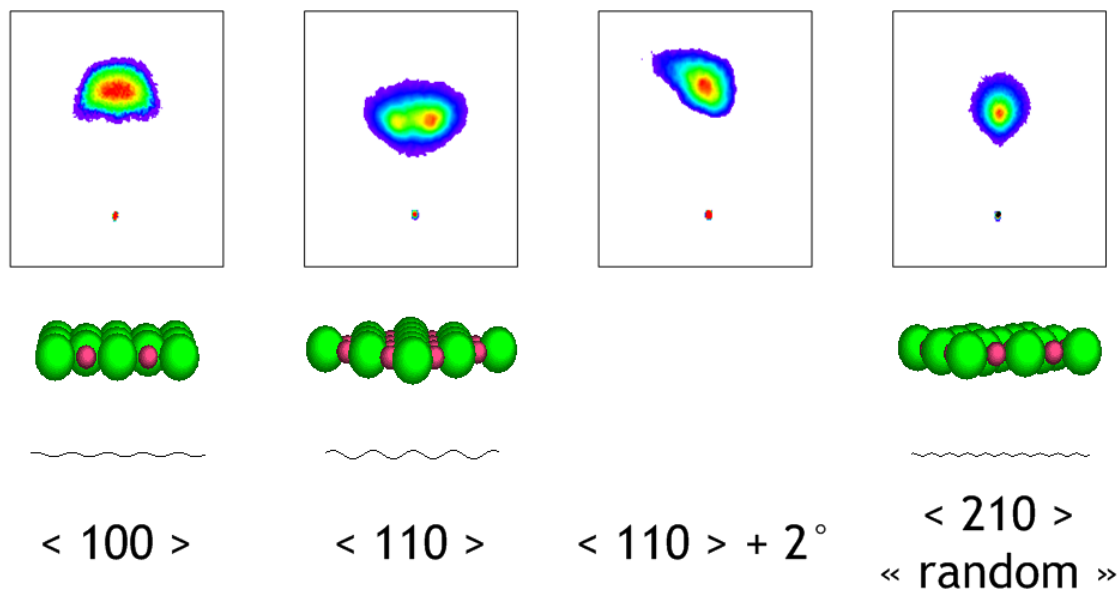


FIG. 5.9: Profil de diffusion d'atomes de néon incidents sur une surface de LiF(001) en fonction de l'orientation cristallographique de la surface.

couche électronique pleine, la diffusion sur la surface sera uniquement due à la répulsion entre le nuage électronique du projectile et celui des atomes de la surface. Nous pouvons donc sonder la densité électronique de la surface de la même manière que la pointe d'un microscope électronique à effet tunnel (STM).

Le groupe de Helmut Winter à Berlin a étudié la diffusion d'atomes de gaz rares,  $\text{He}^0$  et  $\text{Ne}^0$ , d'énergie comprise entre 2 keV et 100 keV en incidence rasante sur des surfaces métalliques, Fe(001), Ag(111) et Al(111) [Danailov *et al.*, 2001, Schüller *et al.*, 2004, Winter et Schüller, 2005], ce qui permet d'étudier le potentiel dans la gamme de 1 eV à quelques dizaines d'eV. Ils ont utilisé ces systèmes simples avec des particules inertes pour tester les différents potentiels-modèle existants en comparant l'ouverture azimutale du profil « *rainbow* » ( $\varphi_{rainbow}$ ) avec les simulations. Ils ont ainsi observé des effets dynamiques dans le potentiel atome-surface qu'ils ont attribués à la pénétration du nuage électronique de l'atome dans la gaz d'électron du métal ce qui mène à une composante répulsive dans le potentiel non prise en compte par les potentiels-modèle [Schüller *et al.*, 2004]. Au contraire, avec l'atome d'azote, une particule réactive, ils ont déterminé que le potentiel  $\text{N}^0\text{-Al}(111)$  possède une partie attractive [Schüller *et al.*, 2004, Winter et Schüller, 2005].

### 5.2.2.2 Étude de la croissance de couches minces

La diffusion d'ions ou d'atomes en incidence rasante est uniquement sensible à la première couche atomique de la surface. En raison de cette sensibilité et de la géométrie de collision libérant l'espace au-dessus de la surface, la diffusion d'ions a été utilisée afin d'étudier la croissance de couches minces *in-situ*. L'équipe de Kenji Kimura à Kyoto a commencé ces études au début des années 1990 avec la croissance par jets moléculaires (MBE) de couches minces de GaAs(001) caractérisées par la diffusion d'ions  $\text{He}^+$  d'énergie

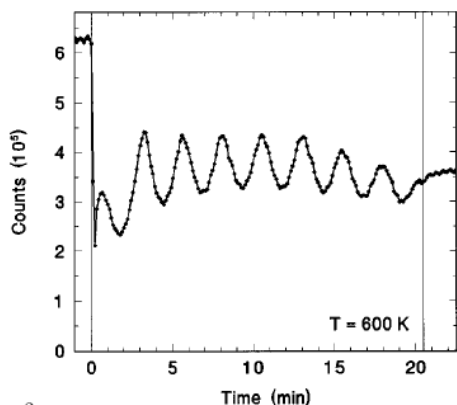


Fig. 3.

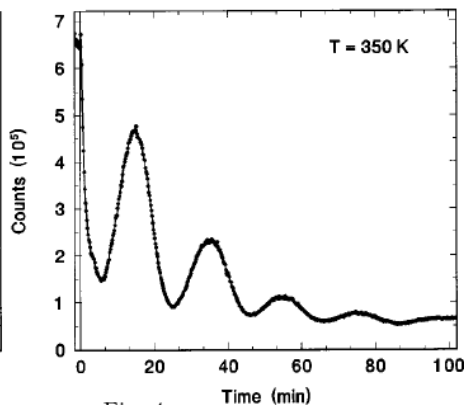


Fig. 4.

Fig. 3. – Intensity of specularly reflected 25 keV  $\text{He}^+$  projectiles during growth of Cr on Fe(100).  $T = 600$  K;  $\Phi_{\text{in}} = 1.1^\circ$ . At the beginning of the growth, the Cr flux and thus the supersaturation were increased for some seconds by a factor of 10 to artificially enhance the density of nuclei, which causes the sharp initial decrease in intensity. The left and right vertical lines indicate the opening and closing of the shutter, respectively. The accumulation time is 6 s per channel.

Fig. 4. – Intensity of specularly reflected 25 keV  $\text{He}^+$  projectiles during growth of Cr on Fe(100).  $T = 350$  K;  $\Phi_{\text{in}} = 1.0^\circ$ . The vertical line indicates the opening of the shutter. The accumulation time is 10 s per channel.

FIG. 5.10: Intensité des ions  $\text{He}^+$  d'énergie 25 keV diffusés lors de la croissance de Cr sur une surface de Fe(001) à une température 600 K (gauche) et à une température de 350 K (droite), d'après Igel et co-auteurs [Igel *et al.*, 1996].

3 keV [Fujii *et al.*, 1993]. Tout comme avec la méthode RHEED, largement utilisée dans le domaine des croissances, ils ont observé des oscillations dans le courant d'ions réfléchis. La réflectivité de la surface dépend de la qualité du « miroir » formé par la surface et lors de la croissance d'une couche, la rugosité de la surface augmente jusqu'à la demi-couche puis diminue. L'intensité du faisceau diffusé oscille donc pendant la croissance, une oscillation correspondant à la formation d'une monocouche.

La diffusion rasante d'ions de faible énergie offre une méthode plus sensible à la croissance en raison d'une pénétration plus faible des ions par rapport aux électrons de hautes énergies du RHEED. Mais en raison du mécanisme de neutralisation Auger des ions incidents, la trajectoire des particules diffusées dépend du processus électronique (effets de la charge image) et les résultats sont difficilement interprétables. Ils ont donc continué leurs études avec des protons d'énergie beaucoup plus élevée ( $E_0 = 500$  keV) ayant un temps d'interaction plus court avec la surface afin de bloquer le mécanisme d'échange de charge et de s'affranchir des effets de la neutralisation sur la trajectoire [Fujii *et al.*, 1994]. La croissance de couches de PbSe sur une surface de  $\text{BaF}_2(001)$  a été étudiée avec différents angles d'incidence. Les oscillations sont plus marquées lorsque l'angle d'incidence est plus rasant ( $\theta_{\text{inc}} = 0, 1^\circ$ ), c'est à dire lorsque la pénétration des particules est diminuée car à cette énergie les protons pénètrent facilement le solide.

De la même manière, pour la croissance hétéro-épitaxiale de Cr sur un substrat de Fe(001) [Igel *et al.*, 1996], l'équipe de Helmut Winter à Berlin a observé des oscillations régulières lors de la diffusion d'ions  $\text{He}^+$  d'énergie 25 keV (voir la figure 5.10). Cette énergie

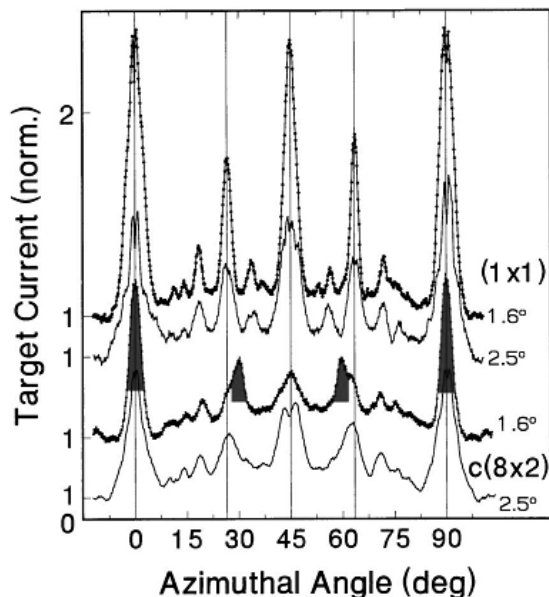


FIG. 2 Target current (normalized, with offsets) versus azimuthal angle of incidence  $\Theta$  for 25 keV protons scattered from Cu(001)-(1 × 1) (top) and Cu(001)c(8 × 2)-Mn (bottom) under  $\Phi$  as indicated. Peaks owing to the Mn overlayer are shaded, major peaks owing to the Cu substrate are marked by vertical lines.

FIG. 5.11: Courant mesuré sur la surface en fonction de son orientation azimutale lors de la diffusion rasante de protons d'énergie 25 keV. De haut, en bas, pour une surface de Cu(001)-(1 × 1) avec un angle d'incidence 1,6° et de 2,5°, pour une surface de Cu(001)-c(8 × 2)-Mn pour un angle d'incidence de 1,6° et de 2,5°. D'après Pfandzelter et co-auteurs [Pfandzelter *et al.*, 2003].

intermédiaire permet un angle d'incidence plus élevé, de 1° à 2°, ce qui facilite la mise en œuvre. Ils ont développé différentes méthodes d'investigation de la structure en étudiant l'émission induite par des ions  $\text{He}^+$  et  $\text{H}^+$  en fonction de l'orientation azimutale de la surface. En particulier, la structure cristallographique de la surface peut être obtenue par une « triangulation » de l'émission électronique [Pfandzelter *et al.*, 2003, Bernhard *et al.*, 2005, Bernhard *et al.*, 2006]. En effet, l'incidence des ions le long d'une canalisation principale de la surface favorise la pénétration des particules sous la première couche atomique ce qui se manifeste par une augmentation de l'émission électronique.

Lors de l'interaction de protons d'énergie 25 keV en incidence rasante sur une surface de Cu(001) [Pfandzelter *et al.*, 2003], ils ont mesuré en fonction de son orientation azimutale le courant de la cible qui est fonction de l'émission électronique induite lors de l'interaction. La figure 5.11 montre des maxima caractéristiques de la structure carrée de la surface propre. Lors de la croissance de Mn sur le Cu(001), les intensités des pics du substrat changent et d'autres pics apparaissent dus à la couche de manganèse. À partir des angles associés aux nouveaux pics, ils peuvent déterminer la structure cristalline de cette couche. Un autre point intéressant est la baisse d'intensité des pics associés au Mn lorsque l'angle d'incidence augmente (voir les deux courbes en bas de la figure 5.11). En effet, les particules



pénètrent plus la surface et le signal est moins sensible à la première couche atomique. Ce comportement montre bien que la diffusion rasante d'ions ou d'atomes est une technique extrêmement sensible à la première couche atomique.

Plus récemment, la détection des électrons émis lors de la diffusion a permis l'étude de croissances pour lesquels la simple mesure de l'intensité diffusée est insuffisante [Bernhard et Winter, 2005]. Cela a aussi permis d'améliorer la définition de la triangulation [Bernhard *et al.*, 2005] mais la nécessité d'une efficacité de détection élevée oblige l'installation d'un détecteur d'électrons au-dessus de la surface ce qui retire l'intérêt de cette méthode pour la caractérisation *in-situ* de la croissance de couches par MBE.

# 6 Diffraction d'atomes rapides

## 6.1 Introduction

Lors de l'interaction en incidence rasante d'atomes d'hydrogène  $H^0$  avec une surface de NaCl(001), nous obtenons le profil de diffusion de la figure 6.1 dans lequel nous observons des structures discrètes. D'abord surpris par ce profil, nous avons ensuite interprété ces structures comme étant un motif d'interférences dû à la diffraction des atomes sur le réseau cristallographique de la surface.

Dans un premier temps, nous nous intéressons au motif discret et nous présentons notre étude démontrant l'origine ondulatoire du signal observé. Après ces études préliminaires, nous avons étudié le profil de diffraction afin d'obtenir des informations sur les propriétés thermiques de la surface ainsi que sur le potentiel particule-surface à la manière de ce qui est fait lors de la diffraction d'atomes thermiques. Nous comparons nos mesures avec les résultats des calculs de propagation de paquets d'onde menés par Andreï Borisov. Enfin, nous présentons les perspectives qu'offrent cette nouvelle méthode en la comparant aux techniques existantes pour la caractérisation de surface.

## 6.2 Motif de diffraction

### 6.2.1 Condition de diffraction

Lors de la diffusion d'atomes rapides d'hydrogène sur une surface de NaCl(001), nous avons observé des structures discrètes comme le montre la figure 4.4 ou la figure 6.1. Ce motif est dû à la diffraction de l'atome sur le réseau cristallographique de la surface. Ce comportement nous a d'abord surpris si nous considérons la longueur d'onde des atomes d'hydrogène d'énergie 500 eV ( $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_0}} = 0,013 \text{ \AA}$ ) et le paramètre de maille de la surface de NaCl ( $a = 5,64 \text{ \AA}$ ).

Dans le cas des collisions en incidence rasante ( $\theta_{inc} < 5^\circ$ ), nous considérons habituellement que le mouvement normal à la surface est découplé du mouvement longitudinal [Winter, 2002]. Ainsi, même lorsque l'énergie totale de la particule est de l'ordre du keV, l'énergie normale à la surface est de l'ordre de l'eV :

$$E_n = E_0 \sin^2 \theta_{inc}$$

Dans le cas d'atomes  $H^0$  de 500 eV et avec un angle d'incidence de  $1,4^\circ$ , l'énergie normale à la surface est égale à 0,3 eV et la longueur d'onde normale est  $0,53 \text{ \AA}$ . Cette longueur d'onde normale est comparable à la longueur d'onde d'atomes d'hélium de 200 meV souvent utilisés pour la diffraction d'atomes thermiques ( $0,32 \text{ \AA}$ ). Nous pouvons alors dire qu'il

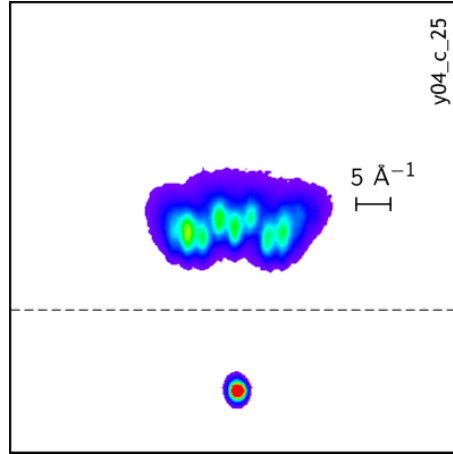


FIG. 6.1: Profil de diffusion obtenu lors de la diffusion d'atomes d'hydrogène d'énergie 250 eV le long de la canalisation  $\langle 100 \rangle$  d'une surface de NaCl(001). La ligne en pointillés représente le plan de la surface.

Il y a diffraction de l'onde normale à la surface par le potentiel de la surface transverse au mouvement.

Nous appliquons les formalismes développés par Bragg et von Laue pour établir la diffraction de l'onde associée à l'atome. Dans la suite, nous considérons toujours la surface vue de dessus et l'atome rapide se déplace le long d'un axe cristallographique principal. En raison d'une énergie longitudinale importante, la diffraction suivant le mouvement de la particule est très défavorable et elle n'a donc lieu que de manière transverse au mouvement. La diffraction d'atomes rapides est donc à une dimension suivant la direction transverse au mouvement de la particule.

### 6.2.1.1 Formulation de Bragg

Bragg a décrit la diffraction de rayons X par les cristaux en considérant les interférences d'une onde. Dans cette section, nous utilisons ce formalisme pour déterminer les conditions de diffraction et ainsi relier le motif d'interférences observé au réseau cristallin de la surface. Nous considérons uniquement l'angle azimutal des ordres de diffraction, nous interpréterons plus loin l'angle de diffusion des pics.

Les pics de diffraction sont dans des plans perpendiculaires à la surface régulièrement espacés. Lorsque l'atome est diffusé le long de la canalisation  $\langle 100 \rangle$ , si nous considérons un de ces plans situé à un angle  $\phi$  par rapport au plan d'incidence, nous obtenons la figure 6.2. La différence de marche  $\delta l$  entre deux trajectoires menant à ce plan perpendiculaire est définie par :

$$\delta l = a \sin \phi$$

avec  $a$  la périodicité du potentiel transverse au mouvement.

Il y a interférence si la différence de marche est un multiple entier de la longueur d'onde ( $\delta l = n\lambda$  avec  $n \in \mathbb{N}$ ). Nous en déduisons que les différents plans perpendiculaires à la

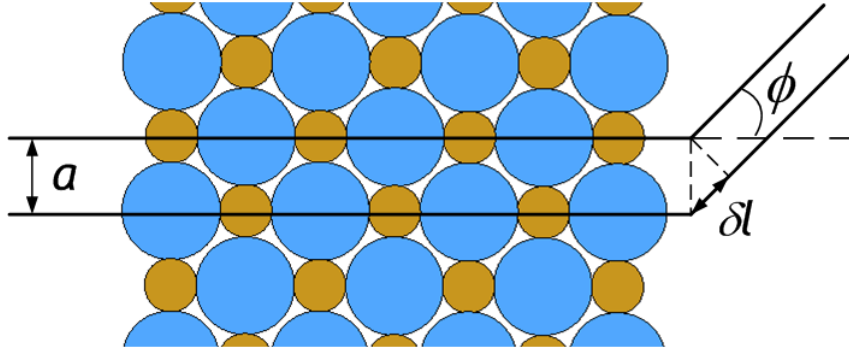


FIG. 6.2: Différence de marche entre deux chemins le long de la canalisation  $\langle 100 \rangle$  d'une surface (001) d'un cristal de type NaCl.

surface contenant les ordres de diffraction sont séparés azimuthalement par un angle :

$$\phi = \arcsin\left(\frac{\lambda}{a}\right) \quad (6.1)$$

Dans le cas d'une surface de NaCl(001) et le long d'une canalisation  $\langle 100 \rangle$ , les rangées d'atomes de la surface vues par la particule sont identiques, la périodicité du potentiel est donc égale à la moitié du paramètre de maille de la surface de NaCl(001) comme nous l'avons représenté à la figure 6.2.

### 6.2.1.2 Condition de Laue

Dans le formalisme de von Laue, la notion de réseau réciproque du cristal est utilisée pour expliquer la diffraction de l'onde. D'après la condition de Laue, *une interférence constructive se produit si la variation du vecteur d'onde,  $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}'$ , est un vecteur du réseau réciproque*. La variation du vecteur d'onde est alors donnée par la relation suivante [Ashcroft et Mermin, 2002] :

$$K = \left\| \vec{k} - \vec{k}' \right\| = \frac{2\pi n}{a}$$

avec  $a$  la périodicité de la surface et  $n$  un entier.

D'après la figure 6.3, nous pouvons aussi écrire que la variation du vecteur d'onde est égale à :

$$K = k \sin \phi \quad (6.2)$$

où  $\phi$  est l'angle de déflexion auquel le pic de diffraction est observé. Nous obtenons alors la relation :

$$\phi = \arcsin\left(\frac{2\pi n}{ka}\right) \quad (6.3)$$

Comme le nombre d'onde est par définition  $k = 2\pi/\lambda$ , nous retrouvons la relation 6.1 donnée par la formulation de Bragg et nous pouvons conclure que l'angle d'observation des pics de diffraction que nous obtenons lors de la diffusion d'atomes rapides est relié au réseau cristallographique.

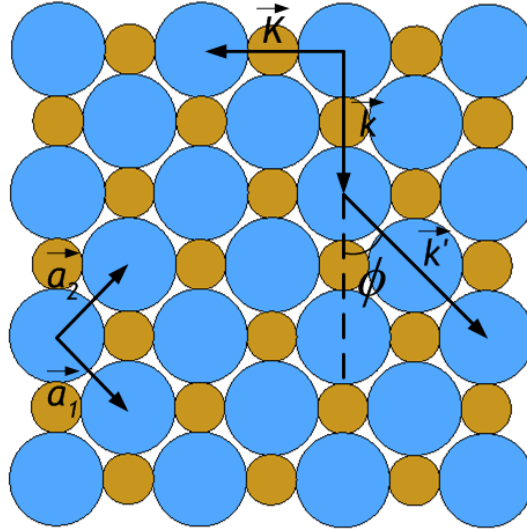


FIG. 6.3: Diffraction d'une onde de vecteur d'onde  $\vec{k}$  par une surface de NaCl(001). Les vecteurs  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  forment la maille élémentaire de la surface de NaCl(001).

### 6.2.1.3 Périodicité du potentiel transverse

Comme nous considérons que l'onde est diffractée par le potentiel transverse au mouvement de la particule, la périodicité du potentiel à l'origine de la diffraction est différente suivant l'axe cristallographique selon lequel la particule est diffusée. La figure 6.4 montre la périodicité à considérer lors de la diffraction d'un atome rapide suivant l'axe  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$  d'une surface (001) d'un cristal de type chlorure de sodium comme le NaCl(001) et le LiF(001).

D'après la relation 6.3, nous avons donc un écart entre les ordres de diffraction différents lorsque la particule est diffusée suivant l'axe  $\langle 100 \rangle$  ( $a_{\langle 100 \rangle} = \frac{a}{2}$ ) et l'axe  $\langle 110 \rangle$  ( $a_{\langle 110 \rangle} = \frac{a}{\sqrt{2}}$ ).

### 6.2.2 Forme du motif d'interférences

Nous avons vu que d'après la condition de diffraction donnée par l'équation 6.3, les pics de diffraction sont situés dans des plans perpendiculaires à la surface et régulièrement espacés d'un angle  $\phi$ , ils sont représentés à la figure 6.5 par les pointillés verticaux. Si maintenant, nous considérons la conservation du moment de la particule, nous obtenons un arc de cercle centré sur l'intersection du plan d'incidence et du plan de la surface. Les pics de diffraction se situent donc aux intersections de cet arc de cercle avec les plans de diffraction et nous nous attendons à observer un motif de diffraction en forme d'arc de cercle comme le montre la figure 6.5.

Nous avons observé la diffraction d'atomes d'hydrogène, d'hélium et de molécules d'hydrogène sur les surfaces de NaCl(001) et LiF(001). Les motifs d'interférences sont représentés à la figure 6.6 et à la figure 6.7, respectivement pour la diffusion sur la surface NaCl(001) et la surface LiF(001). Nous avons particulièrement étudié les systèmes  $H^0-$

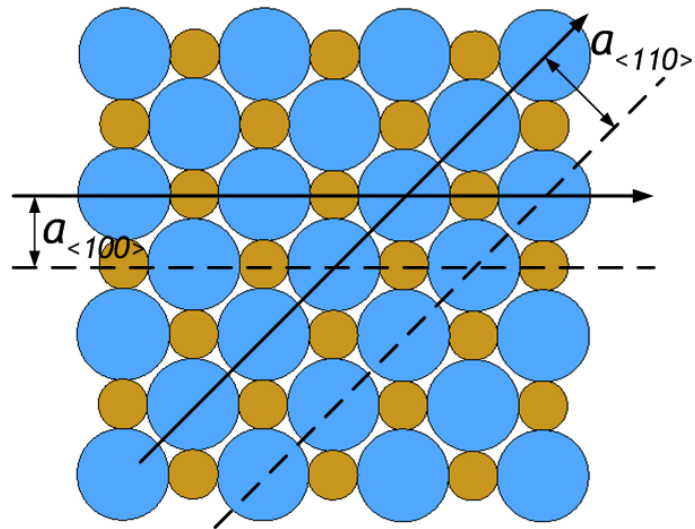
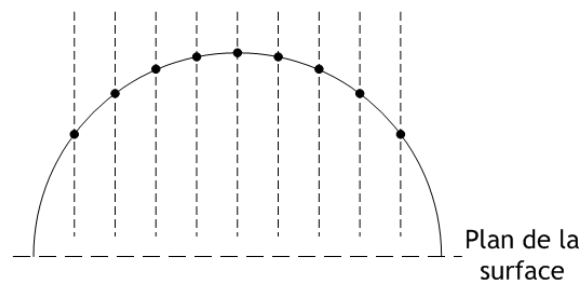


FIG. 6.4: Période à considérer suivant l'orientation azimutale de la surface lors de la diffraction d'atome rapide sur une surface (001) d'un cristal de type NaCl.



• Faisceau direct

FIG. 6.5: Schéma du motif de diffraction obtenu sur le détecteur. Les plans verticaux correspondent aux plans perpendiculaires à la surface donnés par la relation 6.3 et la conservation de l'énergie normale est représentée par l'arc de cercle. Les pics de diffraction se situent aux intersections de cet arc de cercle et des plans verticaux.

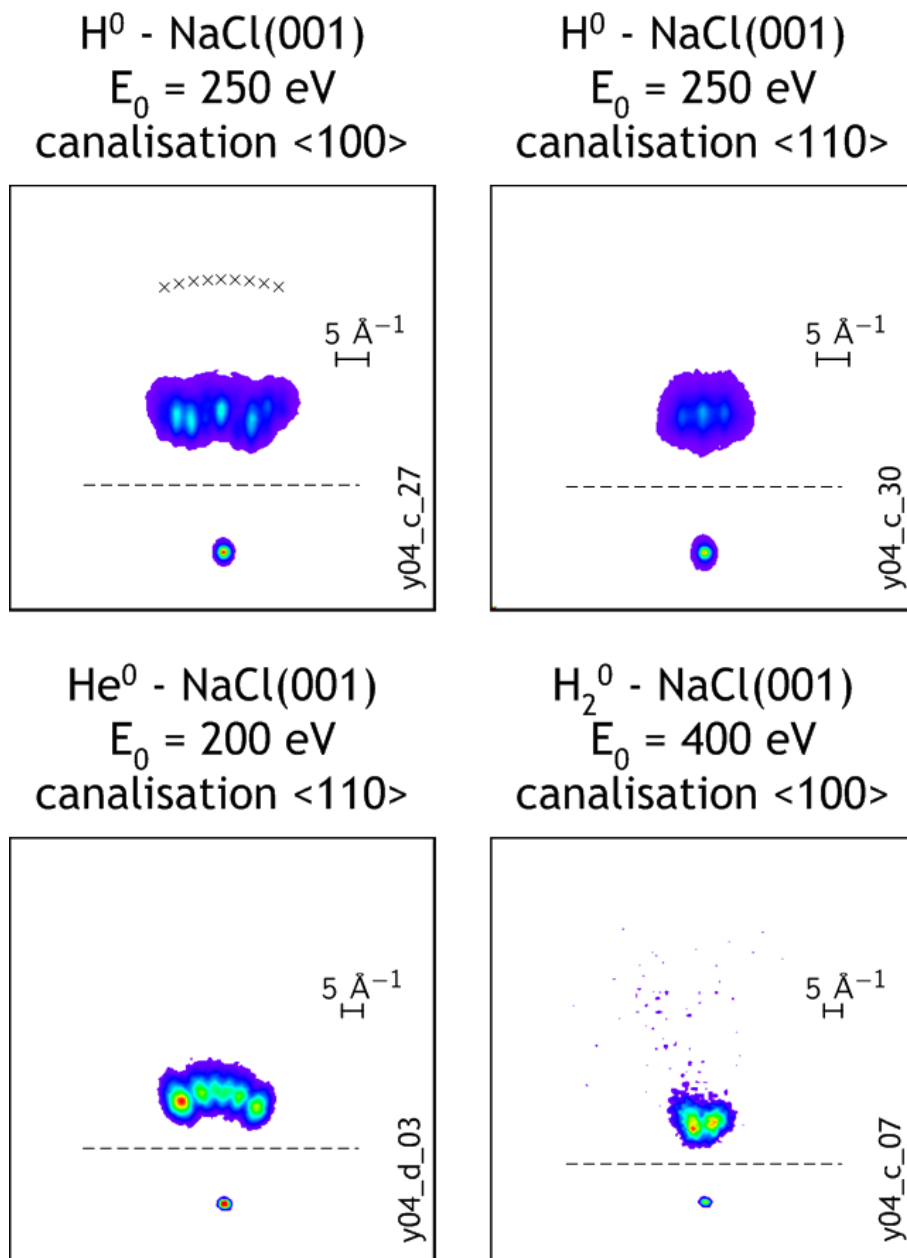


FIG. 6.6: Motifs d'interférences obtenus lors de la diffraction d'atomes rapides sur la surface de NaCl(001). Les croix sur le profil en haut à gauche représentent un éventuel ordre  $-1$  pour la diffraction des atomes le long du mouvement, nous n'avons jamais observé de diffraction dans cette direction du mouvement.

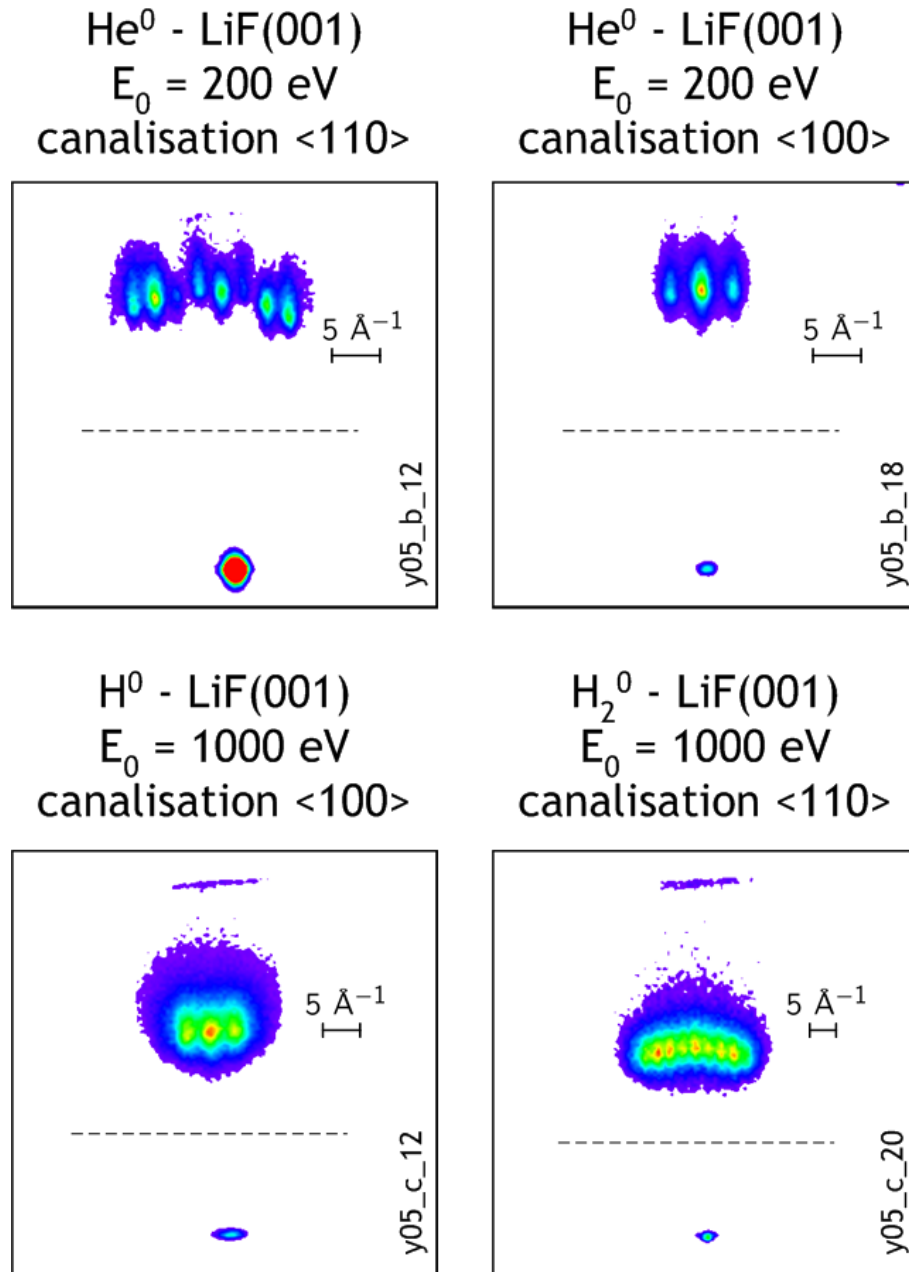


FIG. 6.7: Motifs d'interférences obtenus lors de la diffraction d'atomes rapides sur la surface de LiF(001).



NaCl(001) et He<sup>0</sup>-LiF(001) pour lesquels nous avons obtenus des profils de diffraction suivant les deux canalisations principales de la surface et nous observons bien un espacement entre les pics plus faible en canalisation <110>, la période du potentiel transverse étant plus grande.

Pour certains systèmes, nous retrouvons le motif de diffraction en arc de cercle déduit à partir de la relation et de la conservation du moment transverse et schématisé à la figure 6.5. C'est le cas du profil obtenu lors de la diffusion d'atomes He<sup>0</sup> au-dessus de la surface de NaCl(001) et de molécules H<sub>2</sub> sur la surface de LiF(001). Dans une moindre mesure, nous observons aussi un arc de cercle pour le motif de diffraction des atomes d'hélium par la surface de LiF(001) mais les pics semblent distribués de part et d'autres de l'arc de cercle.

Une manière de comprendre cette distribution angulaire des ordres de diffraction est de considérer la forme du profil de diffusion. Nous savons que la diffusion n'est pas spéculaire et nous pouvons modéliser le profil angulaire par une distribution log normale dont la largeur est voisine du produit de la raideur du potentiel et du déplacement quadratique moyen des atomes de la surface [Villette, 2000]. Dans le cas de l'ordre 0, le pic de diffraction est issu de l'interférence des deux distributions angulaires provenant de la diffusion de l'onde par le fond du potentiel et par la crête du potentiel, comme nous le verrons à la section 6.4. Si la phase ne varie pas avec la déviation angulaire, l'interférence des deux distributions est proche de l'interférence de deux points mais, dans le cas contraire, le résultat de l'interférence peut modifier complètement la distribution angulaire du pic de diffraction.

De la même manière, des interférences entre les différentes trajectoires possibles d'un ordre de diffraction peuvent expliquer les motifs d'interférences observés pour les autres systèmes, toutefois nous n'avons pas d'interprétation définitive.

### 6.2.3 Étude en fonction de la longueur d'onde

D'après la condition de diffraction donnée par la relation 6.3, l'espacement entre les pics de diffraction doit varier avec la longueur d'onde de la particule et avec l'orientation azimutale de la surface. Pour vérifier l'aspect ondulatoire du motif discret observé, nous avons étudié le motif obtenu lors de la diffusion d'atomes d'hydrogène H<sup>0</sup> sur une surface de NaCl(001) en fonction de l'énergie incidente et de l'orientation cristallographique de la surface.

La figure 6.8 représente les résultats obtenus lors de la diffusion d'atomes d'hydrogène H<sup>0</sup> sur la surface de NaCl(001) lorsque la particule est diffusée le long des deux canalisations principales de la surface. Les mesures sont en bon accord avec les valeurs données par la relation 6.3 et considérant le paramètre de maille volumique du NaCl ( $a(\text{NaCl}) = 5,64 \text{ \AA}$ ) soit une période du potentiel transverse de  $a_{\langle 100 \rangle} = \frac{a(\text{NaCl})}{2} = 2,82 \text{ \AA}$  et  $a_{\langle 110 \rangle} = \frac{a(\text{NaCl})}{\sqrt{2}} = 3,99 \text{ \AA}$  pour respectivement la canalisation <100> et la canalisation <110>.

L'écart angulaire entre les pics de diffraction est très petit de l'ordre de quelques dixièmes de degré et avec le tube de temps de vol initial de notre dispositif,  $l_{ToF} = 247 \text{ mm}$ , l'écart entre les pics sur le détecteur sensible en position était faible. Afin d'améliorer notre

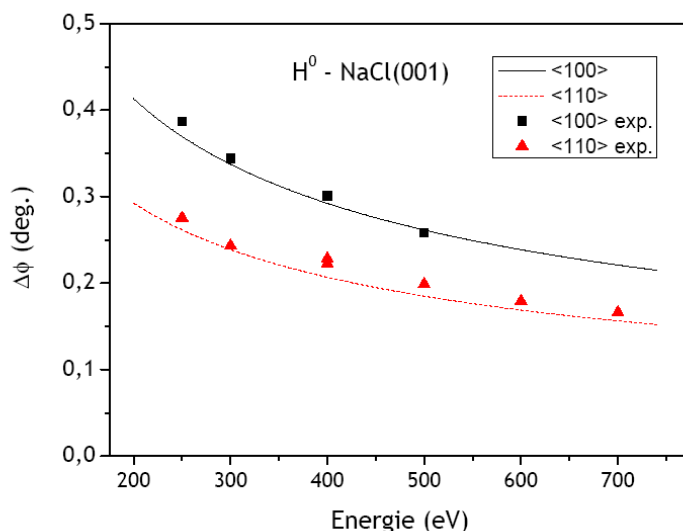


FIG. 6.8: Déflexion azimutale entre les pics de diffraction en fonction de l'énergie incidente lors de la diffusion d'atomes d'hydrogène  $H^0$  sur une surface de  $NaCl(001)$ .

résolution, nous avons donc éloigné le détecteur de la surface en augmentant le temps de vol à  $l_{ToF} = 573$  mm.

Nous avons aussi étudié la diffusion sur la surface de  $NaCl(001)$  de la molécule d'hydrogène  $H_2$  et de l'atome d'hélium  $^3He^0$ . L'espacement entre les pics de diffraction est aussi donné par la relation 6.3 avec la longueur d'onde de la particule définie par  $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_0}}$ , ceci confirme le caractère ondulatoire des structures discrètes et généralise la diffraction d'atomes rapides à d'autres particules légères.

Avec une surface de  $LiF(001)$ , nous observons à nouveau des motifs discrets avec les différentes particules, l'espacement des pics vérifie la condition de la relation 6.3 ce qui nous permet de généraliser la diffraction d'atomes rapides à l'étude des surfaces d'isolants ioniques.

Le paramètre de maille plus faible de cette surface ( $a(LiF) = 4,02$  Å) et un temps de vol plus grand ont permis d'augmenter l'espacement entre les pics du motif d'interférences et nous avons observé de la diffraction avec des atomes d'hélium  $^3He^0$  d'énergie 2,5 keV, la longueur d'onde associée est alors de 332 fm. À titre de comparaison, la longueur d'ondes des électrons de haute énergie (30 keV) utilisés en RHEED ont une longueur d'onde d'environ 7 pm et les grosses molécules thermiques étudiées par le groupe de Markus Arndt et Anton Zeilinger à Vienne [Arndt *et al.*, 1999] ont une longueur d'onde de 2 pm pour les plus massives, les fluorofullerenes  $C_{60}F_{48}$  [Hackermüller *et al.*, 2003]. À ce jour, les atomes rapides sont donc les particules avec la plus faible longueur d'onde pour lesquelles la diffraction a été observée, le motif d'interférences des atomes d'hélium  $^3He^0$  d'énergie 2,5 keV est représenté à la figure 6.9.

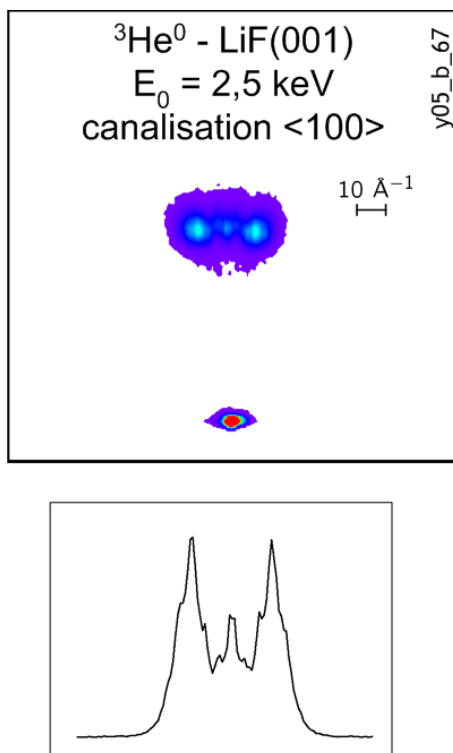


FIG. 6.9: Profil de diffusion de l'interaction d'atomes  ${}^3\text{He}^0$  d'énergie 2,5 keV avec une surface de LiF(001) orientée suivant l'axe cristallographique  $\langle 100 \rangle$ .

#### 6.2.4 Étude des processus inélastiques

En pulsant le faisceau d'atomes incidents, nous pouvons étudier l'effet des processus inélastiques sur la diffraction. Avec des atomes d'hydrogène d'énergie 500 eV incidents sur une surface de NaCl(001), nous avons observé dans le spectre de perte d'énergie des structures caractéristiques de la capture-perte de l'ion négatif (voir la section 2.2). Nous avons donc étudié le motif de diffraction en fonction des processus inélastiques en sélectionnant la perte d'énergie de la particule diffusée.

La figure 6.10 montre le profil de diffusion total (a) et le profil de diffusion des atomes  $\text{H}^0$  diffusés de manière élastique d'un point de vue électronique (b). En sélectionnant uniquement les processus élastiques, les pics de diffraction sont mieux résolus ce qui indique que les processus inélastiques induisent une perte de cohérence.

En ne sélectionnant que les pertes d'énergie associées aux processus inélastiques n'ayant pas émis d'électron, nous observons toujours le motif d'interférences dû à la diffraction des atomes rapides par le potentiel de la surface même si le fond incohérent devient plus important comme le montre la figure 6.10. Au contraire, si nous considérons uniquement le profil de diffusion des atomes ayant émis un électron, le motif d'interférences semble disparaître. Cela semble indiquer que l'émission d'un électron fait perdre la cohérence en raison de la conservation du moment. Toutefois, le détecteur d'électrons est constitué de 16 unités de détection et nous pouvons supposer que le profil obtenu est la superposition des motifs d'interférences obtenus sur chacun des sous-détecteurs. En ne sélectionnant qu'une seule des 16 unités du détecteur d'électrons, il est possible de mieux déterminer le moment

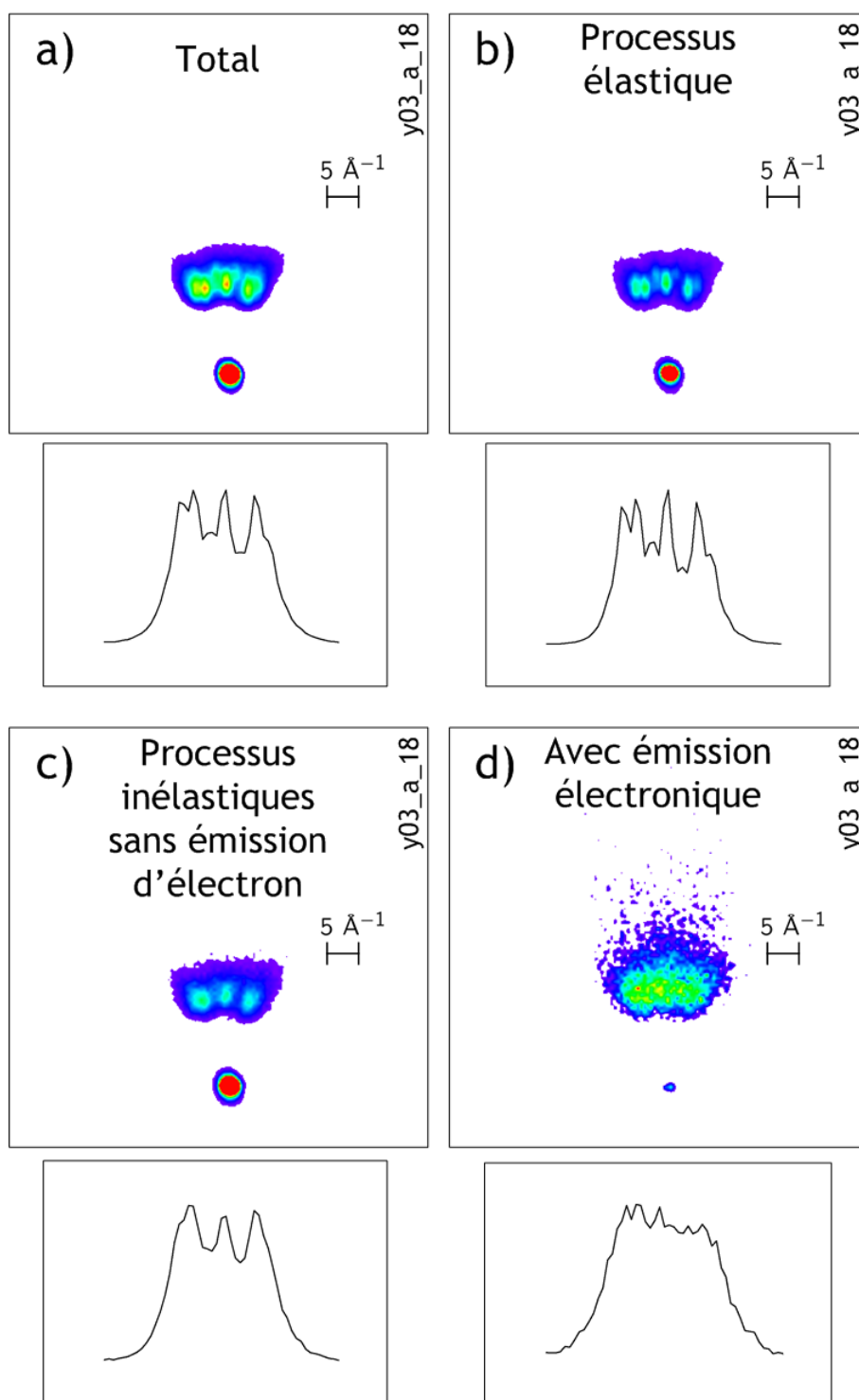


FIG. 6.10: Profil de diffusion et la projection suivant l'azimut obtenu lors de la diffusion d'atomes d'hydrogène  $H^0$  d'énergie 500 eV le long de la canalisation  $\langle 100 \rangle$  d'une surface de  $NaCl(001)$  : profil total (a), en sélectionnant uniquement le processus élastique (b), en sélectionnant les processus inélastiques sans émission électronique (c) et en coïncidence avec l'émission électronique (d).

emporté par l'électron mais comme l'émission électronique mesurée en coïncidence est faible ( $\gamma \approx 0,1$ ), nous n'avons pas pu conclure sur la perte de cohérence associée avec l'émission électronique.

En isolant les différents processus de perte d'énergie nous observons toujours le motif d'interférences même lorsque l'atome diffusé a effectué un cycle de capture-perte de l'ion négatif avec peuplement de l'exciton ce qui semble indiquer que cela ne fait pas perdre la cohérence.

### 6.3 Effet de la température

Pour établir la condition de diffraction à la section 6.2.1, nous considérons que les atomes de la surface sont situés parfaitement et statiquement sur les sites du réseau cristallographique. En réalité, les atomes de la surfaces sont soumis à l'agitation thermique et il faut alors considérer leur déplacement moyen autour des sites, il y a donc une perte de cohérence d'une partie de l'intensité incidente. Ceci est à l'origine du fond continu classique, la fraction diffractée se superposant comme nous l'observons par exemple à la figure 6.10(a).

Dans les méthodes de diffraction, un facteur d'atténuation appelé facteur de Debye-Waller a été introduit pour représenter la perte de cohérence due à l'agitation thermique :

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-2W) \quad (6.4)$$

avec  $I$  l'intensité du pic de diffraction mesurée à une température  $T$  et  $I_0$  l'intensité pour un réseau statique. L'exposant de Debye-Waller est défini par :

$$W = \frac{1}{2} \left\langle \left( \overrightarrow{\Delta k} \cdot \overrightarrow{u} \right)^2 \right\rangle \quad (6.5)$$

avec  $\overrightarrow{\Delta k}$  la variation du vecteur d'onde et  $\overrightarrow{u}$  le déplacement de l'atome de la surface. À partir de l'équation nous pouvons exprimer l'exposant de Debye-Waller en fonction de  $\overrightarrow{\Delta k}$  et du déplacement quadratique moyen des atomes  $\langle u^2 \rangle$  [Kittel, 1986] :

$$W = \frac{1}{6} \Delta k^2 \langle u^2 \rangle \quad (6.6)$$

Dans le modèle de Debye, le déplacement quadratique moyen vertical d'un atome de masse  $m_s$  d'une surface à une température  $T$  est donné par la relation [Scoles *et al.*, 1992] :

$$\langle u_z^2 \rangle = \frac{3\hbar^2 T}{m_s k_B \Theta_D^2} \quad (6.7)$$

avec  $k_b$  la constante de Boltzmann et  $\Theta_D$  la température de Debye de la surface qui caractérise les modes de vibrations de la surface, cette relation est valide pour  $T > \Theta_D$ .

Le formalisme de Debye-Waller a été initialement développé pour la diffraction de rayons X et de neutrons. Ces méthodes sont largement utilisées en physique de la matière condensée et à partir des équations 6.6 et 6.7, la mesure de l'intensité des ordres de diffraction en fonction de la température donne accès à la température de Debye du solide. Ce forma-

lisme repose sur l'hypothèse d'une interaction à courte portée et de durée faible comparée aux vibrations des atomes. Il a pourtant été appliqué avec différents succès aux atomes thermiques (TAS) et à la diffraction d'électrons lents (LEED).

Nous faisons l'hypothèse, raisonnable, que l'atténuation thermique du modèle de Debye-Waller est aussi valide pour nos expériences. Nous nous concentrons sur le traitement propre à la méthode TAS. En effet, en considérant qu'en incidence rasante il y a un découplage entre les mouvements longitudinal et transverse, la diffraction d'atomes rapides ressemble à la diffusion d'atomes thermiques. Toutefois, nous devons tenir compte que nous sommes dans un régime de collisions multiples.

Pour la diffusion d'atomes thermiques d'hydrogène et d'hélium sur des surfaces propres, le modèle de Debye-Waller décrit bien les expériences en particulier les dépendances en température. Les calculs de Levi et Suhl sur un réseau gelé ont aussi montré la validité de ce formalisme [Levi et Suhl, 1979]. Toutefois, l'exposant de Debye-Waller considéré lors de la diffusion d'atomes thermiques est légèrement différent de celui considéré pour la diffraction de rayons X et de neutrons [Farias et Rieder, 1998] :

$$W = \frac{1}{2} \Delta k^2 \langle u_z^2 \rangle \quad (6.8)$$

Nous considérons maintenant l'effet des collisions multiples sur l'atténuation thermique et nous proposons un formalisme de Debye-Waller modifié pour la diffraction d'atomes rapides en incidence rasante. Pour l'introduire, nous nous intéressons au pic d'ordre 0.

L'échange de moment avec la surface est égal au renversement du moment normal de la particule, de la même manière qu'en TAS, et donc nous avons  $\Delta k = 2k_n$ . En incidence rasante,  $\Delta k$  est distribué sur un grand nombre  $N$  de diffuseurs et comme dans le modèle de Debye-Waller l'exponentiel correspond à un déphasage, nous avons une suite de déphasage individuels  $k_{ni} = \frac{k_n}{N}$  qui s'additionnent et nous pouvons écrire :

$$\Delta k^2 = (2k_n)^2 = N (2k_{ni})^2 = 4 \frac{k_n^2}{N} \quad (6.9)$$

En remplaçant l'équation 6.9 dans l'équation 6.8, le facteur de Debye-Waller devient pour la diffraction d'atomes rapides en incidence rasante :

$$\frac{I}{I_0} = \exp \left( -4 \frac{k_n^2}{N} \langle u_z^2 \rangle \right) \quad (6.10)$$

Jérôme Villette a montré que le nombre de sites effectifs à l'origine de la déflexion est inversement proportionnel à l'angle d'incidence (voir l'annexe A) et selon la forme du potentiel correspond à environ une dizaine de diffuseurs à 3° [Villette, 2000].

Afin de confronter ce formalisme avec l'expérience, nous avons étudié la diffusion d'atomes d'hydrogène d'énergie 250 eV sur une surface de NaCl(001). La température de Debye de surface a été évaluée à 174 K par la diffraction d'électrons de basse énergie [Vogt et Weiss, 2000], à 240 K par la diffraction d'hydrogène thermique [Iannotta *et al.*, 1985a] et à 250 K lors de la diffusion d'hélium thermique [Glebov *et al.*, 1996], le tableau 6.1 résume ces résultats. Cette faible valeur de  $\Theta_D$  est à l'origine de la perte de cohérence élevée, et donc

Méthode	$\Theta_D$	$DWF$ à 300 K	Référence
LEED	174	0,05	[Vogt et Weiss, 2000]
HAS	240	0,02	[Iannotta <i>et al.</i> , 1985a]
HeAS	250	-	[Safron <i>et al.</i> , 1990]
H rapide	-	0,35	Ce travail de thèse

TAB. 6.1: Température de Debye de la surface de NaCl(001),  $\Theta_D$ , et facteur de Debye-Waller,  $DWF$ , à la température ambiante déterminés par différentes méthodes d'analyse de surface : diffraction d'électron lent (LEED), diffusion d'hydrogène thermique (HAS), diffusion d'atome d'hélium thermique (HeAS) et diffraction d'atomes d'hydrogène rapides (H rapide).

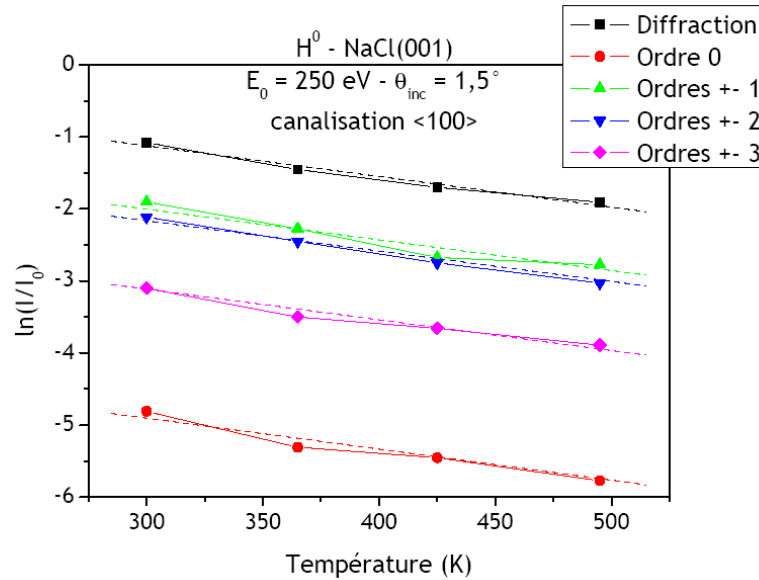


FIG. 6.11: Variation avec la température de l'intensité des ordres de diffraction lors de la diffusion rasante ( $\theta_{inc} = 1,5^\circ$ ) d'atomes d'hydrogène  $H^0$  d'énergie 250 eV le long de la canalisation  $\langle 100 \rangle$  de la surface de NaCl(001).

du fond classique important, que nous observons lors de nos mesures à température ambiante. Le dispositif expérimental ne permet pas de refroidir la surface mais nous pouvons aisément la chauffer à quelques centaines de  $^\circ\text{C}$ , nous avons donc réalisé une variation de la température de chauffage.

Pour déterminer l'intensité des différents ordres de diffraction, nous ajustons le profil de diffusion mesuré par un ensemble de deux ou trois fonctions gaussiennes larges pour représenter le fond classique incohérent et un ensemble de fonctions gaussiennes étroites régulièrement espacées pour représenter les pics de diffraction.

La figure 6.11 représente la variation avec la température du rapport  $I/I_0$  pour les différents ordres de diffraction observés lors de la diffusion d'atomes  $H^0$  d'énergie 250 eV le long de la canalisation  $\langle 100 \rangle$  avec  $I_0$  l'intensité totale diffusée. L'atténuation thermique mesurée pour les ordres de diffraction est de forme exponentielle avec une pente identique pour tous les ordres. Un même comportement thermique pour tous les ordres est

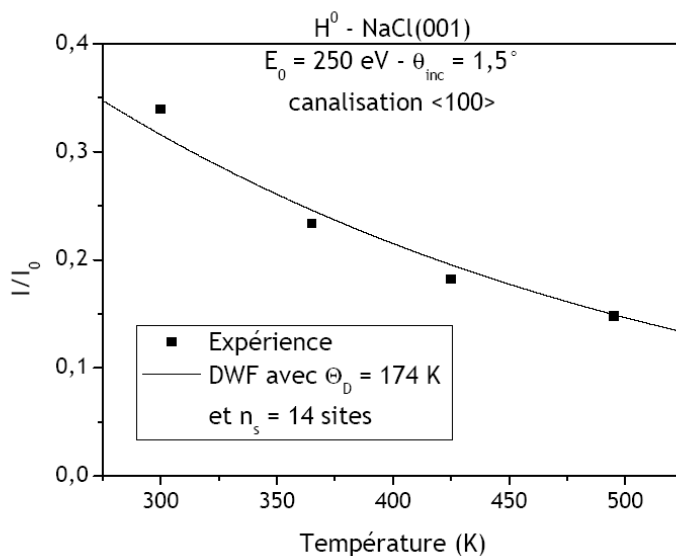


FIG. 6.12: Ajustement des données expérimentales par le modèle de Debye-Waller proposé pour la diffraction d'atomes rapides.

surprenant.

Dans le modèle de Debye-Waller, l'intensité des ordres à la température 0 K est nécessaire mais nous ne disposons pas de calculs théoriques et notre dispositif ne permet pas de descendre en dessous de 300 K. Toutefois, comme l'atténuation thermique observée pour les différents ordres est identique, nous proposons de considérer l'intensité totale diffractée par rapport à l'intensité totale diffusée. Dans cette hypothèse, la perte de cohérence due à l'atténuation thermique est considérée comme source unique du fond incohérent, ce fait est conforté par l'étude des processus inélastiques qui montre une faible variation du fond classique (voir les profils a) et b) de la figure 6.10).

À la température de 300 K, nous mesurons un facteur de Debye-Waller d'environ 0,35. Cette valeur est supérieure d'un ordre de grandeur à celle mesurée lors de la diffraction d'atomes d'hélium thermiques et de deux ordres de grandeurs à celle mesurée lors de la diffraction d'électrons lents (voir le tableau 6.1). La diffraction d'atomes rapides semble donc moins sensible à l'atténuation thermique.

Pour confronter le formalisme introduit pour les atomes rapides, nous avons ajusté la variation en température de la fraction diffractée avec l'équation 6.10 en considérant les températures de Debye de surface trouvées dans la littérature et en prenant pour masse moyenne des atome de surface  $m_s = \frac{m_{\text{Cl}} + m_{\text{Na}}}{2} = 29$ , le seul paramètre ajustable est alors le nombre de sites diffuseurs  $N$ . La figure 6.12 représente l'ajustement obtenu en considérant une température de Debye de 174 K, déterminée par la méthode LEED [Vogt et Weiss, 2000], et  $N = 14$ . Ce nombre de sites, un peu faible, est raisonnable si nous considérons l'angle d'incidence ( $\theta_{inc} = 1,5^\circ$ ). Au contraire, un ajustement avec une température de Debye de 250 K, c'est à dire la valeur trouvée par la méthode TAS [Iannotta *et al.*, 1985a, Safron *et al.*, 1990], donne  $N = 7$  ce qui est beaucoup trop faible.



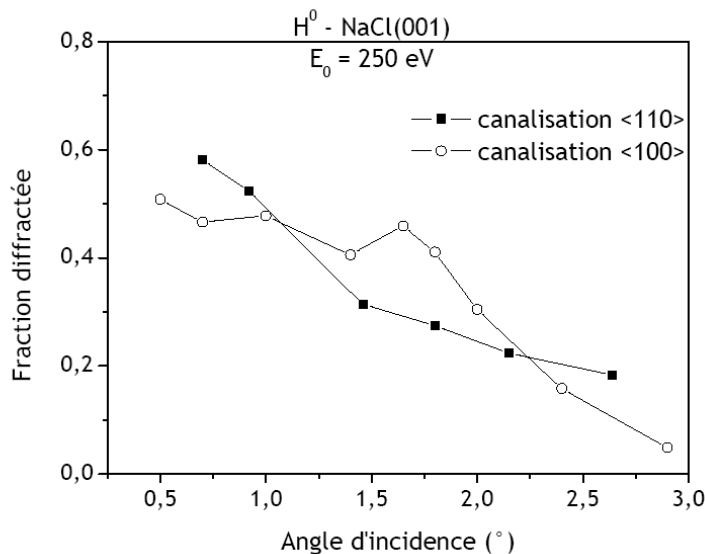


FIG. 6.13: Variation angulaire de la fraction diffractée lors de la diffusion d'atomes d'hydrogène d'énergie 250 eV le long de la canalisation <110> (carrés) et le long de la canalisation <100> (ronds) de la surface de NaCl(001).

L'atome d'hydrogène est une espèce réactive, ce qui se traduit par une composante attractive dans le potentiel d'interaction avec la surface. Cet aspect est pris en compte en diffusion d'atomes thermiques par un facteur de Debye-Waller corrigé [Beeby, 1971]. Cette correction dite de Beeby consiste simplement à ajouter la composante attractive du potentiel particule-surface, notée  $D$ , à l'énergie normale incidente et le facteur de Debye-Waller est alors proportionnel à  $\frac{E_n+D}{N}$  avec  $E_n = E_0 \sin^2 \theta_{inc}$ . Dans le cas des atomes d'hydrogène de 250 eV étudiés ici, l'énergie normale est égale à 171 meV et l'étude de la diffusion d'atomes d'hydrogène thermiques sur une surface de NaCl a permis d'évaluer la profondeur du puits attractif du potentiel à environ 25 meV [Iannotta *et al.*, 1985b], la correction de Beeby donne alors  $N = 14 \cdot \frac{E_n+D}{E_n} = 16$ , ce qui améliore l'estimation du nombre de sites diffuseurs.

Une autre manière d'étudier l'atténuation thermique de la diffraction est de varier l'angle d'incidence. En augmentant l'énergie normale, la particule s'approche plus près de la surface et l'atome est diffusé par un nombre réduit de sites diffuseurs. En supposant que la profondeur du puits de potentiel reste faible par rapport à l'énergie normale incidente, nous pouvons appliquer le modèle de Debye-Waller modifié pour la diffraction d'atomes rapides que nous avons proposé à l'équation 6.10. La figure 6.13 représente la variation angulaire du rapport  $I/I_0$  pour des atomes d'hydrogène d'énergie 250 eV incidents sur la surface de NaCl(001), nous observons bien que la fraction diffractée diminue lorsque l'énergie normale augmente. En particulier le long de la canalisation <110>, l'atténuation semble être la décroissance exponentielle attendue avec une intensité diffractée passant de 60% à 0,7° à 20% à 2,7°, mais nous observons quelques déviations. Le long de la canalisation <100>, la perte de cohérence ne varie pas comme le modèle le propose, nous observons une faible baisse entre 0,5° et 1,8°, l'intensité diffractée passant de 50% à 40%, puis une

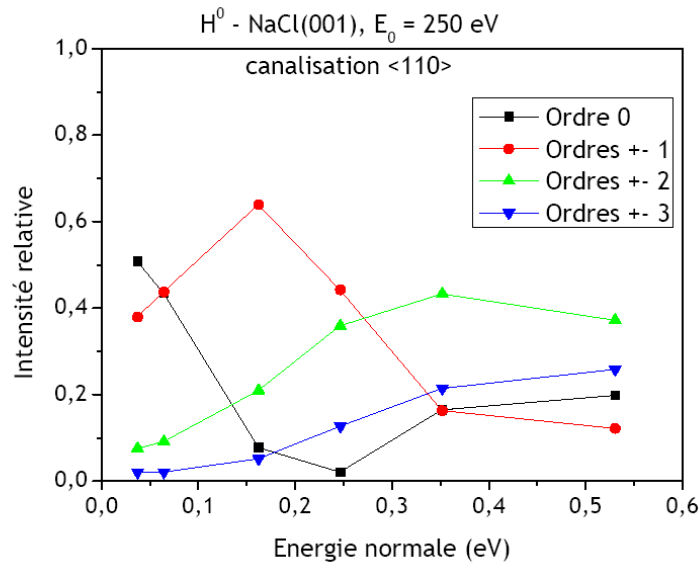


FIG. 6.14: Intensité relative des ordres de diffraction en fonction de l'énergie normale pour la diffusion en incidence rasante d'atomes d'hydrogène d'énergie 250 eV sur la surface de NaCl(001) le long de la canalisation  $\langle 110 \rangle$ .

atténuation très forte pour atteindre 5% de fraction diffractée à 2,9°. Pour la diffusion d'atomes thermiques, l'atténuation thermique est aussi mieux reproduite par le modèle de Debye-Waller lors d'une variation en température que lors d'une variation angulaire [Lapujoulade *et al.*, 1983].

Dans les méthodes de diffraction, la perte de cohérence due à l'agitation thermique des atomes de la surface est généralement modélisée par le facteur de Debye-Waller. Nous avons proposé une formulation de ce facteur pour la diffraction d'atomes rapides qui prend en compte le nombre de sites diffuseurs, cette notion est introduite en raison du régime de collisions multiples dû à l'incidence rasante utilisée ici. Nous avons confronté le modèle de Debye-Waller proposé à l'équation 6.10 en comparant avec la variation en température menée avec des atomes d'hydrogène sur une surface de NaCl(001), le nombre de sites diffuseurs trouvés avec une température de Debye de 174 K semble raisonnable alors qu'avec une température de 250 K la valeur déduite est trop faible. Une observation étonnante est un comportement suivant la température identique pour les différents ordres de diffraction.

## 6.4 Étude en fonction de l'angle d'incidence - mesure du potentiel particule-surface

De manière générale, nous observons que l'intensité relative des différents ordres de diffraction varie rapidement lorsque l'angle d'incidence varie. La figure 6.20 montre les variations pour les premiers ordres de diffraction lors de la diffusion d'atomes d'hydrogène d'énergie 250 eV sur surface de NaCl(001) orientée suivant les axes cristallographiques

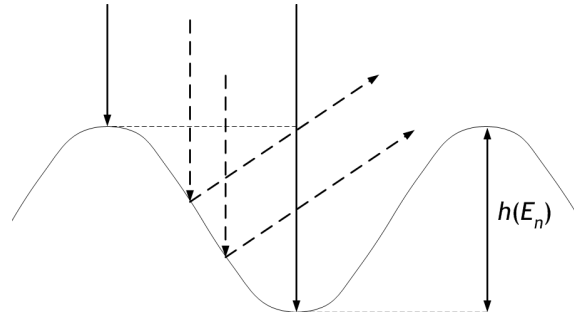


FIG. 6.15: Modélisation semi-classique de la diffusion sur une « tôle ondulée »

$\langle 110 \rangle$ . En se focalisant sur un ordre donné, nous observons un « clignotement » de l'intensité avec l'énergie normale. Nous observons une succession de maxima (des ventres) et de minima (des nœuds). Ce comportement est bien connu lors de la diffraction d'atomes thermiques et permet de mesurer le potentiel entre la surface et la particule diffusée avec une grande précision [Hoinkes, 1980, Farias et Rieder, 1998].

Si nous considérons que les mouvements normal et longitudinal à la surface sont découplés, le potentiel moyen vu par la particule correspond à des crêtes et des vallées alignées le long de la trajectoire. Le mouvement longitudinal « rapide » de la particule peut être considéré comme rectiligne uniforme et n'intervient pas dans la diffraction et le mouvement perpendiculaire est une diffusion « lente » sur le potentiel transverse. Nous pouvons alors expliquer qualitativement la variation angulaire de l'intensité des pics par un modèle semi-classique à une dimension.

Pour simplifier, nous considérons le cas de l'ordre zéro, c'est à dire les atomes n'ayant pas échangé de moment transverse latéral avec la surface. D'un point de vue de trajectoire classique, représenté à la figure 6.15, ces particules ont rebondi au fond d'une vallée ou au sommet d'une crête, là où le potentiel est « plat ». D'un point de vue semi-classique, l'intensité du pic de diffraction est contrôlée par la phase relative de ces deux trajectoires possibles.

En considérant un modèle de sphère dure pour représenter la particule diffusée et les atomes de la surface, nous obtenons un potentiel périodique infini sur la surface et nul au-dessus de la surface défini par :

$$\begin{aligned} V(z) &= 0 && \text{pour } z > f(y) \\ V(z) &= \infty && \text{pour } z \leq f(y) \end{aligned} \quad (6.11)$$

où  $f(y)$  est une fonction périodique transverse au mouvement. Nous sommes alors dans le cas d'une onde « normale » à la surface diffusée par un potentiel périodique infini en forme de tôle ondulée appelé potentiel HCW pour *Hard Corrugated Wall*. Ce modèle est largement utilisé pour la diffusion d'atome thermique et dans le cas de la diffraction d'atomes rapides, en négligeant le mouvement longitudinal, nous pouvons appliquer ce formalisme.

La tôle ondulée est caractérisée par la hauteur entre les creux et les bosses, c'est à dire la corrugation du potentiel notée  $h_c$ . La différence de marche entre les deux trajectoires

#### 6.4 Étude en fonction de l'angle d'incidence - mesure du potentiel particule-surface

de la figure 6.15 vaut deux fois la corrugation et la phase relative est alors égale à :

$$\delta\varphi = 2\pi \frac{\delta l}{\lambda_{\perp}} = \frac{4\pi h_c}{\lambda_{\perp}}$$

avec  $\lambda_{\perp} = \frac{h}{\sqrt{2mE_0 \sin^2 \theta_{inc}}}$  la longueur d'onde normale de la particule diffusée. Il y a interférence destructrice entre les deux trajectoires lorsque la différence de phase est égale à  $\pi$  et donc le premier nœud de l'ordre zéro est obtenu lorsque la longueur d'onde normale est égale à quatre fois la hauteur entre la vallée et la crête. Pour les angles rasants, nous pouvons dire que la longueur d'onde normale est inversement proportionnelle à l'angle d'incidence et la phase relative varie donc linéairement avec  $\theta_{inc}$  et l'intensité oscille donc de manière régulière avec l'angle d'incidence.

Si nous remplaçons le potentiel infini par un potentiel progressif, la description qualitative ne change pas beaucoup. Si la raideur du potentiel est indépendante de la hauteur par rapport à la surface aucun effet est attendu. Si par contre, la raideur est différente sur les crêtes et dans les vallées, avec par exemple un potentiel moins raide dans la vallée, lorsque la particule a plus d'énergie normale, elle s'enfonce plus dans le potentiel au niveau de la vallée. La différence de marche entre les deux trajectoires augmente donc avec l'angle d'incidence et la phase relative n'est plus simplement linéaire avec l'angle d'incidence. La composante quadratique de cette évolution angulaire pouvant être reliée à l'évolution de la corrugation avec l'énergie normale.

Le même raisonnement peut être appliqué pour les ordres supérieurs en considérant qu'ils proviennent des deux trajectoires ayant été diffusées par les points du potentiel où la pente est identique et correspondant à l'ordre observé (voir la figure 6.15). Théoriquement, en observant la position des ventres et des nœuds de l'intensité pour les différents ordres, nous pouvons tracer la forme du potentiel à une dimension sur lequel la particule est diffusée. Toutefois, ce modèle semi-classique ne peut être utilisé dans le cas où il y a peu d'ordres observés, c'est à dire quand nous considérons peu de trajectoires bien localisées, cette discrétisation est alors insuffisante pour bien représenter la diffraction de l'onde par le potentiel.

Un potentiel périodique infini de type tôle ondulée est utilisé fréquemment en diffraction d'atome thermique pour modéliser le potentiel d'interaction entre la particule et la surface afin de calculer l'intensité des pics de diffraction. Si dans l'équation 6.11, nous considérons une fonction  $f(y)$  de type sinusoïdal, l'intensité relative du  $n$ -ième ordre de diffractions est égale à [Masel *et al.*, 1975] :

$$P_n = J_n^2(x) \quad \text{avec } x = 4\pi \frac{h_c}{\lambda_{\perp}} \quad (6.12)$$

où  $J_n$  est la fonction de Bessel de coefficient  $n$ . Nous avons donc ajusté les profils mesurés avec des fonctions de Bessel. Les résultats pour les profils de diffraction obtenu lors de la diffusion d'atomes d'hydrogène d'énergie 250 eV le long de la canalisation  $\langle 100 \rangle$  de la surface de NaCl(001) sont représentés à la figure 6.16. Pour une incidence très rasante,  $\theta_{inc} = 0,7^\circ$ , l'ajustement par ce modèle est très bon en considérant que lors de cette mesure l'alignement du faisceau avec la canalisation n'était pas parfait comme le montre

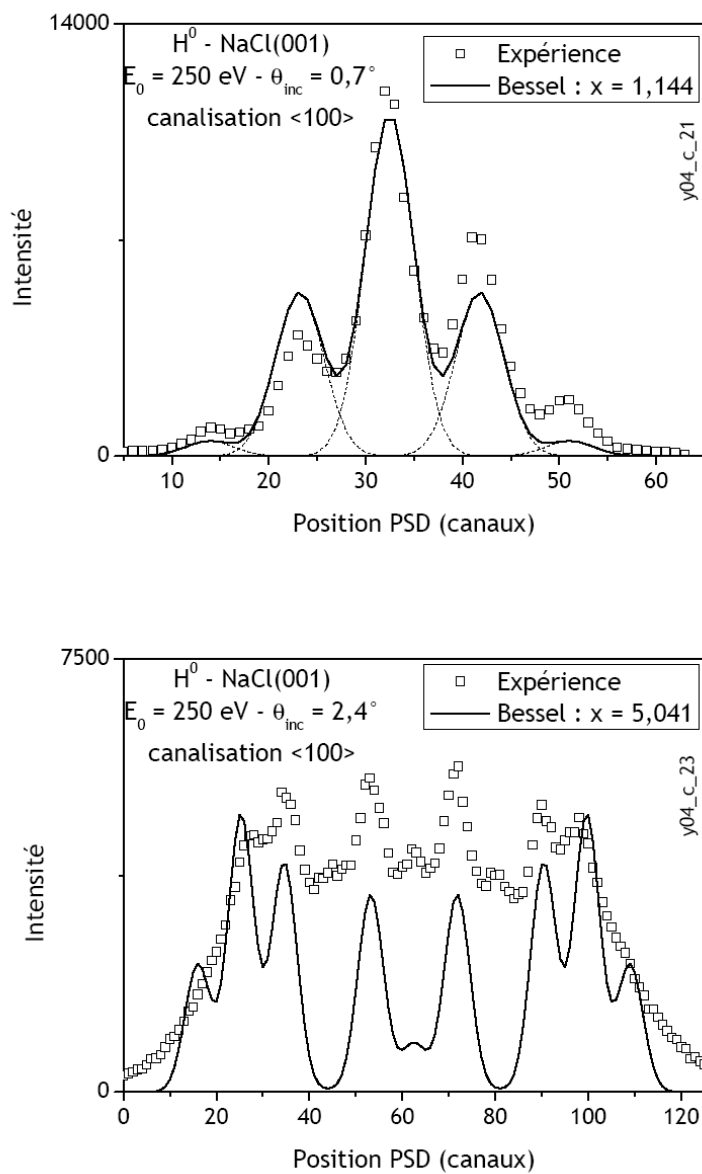


FIG. 6.16: Ajustement par des fonctions de Bessel des profils de diffraction obtenu lors de diffusion d'atomes d'hydrogène d'énergie 250 eV le long de la canalisation  $\langle 100 \rangle$  de la surface de NaCl(001) : en haut, pour un angle d'incidence de  $0,7^\circ$  et en bas, pour un angle d'incidence de  $2,4^\circ$ .

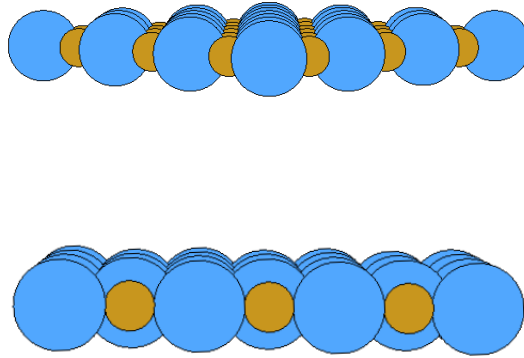


FIG. 6.17: Surface de NaCl(001) orientée suivant la canalisation  $\langle 110 \rangle$  (haut) et suivant le canalisation  $\langle 100 \rangle$  (bas).

l'asymétrie du profil expérimental. Nous pouvons tout de même en conclure une « corrugation »  $h_c = 0,136 \text{ \AA}$  pour cette énergie normale ( $E_n = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$  soit  $\lambda_{\perp} = 1,5 \text{ \AA}$ ). Lorsque l'angle d'incidence est plus élevé,  $\theta_{inc} = 2,4^{\circ}$ , l'ajustement est moins bon, mais notre modélisation ne prend pas en compte le fond incohérent. En effet, nous avons vu à la section 6.3 que le fond incohérent augmente avec l'énergie normale et, en considérant cet effet, les intensités relatives données par les fonctions de Bessel semblent assez bonnes. Nous remarquons qu'à cette énergie normale plus élevée, la corrugation du potentiel est plus grande ( $h_c = 0,175 \text{ \AA}$ ). Le bon ajustement obtenu avec le modèle de la tôle ondulée nous permet de supposer que lorsque, la surface de NaCl(001) est orientée suivant l'axe  $\langle 100 \rangle$ , le potentiel transverse est une fonction sinusoïdale quasi-parfaite.

La canalisation  $\langle 110 \rangle$  de la surface de NaCl(001) semble *a priori* moins parfaite, la particule voyant des rangées de  $\text{Na}^+$  et des rangées de  $\text{Cl}^-$  alors que les rangées sont identiques dans le cas de la canalisation  $\langle 100 \rangle$  (voir la figure 6.17). Nous pouvons supposer que le potentiel sera alors mieux reproduit par une somme de fonctions sinusoïdales ( $f(y) = h_{c1} \sin(y) + h_{c2} \sin(2y) + \dots$ ). Pourtant, pour un angle d'incidence de  $0,9^{\circ}$ , la figure 6.18 montre que le profil de diffusion est assez bien reproduit par un ajustement avec des fonctions de Bessel, ce qui suggère que le potentiel est une seule fonction sinusoïdale pour l'énergie normale considérée ( $E_n = 6,2 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$ ). Nous pouvons expliquer ce résultat par le fait que la densité électronique loin de la surface est principalement due aux ions  $\text{Cl}^-$  dont le nuage électronique est plus grand que les alcalins  $\text{Na}^+$ , la contribution de ces derniers au potentiel est alors négligeable.

En revanche, à un angle d'incidence de  $1,6^{\circ}$ , l'ajustement par les fonctions de Bessel est mauvais (voir la figure 6.19) indiquant qu'il est nécessaire de considérer une fonction périodique plus complexe, par exemple en ajoutant une autre fonction sinusoïdale pour représenter la participation des alcalins au potentiel. Nous remarquons aussi sur la figure 6.19 que l'intensité des ordres impairs est très atténuée. Nous avons donc ajusté avec une période plus faible de moitié afin de représenter l'effet des alcalins. Même si dans ce

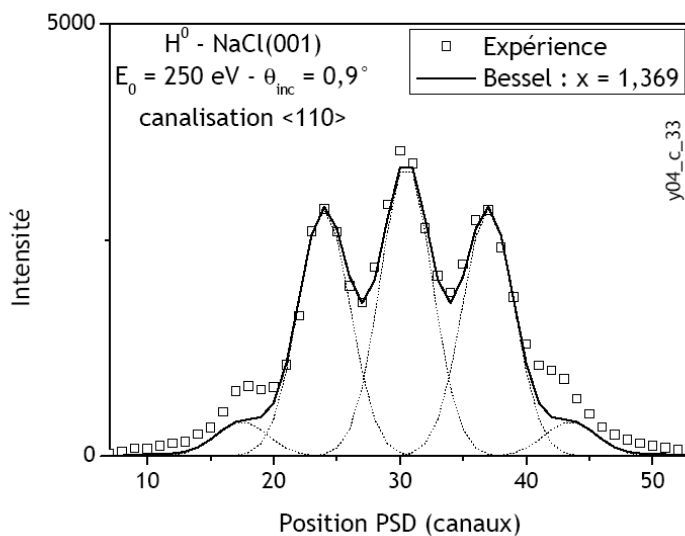


FIG. 6.18: Ajustement par des fonctions de Bessel du profil de diffusion d'atomes d'hydrogène d'énergie 250 eV le long de la canalisation de la surface de NaCl(001) avec un angle d'incidence de  $0,9^\circ$ .

cas nous considérons que les halogènes et les alcalins participent de façon identique au potentiel, l'ajustement obtenu est meilleur ce qui suggère bien qu'il faut alors considérer l'effet des ions sodium. Toutefois, cet ajustement considère une largeur des gaussiennes beaucoup plus grande qu'à petit angle d'incidence afin de compenser la disparition des ordres impairs dans ce modèle. Il semble donc plus judicieux de développer un modèle avec une décomposition du potentiel en harmonique de la période afin de prendre en compte les effets des rangées d'alcalins. Une telle approche donne de bons résultats pour la diffusion d'atomes thermiques sur les surfaces d'halogénures d'alcalins [Iannotta *et al.*, 1985a].

Dans le cadre d'une collaboration avec Andreï Borisov, nous avons comparé les intensités relatives des ordres de diffraction mesurées à celle obtenues en propageant un paquet d'ondes sur le potentiel  $H^0$ -NaCl(001) calculé par la méthode Hartree-Fock. La surface simulée est à une température de 0 K et ne considère donc pas l'agitation thermique. Pour comparer avec nos mesures à température ambiante, nous soustrayons donc le fond incohérent. La figure 6.20 compare les résultats des calculs le long de la canalisation  $\langle 100 \rangle$  avec nos données. La théorie donne bien des nœuds et des ventres mais ils sont systématiquement décalés vers une énergie normale supérieure. De plus, les mesures oscillent plus vite que les courbes théoriques. Ces résultats semblent indiquer que le potentiel obtenu par la méthode Hartree-Fock est plus doux que le potentiel réel. L'atome d'hydrogène est relativement réactif et comme l'énergie normale « théorique » est plus élevée, il semble que le calcul par la méthode Hartree-Fock sous-estime la composante attractive du potentiel. Il faut pondérer ces conclusions par le fait qu'il n'est pas si facile de soustraire le fond incohérent assez important dans le cas de la surface de NaCl(001) qui présente une faible température de Debye ( $\Theta_D$  [NaCl(001)] = 174 K – 250 K).

En dépit de ces difficultés, les résultats de ces premières comparaisons ont motivé l'étude

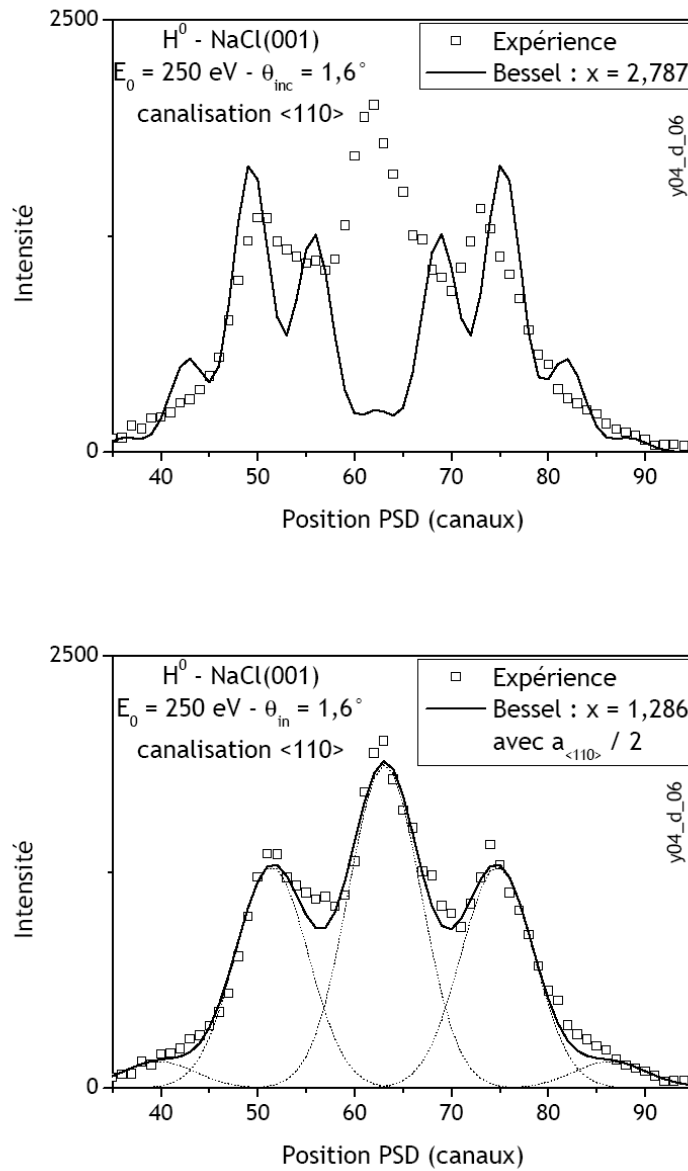


FIG. 6.19: Ajustement par des fonctions de Bessel des profils de diffraction obtenu lors de diffusion d'atomes d'hydrogène d'énergie 250 eV le long de la canalisation  $\langle 100 \rangle$  de la surface de NaCl(001) : en haut, en considérant la période  $a_{\langle 110 \rangle}$  et en bas, en considérant une période  $a = a_{\langle 110 \rangle} / 2$ .



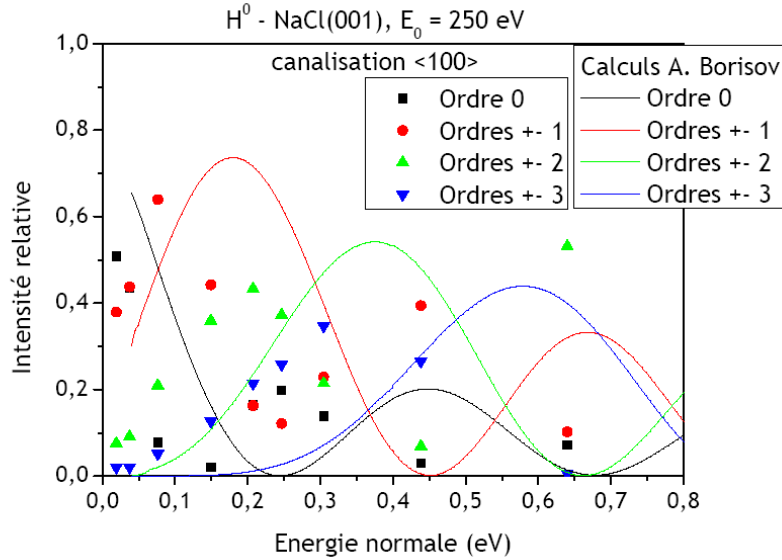


FIG. 6.20: Intensité relative des ordres de diffraction en fonction de l'énergie normale pour la diffusion en incidence rasante d'atomes d'hydrogène d'énergie 250 eV sur la surface de NaCl(001) le long de la canalisation <100>, comparaison des données expérimentales avec les calculs de propagation de paquets d'ondes d'Andreï Borisov.

d'un système plus facile. Nous avons choisi la diffusion d'atomes d'hélium  $^3\text{He}^0$  sur une surface de LiF(001). D'un point de vue théorique, la couche électronique pleine de l'atome d'hélium le rend moins réactif ce qui permet d'obtenir un potentiel particule-surface plus réaliste par la méthode Hartree-Fock. Et d'un point de vue expérimental, la température de Debye de la surface de LiF(001) étant plus élevée ( $\Theta_D[\text{LiF}(001)] = 250 \text{ K} - 550 \text{ K}$ ), les pics de diffraction seront plus intenses facilitant les mesures des intensités relatives. La figure 6.21 représente les résultats expérimentaux et théoriques pour la diffraction d'atomes d'hélium d'énergie 200 eV le long des deux canalisations principales de la surface de LiF(001). Pour la canalisation <100>, les calculs d'Andreï Borisov représentent bien nos mesures, l'intensité relative est très bien reproduite et nous observons un faible décalage vers les énergies normales supérieures de la courbe théorique. Le long de la canalisation <110>, le décalage de la courbe théorique devient plus important laissant supposer à nouveau une partie attractive dans le potentiel. Lorsque la surface est orientée suivant l'axe cristallographique <110>, l'atome voit des rangées d'halogènes et des rangées d'alcalins, le potentiel est plus corrugué et nous pouvons supposer que la partie attractive du potentiel devient plus importante que lorsque la surface est orientée le long de l'axe <100> avec des rangées identiques.

Nous avons ajusté le profil expérimental à l'aide des intensités relatives obtenues par les calculs de propagation de paquet d'ondes réalisés par Andreï Borisov. Les données expérimentales sont bien représentées en considérant une énergie normale incidente de 0,36 eV (voir la figure 6.22), nous retrouvons la valeur expérimentale. Nous avons aussi utilisé le modèle de la tôle ondulée afin d'estimer la corrugation du potentiel, nous avons

6.4 Étude en fonction de l'angle d'incidence - mesure du potentiel particule-surface

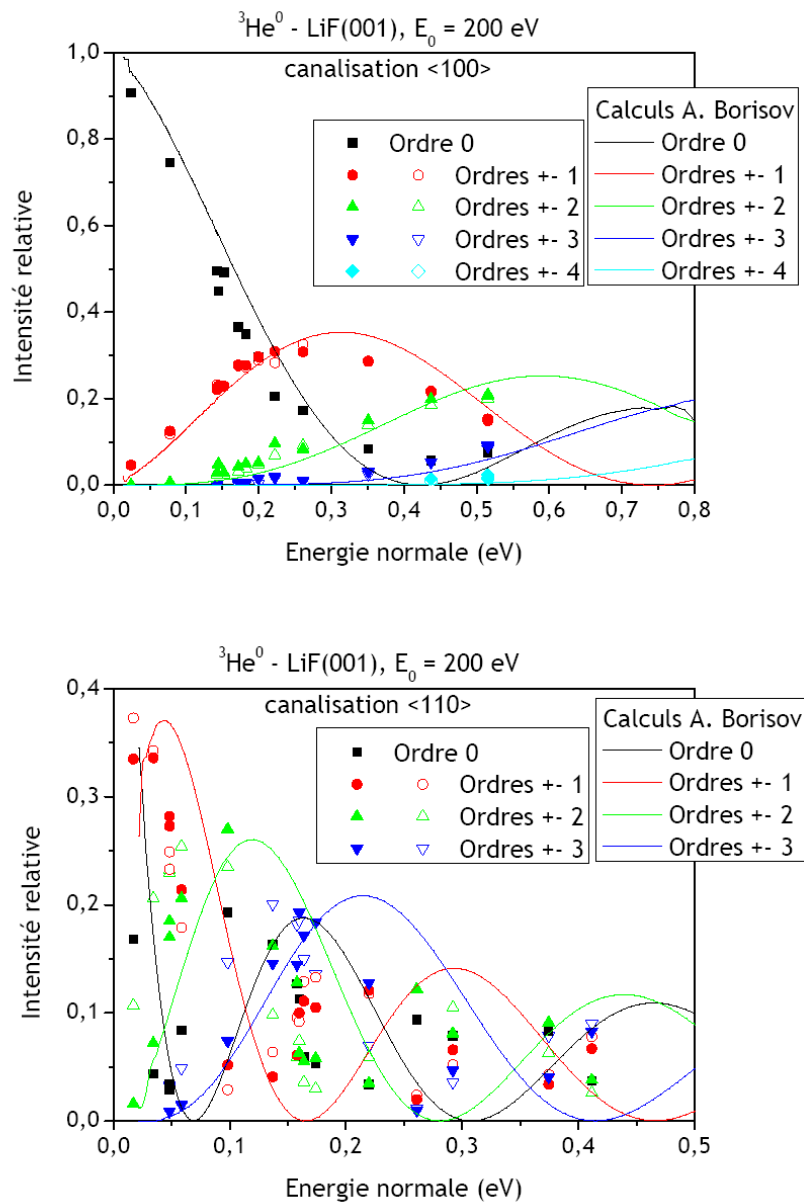


FIG. 6.21: Intensité relative des ordres de diffraction en fonction de l'énergie normale pour la diffusion en incidence rasante d'atomes d'hélium d'énergie 200 eV sur la surface de LiF(001) : en haut, le long de la canalisation <100> et en bas le long de la canalisation <110>.

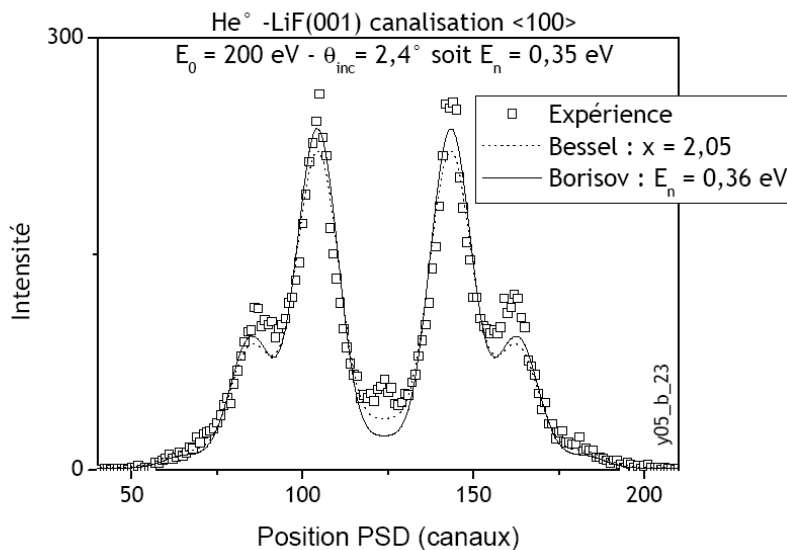


FIG. 6.22: Ajustement du profil de diffraction obtenu lors de la diffusion d'atomes d'hélium d'énergie 200 eV le long de la canalisation  $\langle 100 \rangle$  de la surface de LiF(001) par les calculs d'Andreï Borisov (ligne) et par le modèle de la tôle ondulée (pointillés).

un bon ajustement avec une hauteur entre la crête et la vallée  $h_c = 0,046 \text{ \AA}$ .

En conclusion, l'incidence rasante des atomes rapides utilisés permet de découpler le mouvement longitudinal et normal à la surface. Nous pouvons alors considérer une diffraction de l'onde normale sur le potentiel transverse au mouvement, ce qui se rapproche de la diffusion d'atomes thermiques (TAS), et l'intensité des ordres de diffraction est alors reliée à la forme du potentiel. La comparaison de nos mesures avec le modèle de la tôle ondulée, largement utilisé en TAS, montre que le potentiel transverse est de forme sinusoïdale à faible angle d'incidence mais un développement, par exemple harmonique, semble nécessaire afin de tracer réellement le potentiel à partir des données expérimentales. Les calculs de propagation de paquet d'onde menés par Andreï Borisov sont comparables avec nos mesures lorsque le système étudié est non réactif, le potentiel particule-surface obtenu par la méthode Hartree-Fock étant alors plus réaliste.

## 6.5 Comparaison avec d'autres méthodes

La diffraction d'atomes rapides utilise une géométrie de collision en incidence rasante. Dans ces conditions, les mouvements normal et longitudinal à la surface peuvent être considérés comme découplés et nous avons alors une diffraction de l'onde normale par le potentiel transverse au mouvement, le mouvement longitudinal n'intervenant pas dans la diffraction de l'onde. Nous sommes alors dans une configuration proche de la diffraction d'atomes thermiques ce qui nous a permis de partir des formalismes introduits pour cette méthode pour proposer un formalisme adapté à la diffraction d'atomes rapides présentée dans ce mémoire. Les résultats présentés aux sections 6.3 et 6.4 laissent supposer que

cette nouvelle technique de diffusion permet d'obtenir des informations voisines de celles obtenues par la diffusion d'atomes thermiques mais avec une mise en œuvre plus beaucoup plus aisée tant du point de vue de la création du faisceau que de la mesure du profil de diffraction.

D'un autre côté, nous pouvons voir la diffraction d'atomes rapides comme le pendant atomique de la méthode RHEED, l'incidence rasante permet de libérer l'espace au-dessus de la surface ce qui permet de caractériser *in-situ* la croissance de couches minces. Toutefois, l'utilisation d'atomes empêche la pénétration de la surface et la technique est alors uniquement sensible à la première couche atomique à la manière de la diffusion d'atomes thermiques. Même si nous n'avons pas étudié ce phénomène, les oscillations observées en RHEED lors de la croissance couche par couche sont probablement aussi présentes lors de la diffusion des atomes rapides comme le suggère les études menées avec des atomes plus énergétiques.

La diffraction d'atomes rapides en incidence rasante semble donc présenter les avantages de la diffusion d'atomes thermiques et de la diffraction par réflexion d'électrons de haute énergie.

## 6.6 Conclusion et perspectives

Nous avons présenté les premiers résultats de la diffraction d'atomes rapides ayant une énergie de plusieurs centaines d'eV. Les particules sont envoyées en incidence rasante sur une surface et l'onde associée est diffractée par la période du potentiel transverse au mouvement. Pour la surface de NaCl(001) et la surface de LiF(001), nous avons observé la diffraction d'atomes d'hydrogène, d'hélium mais aussi de molécules d'hydrogène pour une gamme d'énergie allant de 200 eV à 2500 eV.

Ces systèmes sont les mêmes que ceux étudiés dans les années 1930 pour montrer le caractère ondulatoire des particules atomiques, ces expériences ont ensuite débouché sur une technique d'analyse de surface appelées diffusion d'atomes thermiques (TAS pour *Thermal Atom Scattering*). Cette méthode est très performante pour l'étude des effets de la température ainsi que pour sonder le potentiel particule-surface, une donnée importante pour comprendre la dynamique gaz-surface.

En raison de l'incidence rasante utilisée lors de la diffraction d'atomes rapides, nous pouvons considérer que les mouvements normal et longitudinal à la surface sont découplés et nous nous approchons alors du cas de la méthode TAS.

À partir des formalismes développés pour cette technique, nous avons proposé un formalisme qui même s'il est encore primitif donne de bons résultats en ce qui concerne la variation en température ou en angle d'incidence. Toutefois, il faut noter que nous débutons dans ce domaine de recherche. Même si lors de ce défrichage, nous avons utilisé les approches théoriques de la diffusion d'atomes thermiques pour comprendre certains résultats, nous avons encore beaucoup à apprendre sur les méthodes développées pour l'analyse des expériences de diffusion d'atomes thermiques afin de pouvoir développer la théorie et interpréter de manière plus complète nos résultats avec les atomes rapides.

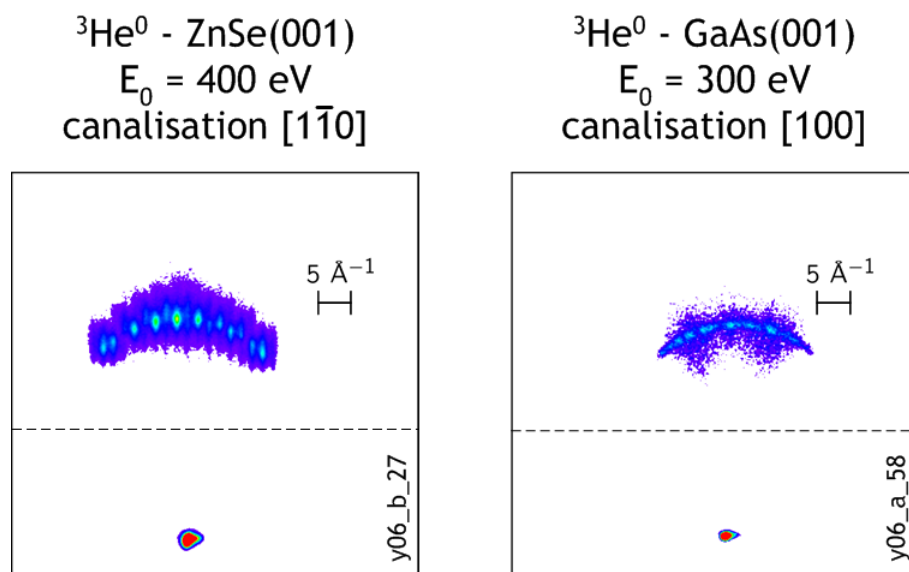


FIG. 6.23: Profils obtenus lors de la diffusion d'atomes rapides d'hélium en incidence rasante, à gauche sur une surface de ZnSe(001) et à droite sur une surface de GaAs(001).

En plus des ressemblances avec la diffusion d'atomes thermiques, la diffraction d'atomes rapides, de part sa géométrie de collision, se rapproche aussi de la diffraction par réflexion d'électrons de haute énergie (RHEED). Cette méthode de diffraction est largement utilisée dans le domaine de la croissance de couches minces pour caractériser les surfaces. Cette dernière ressemblance nous a poussé à préparer une demande de brevet.

Durant le printemps 2006, nous avons observé la diffraction d'atomes rapides d'hélium par des surfaces semi-conductrices de GaAs(001) et ZnSe(001), ces études ont été réalisées en collaboration avec Victor Etgens de l'INSP qui nous a fourni les échantillons. Ces premières expériences ouvrent des perspectives intéressantes pour l'étude de la reconstruction de ces surfaces, nous avons d'ailleurs construit un dispositif RHEED nous permettant de comparer avec les résultats obtenus lors de la diffraction d'atomes rapides.

## Conclusion

L'étude des mécanismes d'échange de charge entre des ions monochargés et une surface isolante de NaCl(001) a permis d'observer une grande variété de processus à un ou deux électrons impliquant les électrons de la surface ou les électrons de la particule diffusée, c'est à dire menant à l'ionisation de la cible ou du projectile.

Nous nous sommes particulièrement intéressés aux mécanismes de neutralisation des ions monochargés au-dessus du NaCl(001). Cela nous a permis de montrer que la double-capture électronique est un processus de neutralisation efficace pour les ions monochargés ayant une énergie potentielle trop élevée pour un transfert électronique quasi-résonnant mais insuffisante pour un mécanisme de neutralisation de type Auger. Dans ce cas, le niveau d'affinité électronique est abaissé localement par l'interaction coulombienne en  $2/R$  entre l'ion négatif formé et les deux trous créés lors du transfert de charge, ce qui offre un pseudo-état électronique libre dans la bande interdite. Nos études en coïncidence de l'interaction des ions  $\text{Kr}^+$  et  $\text{Ar}^+$  indiquent que la double-capture électronique est à l'origine de la neutralisation de ces espèces dont l'ion négatif est pourtant instable, ceci suggère que la double-capture électronique est un processus « universel ». D'ailleurs, un abaissement du niveau d'affinité électronique de l'ion  $\text{O}^{2-}$  encore plus important en  $4/R$  lors d'une double-capture électronique  $\text{O}^0 \rightarrow \text{O}^{2-}$  semble être à l'origine de la formation transitoire du dianion d'oxygène que nous avons observé lors de la diffusion de particules atomiques d'oxygène sur la surface de NaCl(001).

Nous avons aussi largement étudié la neutralisation Auger, un autre processus à deux électrons. En plus de la neutralisation Auger menant à l'émission d'un électron, nous avons observé deux mécanismes de type Auger sans émission de l'électron. Ces processus, dits *Dark Auger*, offrent des alternatives moins gourmandes en énergie potentielle pour la neutralisation des ions monochargés  $\text{Ne}^+$  et  $\text{F}^+$  au-dessus de la surface de NaCl(001). Un autre point intéressant de cette étude est un taux de neutralisation des ions  $\text{He}^+$  au-dessus de la surface de NaCl(001) comparable à celui observé au-dessus de surfaces métalliques avec des électrons pourtant deux fois moins liés.

C'est lors de cette étude des processus d'échange de charge que nous avons observé pour la première fois la diffraction d'atomes rapides. Notre étude sur les surfaces d'isolants ioniques de NaCl(001) et de LiF(001) nous a permis de montrer que cette nouvelle méthode semble prometteuse pour l'analyse de surface.

En particulier, en appliquant les formalismes développés pour l'analyse de la diffusion d'atomes thermiques, nous avons pu étudier les propriétés thermiques de la surface et le potentiel particule-surface. Dans le cadre d'une collaboration avec Andreï Borisov, nous avons pu comparé nos variations angulaires avec des calculs de propagation de paquet d'ondes. Ces comparaisons avec différents systèmes permettent de considérer la validité

## *Conclusion*

des potentiels particule-surface déterminés par la méthode Hartree-Fock.

Les expériences menées au printemps 2006 avec des surfaces de semi-conducteurs ont permis de généraliser la diffraction d'atomes rapides et ouvrent des perspectives intéressantes pour l'étude des surfaces. Ces résultats nous ont permis de déposer une demande de brevet pour une nouvelle méthode de caractérisation de croissance de couches minces.

# A Pertes d'énergie élastiques

Les processus menant à la perte d'énergie d'un projectile diffusé peuvent être séparés en deux catégories :

- les mécanismes pour lesquels il y a un changement d'état électronique de la cible ou du projectile, nous considérons alors que la perte d'énergie est inélastique d'un point de vue énergétique, c'est le cas des processus d'échange de charge étudiés dans la partie I de ce mémoire ;
- les processus sans excitation électronique et nous considérons ces mécanismes de perte d'énergie comme élastiques.

Même si la perte d'énergie élastique est faible, la connaissance des processus élastiques est nécessaire afin d'isoler les contributions des différentes pertes d'énergie pour étudier les mécanismes d'échange de charge.

Dans son mémoire de thèse, Jérôme Villette s'est intéressé aux pertes d'énergie élastiques lors de la diffusion d'atomes de néon ou d'ions  $\text{Ne}^+$  au-dessus d'une surface de  $\text{LiF}(001)$  [Villette, 2000]. Nous présentons brièvement dans cette annexe, les deux processus de perte d'énergie élastique à l'œuvre en incidence rasante.

## Énergie de recul lors des collisions binaires

Lors d'une collision binaire en phase gazeuse, le projectile est diffusé d'un angle  $\theta$  par le potentiel répulsif entre la particule incidente et la cible. Il y a une perte d'énergie associée au transfert de moment entre le projectile et la cible, pour des petits angle de diffusion, cette énergie de recul de la cible est donnée par la relation :

$$\Delta E_{bin}^{gaz} = \frac{m_p}{m_c} E_0 \theta^2$$

avec  $m_c$  la masse de la cible,  $m_p$  la masse du projectile et  $E_0$  son énergie incidente.

Lors de l'interaction d'une particule avec une surface, la diffusion est due à la somme de petites déflexions  $\theta_i$  sur  $N$  sites diffuseurs de telle sorte que  $\theta = \sum_{i=1}^N \theta_i$ . En supposant que le transfert d'énergie est réparti équitablement sur les  $N$  collisions binaires, la perte d'énergie par ce mécanisme est donc égale à [Winecki *et al.*, 1997, Villette, 2000] :

$$\Delta E_{bin} = \frac{m_p}{m_c} E_0 \frac{\theta^2}{N}$$

Pour étudier la perte d'énergie par collisions binaires, Jérôme Villette a choisi le système  $\text{Ne}^0\text{-LiF}(001)$  à basse vitesse, entre 2 keV et 3 keV [Villette, 2000]. Comme l'atome de gaz rare possède un potentiel d'ionisation élevé tout comme la surface de  $\text{LiF}(001)$ , les



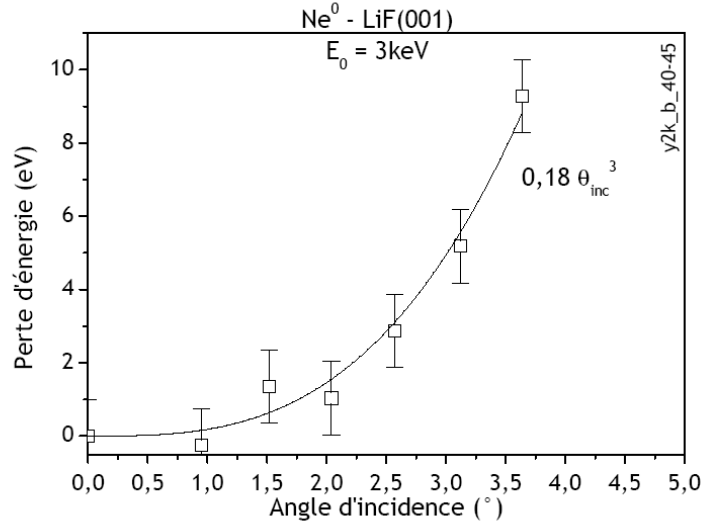


FIG. A.1: Perte d'énergie par collisions binaires lors de la diffusion d'atomes  $\text{Ne}^0$  d'énergie 3 keV sur une surface de LiF(001), d'après [Villette, 2000].

processus d'échange de charge sont peu probables à cette vitesse et grâce à la détection en coïncidence de l'émission électronique, il a pu isoler la perte d'énergie uniquement due à la diffusion élastique sur la surface. Il a ainsi étudié la perte d'énergie en fonction de l'angle de diffusion et de l'angle d'incidence.

Les résultats sont présentés sur la figure A.1. Ces pertes d'énergie sont faibles, inférieures à 10 eV, et même négligeables par rapport aux processus électroniques pour les énergies normales habituellement étudiées ( $E_0 = 1$  keV et  $\theta_{inc} = 2^\circ$ ). Les mesures sont bien reproduites par une fonction polynomiale d'ordre 3 de l'angle d'incidence et donc nous pouvons considérer :

$$\Delta E_{bin} \propto \theta_{inc}^3$$

Donc à partir de l'expression de la perte d'énergie par collisions binaires lors de la diffusion rasante sur une surface, nous pouvons déduire que le nombre de sites diffuseurs est inversement proportionnel à l'angle d'incidence :

$$N \propto \frac{1}{\theta_{inc}}$$

## Excitation des phonons optiques

Un autre mécanisme de perte d'énergie élastique est l'excitation collective des particules de la surfaces due à la charge de la particule incidente. Pour des ions lents ( $v \leq 0,1$  u.a.), l'excitation de plasmons, c'est à dire une oscillation des électrons de la surface, n'est pas possible mais une étude théorique de Echenique et Howie a montré que l'excitation de phonons optiques peut contribuer à la perte d'énergie élastique [Echenique et Howie, 1985].

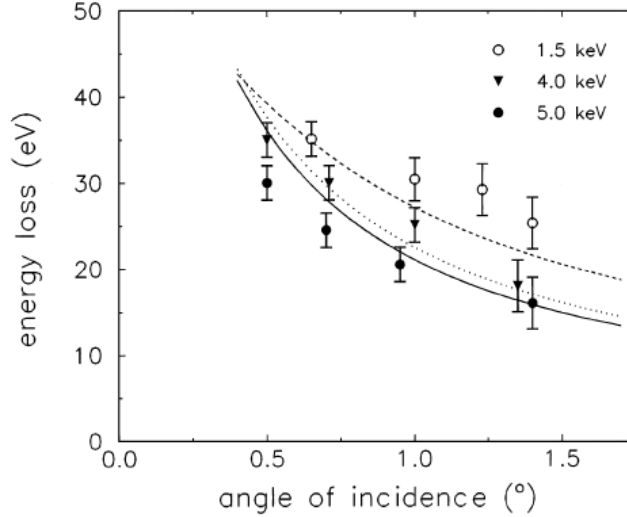


FIG. 2. Energy loss as a function of angle of incidence for 1.5, 4, and 5 keV  $\text{Ne}^+$  ions scattered from LiF. The solid (5 keV), dotted (4 keV), and dashed (1.5 keV) curves represent results from our calculations (see text).

FIG. A.2: Perte d'énergie élastique des ions  $\text{Ne}^+$  diffusés en incidence rasante sur une surface de LiF(001), d'après Borisov et co-auteurs [Borisov *et al.*, 1999].

Les phonons sont des modes d'oscillations des atomes de la surface et, pour une surface diélectrique, l'énergie typique d'un phonon optique est de quelques dizaines de meV [Ashcroft et Mermin, 2002]. Lors de la diffusion d'un ion positif (négatif) et si nous considérons un isolant ionique comme le LiF, la charge du projectile repousse (attire) les ions  $\text{Li}^+$  et attire (repousse) les ions  $\text{F}^-$ .

Borisov et co-auteurs ont mesuré expérimentalement la perte d'énergie des ions  $\text{Ne}^+$  diffusés en incidence rasante sur une surface de LiF(001) [Borisov *et al.*, 1999]. Cette surface présente une bande de valence très profonde, l'excitation électronique est réduite et la neutralisation des ions  $\text{Ne}^+$  est partiellement bloquée.

La perte d'énergie associée à l'excitation de phonons optiques est de l'ordre de quelques dizaines d'eV. Cette valeur est beaucoup plus élevée que la perte d'énergie par collisions binaires et si nous considérons le quantum d'énergie d'un phonon optique ( $\hbar\omega = 38$  meV) nous en déduisons qu'un ion lent excite un millier de phonons optiques lors de la diffusion sur une surface de LiF(001). Par ailleurs, ils ont observé que la perte d'énergie des ions positifs diffusés diminue lorsque l'angle d'incidence ou l'énergie de la particule augmente (voir la figure A.2).

Ils ont modélisé la perte d'énergie par excitation des phonons optiques à l'aide de la fonction de réponse diélectrique du milieu, le pouvoir d'arrêt associé est égal à :

$$S(z) = \frac{2q^2}{\pi v^2} \int_0^\infty d\omega \omega K_0 \left( \frac{2\omega z}{v} \right) \text{Im} \left( \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 1} \right)$$

avec  $q$  la charge de la particule diffusée,  $\omega$  la fréquence d'excitation,  $K_0$  la fonction de Bessel modifiée d'ordre 0 et  $\varepsilon(\omega)$  la fonction diélectrique du milieu. Les pertes d'énergie

## A Pertes d'énergie élastiques

ainsi calculées sont en bon accord avec les mesures comme le montre la figure [A.2](#).

L'excitation des phonons optiques n'est possible qu'avec une particule chargée, Borisov et co-auteurs ont d'ailleurs observé pour le même système que les atomes diffusés, neutralisés à mi-trajectoire, présentent une perte d'énergie par phonons optiques environ deux fois plus faible [Borisov *et al.*, 1999].

## Bibliographie

- [Aberth, 1976] William ABERTH. *Comment on "Existence of  $H^{2-}$ , a relatively long-lived doubly charged negative atomic hydrogen ion"*. J. Chem. Phys., **65**, 4329, 1976.
- [Andersen *et al.*, 1995] L. H. ANDERSEN, D. MATHUR, H. T. SCHMIDT, L. VEJBY-CHRISTENSEN. *Electron-Impact Detachment of  $D^-$  : Near Threshold Behaviour and the Nonexistence of  $D^{2-}$  Resonances*. Phys. Rev. Lett., **74**, 892, 1995.
- [Andersen *et al.*, 1996] L. H. ANDERSEN, P. HVELPLUND, D. KELLA, P. H. MOKLER, H. B. PEDERSEN, H. T. SCHMIDT, L. VEJBY-CHRISTENSEN. *Resonance structure in the electron-impact detachment cross section of  $C_2^-$  caused by the formation of  $C_2^{2-}$* . J. Phys. B, **29**, L643, 1996.
- [Andersen *et al.*, 2001] L. H. ANDERSEN, J. BAK, S. BOYÉ, M. CLAUSEN, M. HOVGAARD, M. J. JENSEN, A. LAPIERRE, K. SEIERSEN. *Resonant and nonresonant electron impact detachment of  $CN^-$  and  $BO^-$* . J. Chem. Phys., **115**, 3566, 2001.
- [Andersen, 2004] T. ANDERSEN. *Atomic negative ions : structure, dynamics and collisions*. Phys. Rep., **394**, 157, 2004.
- [Arndt *et al.*, 1999] Markus ARNDT, Olaf NAIRZ, Julian VOS-ANDRAE, Claudia KELLER, Gerbrand van des ZOUW, Anton ZEILINGER. *Wave-particle duality of  $C_{60}$  molecules*. Nature, **401(6754)**, 680, 1999.
- [Arndt *et al.*, 2005] Markus ARNDT, Klaus HORNBERGER, Anton ZEILINGER. *Probing the limit of the quantum world*. Physics World, **18**, 2005.
- [Ashcroft et Mermin, 2002] N. W. ASHCROFT, N. D. MERMIN. *Physique des solides* (EDP Sciences, 2002).
- [Auth *et al.*, 1995a] C. AUTH, A. G. BORISOV, H. WINTER. *High Fractions of Negative Ions in Grazing Scattering of Fast Oxygen Atoms from a  $LiF(100)$  Surface*. Phys. Rev. Lett., **75**, 2292, 1995a.
- [Auth *et al.*, 1995b] C. AUTH, T. HECHT, T. IGEL, H. WINTER. *Image Charge Acceleration of Multicharged Ions in Front of the Surface of an Insulator*. Phys. Rev. Lett., **74**, 5244, 1995b.
- [Auth *et al.*, 1998a] C. AUTH, A. MERTENS, H. WINTER, A. BORISOV. *Threshold in the Stopping of Slow Protons Scattered from the Surface of a Wide-Band-Gap Insulator*. Phys. Rev. Lett., **81**, 4831, 1998a.
- [Auth *et al.*, 1998b] C. AUTH, A. MERTENS, H. WINTER, A. G. BORISOV, V. SIDIS. *Formation of negative ions in grazing scattering from insulator surfaces*. Phys. Rev. A, **57**, 351, 1998b.

## Bibliographie

- [Bandurin *et al.*, 2004] Yu. BANDURIN, V. A. ESAULOV, L. GUILLEMOT, R. C. MONREAL. *Surface Miller Index Dependence of Auger Neutralization of Ions on Surfaces*. Phys. Rev. Lett., **92**, 017601, 2004.
- [Batanov, 1960] G. M. BATANOV. *Secondary emission from No. 46 glass under the effect of positive ions of some gases*. Soviet Physics. Solid State, **2**, 1839, 1960.
- [Baudon *et al.*, 1999] J. BAUDON, R. MATHEVET, J. ROBERT. *Atomic interferometry*. J. Phys. B, **32**, R173, 1999.
- [Baumann *et al.*, 1971] H. BAUMANN, E. HEINICKE, H. J. KAISER, K. BETHGE. *On the existence of doubly negative charged heavy ions*. Nucl. Instrum. Methods, **95**, 389, 1971.
- [Bazhanova et Fridrikhov, 1976] N. P. BAZHANOVA, S. A. FRIDRIKHOV. *Method of electron-absorption spectroscopy for the investigation of the energy structure of dielectrics*. Bull. Acad. Sci. USSR Phys. Ser., **40**, 110, 1976.
- [Beeby, 1971] J. L. BEEBY. *The scattering of helium atoms from surfaces*. J. Phys. C : Solid St. Phys., **4**, L359, 1971.
- [Ben-Itzhak *et al.*, 1988] I. BEN-ITZHAK, O. HEBER, I. GERTNER, B. ROSNER. *Production and mean-lifetime measurement of metastable Ar<sup>-</sup> ion*. Phys. Rev. A, **38**, 4870, 1988.
- [Bernhard et Winter, 2005] T. BERNHARD, H. WINTER. *Monitoring growth of ultrathin films via ion-induced electron emission*. Phys. Rev. B, **71**, 241407(R), 2005.
- [Bernhard *et al.*, 2005] T. BERNHARD, M. BARON, H. GRUYTERS, M. WINTER. *Surface Structure of Ultrathin Fe Films on Cu(001) Revisited*. Phys. Rev. Lett., **95**, 087601, 2005.
- [Bernhard *et al.*, 2006] T. BERNHARD, M. BARON, M. GRUYTERS, H. WINTER. *Structure and magnetism of bcc(110)-like Fe films grown on Cu(001) via ion beam triangulation and spin-polarized electron capture*. Surf. Sci., **600**, 1877, 2006.
- [Borisov et Esaulov, 2000] A. G. BORISOV, V. A. ESAULOV. *Negative ion formation in the scattering of atoms and ions from dielectric surfaces*. J. Phys. : Condens. Matter, **12**, R177, 2000.
- [Borisov et Gauyacq, 2000] A. G. BORISOV, J. P. GAUYACQ. *Electron detachment process in H<sup>-</sup> grazing scattering from a LiF(001) surface*. Phys. Rev. B, **62**, 4265, 2000.
- [Borisov et Sidis, 1997] A. G. BORISOV, V. SIDIS. *Theory of negative-ion conversion of neutral atoms in grazing scattering from alkali halide surfaces*. Phys. Rev. B, **56**, 10628, 1997.
- [Borisov *et al.*, 1996] A. G. BORISOV, V. SIDIS, H. WINTER. *Diabatic Energy Level Confluence : The Mechanism of Negative Ion Conversion of Neutral Atoms in Grazing Scattering from Insulator Surfaces*. Phys. Rev. Lett., **77**, 1893, 1996.
- [Borisov *et al.*, 1999] A. G. BORISOV, A. MERTENS, H. WINTER, A. K. KAZANSKY. *Evidence for the Stopping of Slow Ions by Excitations of Optical Phonons in Insulators*. Phys. Rev. Lett., **83**, 5378, 1999.

- [Borisov *et al.*, 2003] A. G. BORISOV, V. SIDIS, P. RONCIN, A. MOMENI, H. KHEMLICHE, A. MERTENS, H. WINTER. *F<sup>-</sup> formation via simultaneous two-electron capture during grazing scattering of F<sup>+</sup> ions from a LiF(001) surface*. Phys. Rev. B, **67**, 115403, 2003.
- [Bykov *et al.*, 2000] V. BYKOV, L. HOUSSIAU, J. W. RABALAIS. *Real-Space Surface Crystallography from Ion Scattering*. J. Phys. Chem. B, **104**, 6340, 2000.
- [Bylicki et Nicolaides, 1998] Mirosław BYLICKI, Cleanthes A. NICOLAIDES. *The H<sup>2-</sup> 4S<sub>0</sub> spectrum has at least two resonance states*. J. Phys. B, **31**, L685, 1998.
- [Collins *et al.*, 2005] G. F. COLLINS, D. J. PEGG, K. FRITIOFF, J. SANDSTRÖM, D. HANSTORP, R. D. THOMAS, F. HELLBERG, A. EHLERDING, M. LARSSON, F. ÖSTERDAHL, A. KÄLLBERG, H. DANARED. *Electron-impact fragmentation of Cl<sub>2</sub><sup>-</sup>*. Phys. Rev. A, **72**, 042708, 2005.
- [Cox, 1987] P. A. COX. *The Electronic Structure and Chemistry of Solids* (Oxford Science Publications, 1987).
- [Cox et Williams, 1986] P. A. COX, A. A. WILLIAMS. *Surface excitons on ionic crystals*. Surf. Sci., **175**, L782, 1986.
- [Danailov *et al.*, 2001] Daniel DANAILOV, Rupert PFANDZELTER, Thomas IGEL, Helmut WINTER, Konrad GÄRTNER. *Deduction of the He-Fe interaction potential in eV-range from experimental data by computer simulation in grazing ion-surface scattering : Row-model*. Nucl. Instr. Meth. B, **180**, 265, 2001.
- [Davisson et Germer, 1927] C. DAVISSON, L. H. GERMER. *Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel*. Phys. Rev., **30**, 705, 1927.
- [Delhuille *et al.*, 2003] R. DELHUILLE, A. MIFFRE, B. Viaris de LESEGNO, M. BÜCHNER, C. ROBILLIARD, C. RIZZO, G. TRÉNEC, J. VIGUÉ. *Atom interferometry*. Europhysics News, **34**, 2003.
- [Dieckhoff *et al.*, 1992] S. DIECKHOFF, H. MÜLLER, W. MAUS-FRIEDRICHS, H. BRENTEN, V. KEMPTER. *The electronic structure of NaCl adlayers on W(110) studied by ionizing radiation*. Surf. Sci., **279**, 233, 1992.
- [Durup, 1976] Jean DURUP. *On metastable H<sup>2-</sup>*. J. Chem. Phys., **65**, 4331, 1976.
- [Echenique et Howie, 1985] P. M. ECHENIQUE, A. HOWIE. *Image force effects in electron microscopy*. Ultramicroscopy, **16**, 269, 1985.
- [Eder *et al.*, 2000] H. EDER, A. MERTENS, K. MASS, H. WINTER, HP. WINTER, F. AUMAYR. *Electron emission during H<sup>0</sup>-LiF(001) collisions*. Phys. Rev. A, **62**, 052901, 2000.
- [Enos *et al.*, 1992] C. S. ENOS, A. R. LEE, A. G. BRENTON. *Determination of metastable atomic ion beams fractions by TES*. J. Phys. B, **25**, 4021, 1992.
- [Estermann et Stern, 1930] I. ESTERMANN, O. STERN. *Beugung von Molekularstrahlen*. Z. Phys., **61**, 95, 1930.
- [Fariás *et al.*, 2004] D. FARIÁS, C. DÌAZ, P. RIVIÈRE, H. F. BUSNENGO, P. NIETO, M. F. SOMERS, G. J. KROES, A. SALIN, F. MARTÌN. *In-Plane and Out-of-Plane Diffraction of H<sub>2</sub> from Metal Surfaces*. Phys. Rev. Lett., **93**, 246104, 2004.

- [Farias et Rieder, 1998] Daniel FARIAS, Karl-Heinz RIEDER. *Atomic beam diffraction from solid surfaces*. Rep. Prog. Phys., **61**, 1575, 1998.
- [Fujii *et al.*, 1993] Yoshikazu FUJII, Kazumasa NARUMI, Kenji KIMURA, Michi-hiko MANNANI, Toyoyuki HASHIMOTO, Kiyoshi OGAWA, Fumihiko OHTANI, Tamio YOSHIDA, Masatoshi ASARI. *Layer-by-layer growth of GaAs studied by glancing angle scattering of fast ions*. Appl. Phys. Lett., **63**, 2070, 1993.
- [Fujii *et al.*, 1994] Y. FUJII, K. NAKAJIMA, K. NARUMI, K. KIMURA, M. MANNANI. *Layer-by-layer growth of PbSe studied by glancing angle scattering of 500-keV protons*. Surf. Sci., **318**, L1225, 1994.
- [Gao *et al.*, 1984] R. S. GAO, P. S. GIBNER, J. H. NEWMAN, K. A. SMITH, R. F. STEBBINGS. *Absolute and angular efficiencies of a microchannel-plate position-sensitive detector*. Rev. Sci. Instrum., **55**, 1756, 1984.
- [Gauyacq et Borisov, 1998] J. P. GAUYACQ, A. G. BORISOV. *Charge transfer in atom-surface collisions : effect of the presence of adsorbates on the surface*. J. Phys. : Condens. Matter, **10**, 6585, 1998.
- [Glebov *et al.*, 1996] A. GLEBOV, J. P. TOENNIES, H. WEISS. *Structural and vibrational properties of the carbonyl sulfide (OCS) covered NaCl(100) surface*. Surf. Sci., **351**, 200, 1996.
- [Goruganthu et Wilson, 1984] R. R. GORUGANTHU, W. G. WILSON. *Relative electron detection efficiency of microchannel plates from 0-3 keV*. Rev. Sci. Instrum., **55**, 2030, 1984.
- [Green et Jennison, 1987] T. A. GREEN, D. R. JENNISON. *Interatomic Auger rates for the sodium fluoride crystal*. Phys. Rev. B, **36**, 6112, 1987.
- [Guseva *et al.*, 1991] M. B. GUSEVA, V. G. BABAIEV, R. R. UBAIDULAEV, S. Z. AN. *The scattering of Ar<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup> ions from a NaCl surface*. Vacuum, **42**, 613, 1991.
- [Hackermüller *et al.*, 2003] Lucia HACKERMÜLLER, Stephan UTTENTHALER, Klaus HORNBERGER, Elisabeth REIGER, Björn BREZGER, Anton ZEILINGER, Markus ARNDT. *Wave Nature of Biomolecules and Fluorofullerenes*. Phys. Rev. Lett., **91**, 090408, 2003.
- [Hagstrum, 1953] H. D. HAGSTRUM. *Electron Emission from Mo by He<sup>+</sup>, He<sup>++</sup>, and He<sub>2</sub><sup>+</sup>*. Phys. Rev., **89**, 244, 1953.
- [Hagstrum, 1954] H. D. HAGSTRUM. *Theory of Auger Ejection of Electrons from Metals by Ions*. Phys. Rev., **96**, 336, 1954.
- [Hamza *et al.*, 2003] A. V. HAMZA, M. W. NEWMAN, P. A. THIELEN, H. W. H. LEE, T. SCHENKEL, J. W. McDONALD, D. H. SCHNEIDER. *Exciton dispersion in silicon nanostructures formed by intense, ultra-fast electronic excitation*. Appl. Phys. A, **76**, 313, 2003.
- [Hayami *et al.*, 1998] Wataru HAYAMI, Ryutaro SOUDA, Takashi AIZAWA, Takaho TANAKA. *Structural analysis of the HfB<sub>2</sub>(0001) surface by impact-collision ion scattering spectroscopy*. Surf. Sci., **415**, 433, 1998.

- [Hecht *et al.*, 1996] T. HECHT, C. AUTH, A. G. BORISOV, H. WINTER. *Suppression of Auger-neutralization in the scattering of noble gas ions from the surface of an insulator*. Phys. Lett. A, **220**, 102, 1996.
- [Henrich et Cox, 1994] V. E. HENRICH, P. A. COX. *The Surface Science of Metal Oxides* (Cambridge University Press, 1994).
- [Herrick et Stillinger, 1975] D. R. HERRICK, F. H. STILLINGER. *Energy and lifetime of  $O^{2-}$  from analytic continuation of isoelectronic bound states*. J. Chem. Phys., **62**, 4360, 1975.
- [Hess *et al.*, 2004] Wayne P. HESS, Alan G. JOLY, Kenneth M. BECK, Peter V. SUSHKO, Alexander L. SCHLUGER. *Determination of surface exciton energies by velocity resolved atomic desorption*. Surf. Sci., **564**, 62, 2004.
- [Hird et Ali, 1981] B HIRD, S. P. ALI. *On the search for  $O^{2-}$* . J. Chem. Phys., **74**, 3620, 1981.
- [Hoinkes, 1980] H. HOINKES. *The physical interaction potential of gas atoms with single-crystal surfaces, determined from gas-surface diffraction experiments*. Review of Modern Physics, **52**, 933, 1980.
- [Iannotta *et al.*, 1985a] S. IANNOTTA, G. SCOLES, U. VALBUSA. *Study of the NaCl(001) surface by H atom scattering : I. Diffraction*. Surf. Sci., **161**, 411, 1985a.
- [Iannotta *et al.*, 1985b] S. IANNOTTA, G. SCOLES, U. VALBUSA. *Study of the NaCl(001) surface by H atom scattering : II. Bound state resonances*. Surf. Sci., **161**, 429, 1985b.
- [Igel *et al.*, 1996] T. IGEL, R. PFANDZELTER, H. WINTER. *Intensity oscillations in grazing scattering of fast  $He^+$  ions during heteroepitaxial growth of Cr on Fe(100)*. Europhys. Lett., **35**, 67, 1996.
- [Iwan et Kunz, 1978] M. IWAN, C. KUNZ. *Photoemission investigations of auto-ionising  $Na^+$ -2p core excitons in NaCl*. J. Phys. C : Solid State Phys., **11**, 905, 1978.
- [Johnson, 1931] Thomas H. JOHNSON. *Diffraction of Hydrogen Atoms*. Phys. Rev., **37**, 847, 1931.
- [Kaminsky, 1965] Manfred KAMINSKY. *Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces* (Springer-Verlag, 1965).
- [Khemliche *et al.*, 2001] H. KHEMLICHE, J. VILLETTE, A. G. BORISOV, A. MOMENI, P. RONCIN. *Electron Bihole Complex Formation in Neutralization of  $Ne^+$  on LiF(001)*. Phys. Rev. Lett., **86**, 5699, 2001.
- [Khemliche *et al.*, 2002] H. KHEMLICHE, A. G. BORISOV, A. MOMENI, P. RONCIN. *Exciton and trion formation during neutralization of  $Ne^+$  at a LiF(001) surface*. Nucl. Instr. Meth. B, **191**, 221, 2002.
- [Kimura *et al.*, 2004] K. KIMURA, T. TSUJIOKA, S. TANAKA, A. NAKAMOTO, K. NAKAJIMA, M. SUZUKI. *Auger neutralization rate for slow  $Ar^+$  ions in front of KCl(001)*. Phys. Rev. A, **70**, 022901, 2004.



## Bibliographie

- [Kittel, 1986] Charles KITTEL. *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, Inc., 1986), sixième édition.
- [König *et al.*, 1975] W. KÖNIG, K. H. KREBS, S. ROGASCHEWSKI. *Untersuchen zur Ionen-Elektronen-Emission Einkristalliner Alkalihalogenide beim Beschuss mit Positiven Edelgasionen im Energiebereich 1,5-25 keV*. Int. J. Mass Spectro. Ion Phys., **16**, 243, 1975.
- [Kusakabe *et al.*, 2001] T. KUSAKABE, N. NAKANISHI, A. IIDA, K. HOSOMI, H. TAWARA, M. SASAO, Y. NAKAI. *Charge transfer cross sections in collisions of ground state  $O^+$  ( $^4S$ ) ions with  $H_2$  and various carbon-containing molecules in the low-energy region*. J. Phys. B, **34**, 4809, 2001.
- [Kutschera *et al.*, 1984] Walter KUTSCHERA, Dieter FREKERS, Richard PARDO, Karl E. REHM, Robert K. SMITHER, Jan L. YNTEMA. *A search for doubly-charged negative ions via accelerator mass spectrometry*. Nucl. Instr. and Meth., **220**, 118, 1984.
- [Lapiano-Smith *et al.*, 1991] D. A. LAPIANO-SMITH, E. A. EKLUND, F. J. HIMPSEL, L. J. TERMINELLO. *Epitaxy of LiF on Ge(100)*. Appl. Phys. Lett., **59**, 2174, 1991.
- [Lapujoulade *et al.*, 1983] J. LAPUJOLADE, J. PERREAU, A. KARA. *The thermal attenuation of elastic scattering of helium from copper single crystal surfaces*. Surf. Sci., **129**, 59, 1983.
- [Lederer *et al.*, 2003] S. LEDERER, A. MERTENS, H. WINTER, F. AUMAYR, HP. WINTER, V. STAEMMLER. *Electronic processes near kinematic threshold for grazing scattering of fast hydrogen atoms from a LiF(001) surface*. Nucl. Instr. Meth. B, **203**, 23, 2003.
- [Lemell *et al.*, 1999] C. LEMELL, J. STÖCKL, HP. WINTER, F. AUMAYR. *A versatile electron detector for studies on ion-surface scattering*. Rev. Sci. Instrum., **70**, 1653, 1999.
- [Levi et Suhl, 1979] A. C. LEVI, H. SUHL. *Quantum theory of atom-surface scattering : Debye-Waller factor*. Surf. Sci., **88**, 221, 1979.
- [Los et Geerlings, 1990] J. LOS, J. J. C. GEERLINGS. *Charge exchange in atom-surface collisions*. Phys. Rep., **190**, 133, 1990.
- [Maazouz *et al.*, 1996] M. MAAZOUZ, L. GUILLEMOT, S. LACOMBE, V. A. ESAULOV. *Electron Capture Processes on Oxidized Surfaces : H<sup>-</sup> Formation on Mg/O<sub>2</sub> and Al/O<sub>2</sub>*. Phys. Rev. Lett., **77**, 4265, 1996.
- [Marsico *et al.*, 1997] Vittorio MARSICO, Martial BLANC, Klaus KUHNKE, Klaus KERN. *Discrete Row Growth at Vicinal Surfaces*. Phys. Rev. Lett., **78**, 94, 1997.
- [Masel *et al.*, 1975] Richard I. MASEL, Robert P. MERRILL, William H. MILLER. *Quantum scattering from a sinusoidal hard wall : Atomic diffraction from solid surfaces*. Phys. Rev. B, **12**, 5545, 1975.
- [Massey, 1976] Harrie MASSEY. *Negative Ions* (Cambridge University Press, 1976), troisième édition.
- [Massey *et al.*, 1971] H. S. W. MASSEY, E. H. S. BURHOP, H. B. GILBODY. *Electronic and Ionic Impact phenomena*, tome III (Oxford University Press, 1971), seconde édition.

- [Meguro *et al.*, 2001] T. MEGURO, A. HIDA, M. SUZUKI, Y. KOGUCHI, H. TAKAI, Y. YAMAMOTO, K. MAEDA, Y. AOYAGI. *Creation of nanodiamonds by single impacts of highly charged ions upon graphite*. Appl. Phys. Lett., **79**, 3866, 2001.
- [Mertens *et al.*, 1997] A. MERTENS, C. AUTH, H. WINTER, A. G. BORISOV. *Scattering of alkali atoms and ions from alkali-halide surfaces : No evidence found for electronic surface states within the band gap of the insulator*. Phys. Rev. A, **55**, R846, 1997.
- [Mertens *et al.*, 2002] A. MERTENS, S. LEDERER, K. MAASS, H. WINTER, J. STÖCKL, HP. WINTER, F. AUMAYR. *Excitation vs electron emission near the kinetic thresholds for grazing impact of hydrogen atoms on LiF(001)*. Phys. Rev. B, **65**, 132410, 2002.
- [Meyer *et al.*, 1997] F.W. MEYER, Q. YAN, P. Zeijlmans van EMMICHOVEN, I.G. HUGHES, G. SPIERINGS. *On the neutralization of singly and multicharged projectiles during grazing interactions with LiF(100)*. Nucl. Instr. Meth. B, **125**, 138, 1997.
- [Müller *et al.*, 1986] A. MÜLLER, N. DJURIĆ, G. H. DUNN, D. S. BELIĆ. *Absolute detection efficiencies of microchannel plates for 0.1-2.3 keV electrons and 2.1-4.4 keV Mg<sup>+</sup> ions*. Rev. Sci. Instrum., **57**, 349, 1986.
- [Momeni, 2003] Anouchah MOMENI. *Étude expérimentale des processus multi-électroniques lors de collisions d'ions en incidence rasante sur une surface de LiF(001)*. Thèse de doctorat, université Paris 6, 2003.
- [Morishita *et al.*, 1998] Toru MORISHITA, C. D. LIN, C. G. BAO. *Non existence of Resonances in H<sup>2-</sup>*. Phys. Rev. Lett., **80**, 464, 1998.
- [Morosov *et al.*, 1996] V. A. MOROSOV, A. KALININ, Z. SZILAGYI, M. BARAT, P. RONCIN. *2 $\pi$  spectrometer : A new apparatus for the investigation of ion surface interaction*. Rev. Sci. Instrum., **57**, 2163, 1996.
- [Noguera, 1995] Claudine NOGUERA. *Physique et chimie des surfaces d'oxydes* (Eyrolles, 1995).
- [Ochs *et al.*, 1997] D. OCHS, M. BRAUSE, P. STRACKE, S. KRISCHOK, F. WIEGERSHAUS, W. MAUS-FRIEDRICHS, V. KEMPTER, V. E. PUCHIN, A. L. SHLUGER. *The surface electronic structure of stoichiometric and defective LiF surfaces studied with MIES and UPS in combination with ab-initio calculations*. Surf. Sci., **383**, 162, 1997.
- [Odom et Anbar, 1980] R. W. ODOM, M. ANBAR. *Comment on "Existence of H<sup>2-</sup>, a relatively long-lived doubly charged negative atomic hydrogen ion"*. J. Chem. Phys., **73**, 4709, 1980.
- [Østgaard Olsen *et al.*, 1979] J. ØSTGAARD OLSEN, T. ANDERSEN, M. BARAT, Ch. COURBIN-GAUSSORGUES, V. SIDIS, J. POMMIER, J. AGUSTI, N. ANDERSEN, A. RUSSEK. *Excitation and charge transfer in low-energy Na<sup>+</sup>-Ne collisions*. Phys. Rev. A, **19**, 1457, 1979.
- [Parks *et al.*, 1998] D. C. PARKS, M. P. STÖCKLI, E. W. BELL, L. P. RATLIFF, R. W. SCHMIEDER, F. G. SERPA, J. D. GILLAPSY. *Non-kinetic damage on insulating materials by highly charged ion bombardment*. Nucl. Instr. Meth. B, **134**, 46, 1998.
- [Pashley *et al.*, 2005] D. W. PASHLEY, J. H. NEAVE, B. A. JOYCE. *Long-range disorder effects on the GaAs(001)  $\beta_2(2 \times 4)$  surface*. Surf. Sci., **582**, 189, 2005.

- [Peart *et al.*, 1979a] B. PEART, R. FORREST, K. T. DOLDER. *Measurement of cross section for detachment of electrons from  $C^-$  and  $O^-$  ions by electron impact.* J. Phys. B, **12**, 847, 1979a.
- [Peart *et al.*, 1979b] B. PEART, R. A. FORREST, K. DOLDER. *A search for structure in cross sections for detachment from  $C^-$  and  $O^-$  ions by electron impact.* J. Phys. B, **12**, 2735, 1979b.
- [Pedersen *et al.*, 1998] H. B. PEDERSEN, N. DJURIĆ, M. J. JENSEN, D. KELLA, C. P. SAFVAN, L. VEJBY-CHRISTENSEN, L. H. ANDERSEN. *Doubly Charged Negative Ions of  $B_2$  and  $C_2$ .* Phys. Rev. Lett., **81**, 5302, 1998.
- [Pedersen *et al.*, 1999] H. B. PEDERSEN, N. DJURIĆ, M. J. JENSEN, D. KELLA, C. P. SAFVAN, H. T. SCHMIDT, L. VEJBY-CHRISTENSEN, L. H. ANDERSEN. *Electron collisions with diatomic anions.* Phys. Rev. A, **60**, 2882, 1999.
- [Pedersen *et al.*, 2001] U. V. PEDERSEN, M. HYDE, S. P. MOLLER, T. ANDERSEN. *Life-time measurement of  $He^-$  utilizing an electrostatic ion storage ring.* Phys. Rev. A, **64**, 012503, 2001.
- [Peko et Stephen, 2000] B. L. PEKO, T. M. STEPHEN. *Absolute detection efficiencies of low energy  $H$ ,  $H^-$ ,  $H^+$ ,  $H_2^-$  and  $H_3^-$  incident on a multichannel plate detector.* Nucl. Instr. Meth. B, **171**, 597, 2000.
- [Peters *et al.*, 1997] A. PETERS, K. Y. CHUNG, B. YOUNG, J. HENSLEY, S. CHU. *Precision atom interferometry.* Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, **355**, 2223, 1997.
- [Pfundzelter *et al.*, 2003] R. PFANDZELTER, T. BERNHARD, H. WINTER. *Ion Beam Triangulation of Ultrathin Mn and CoMn Films Grown on Cu(001).* Phys. Rev. Lett., **90**, 036102, 2003.
- [Poole *et al.*, 1973a] R. T. POOLE, J. G. JENKIN, R. C. G. LECKEY, J. LIESEGANG. *A photoelectron study of the alkali chlorides.* Chem. Phys. Lett., **22**, 101, 1973a.
- [Poole *et al.*, 1973b] R. T. POOLE, J. LIESEGANG, R. C. G. LECKEY, J. G. JENKIN. *A photoelectron study of the alkali fluorides.* Chem. Phys. Lett., **23**, 194, 1973b.
- [Poole *et al.*, 1975] R. T. POOLE, J. G. JENKIN, J. LIESEGANG, R. C. G. LECKEY. *Electronic band structure of the alkali halides. I. Experimental parameters.* Phys. Rev. B, **11**, 5179, 1975.
- [Rabalais, 2003] J. Wayne RABALAIS. *Principles and Applications of Ion Scattering Spectroscopy* (Wiley-Interscience, 2003).
- [Richard-Viard *et al.*, 2000] M. RICHARD-VIARD, C. BÉNAZETH, P. BENOIT-CATTIN, P. CAFARELLI, S. ABIDI, J.P. ZIESEL. *Scattering of 4 keV  $Ne^+$ ,  $Na^+$  and  $F^+$  ions from a NaCl(100) surface under a small angle of incidence. Angular distributions and charge fractions.* Nucl. Instr. Meth. B, **164-165**, 575, 2000.
- [Richard-Viard *et al.*, 2001] M. RICHARD-VIARD, S. ABIDI, C. BÉNAZETH, P. BENOIT-CATTIN, P. CAFARELLI. *Azimuthal dependance of charge exchange in grazing scattering of 4 keV ions on a NaCl(100) surface : Role of the trajectory.* Nucl. Instr. Meth. B, **184**, 490, 2001.

- [Robicheaux *et al.*, 1994] F. ROBICHEAUX, Robert P. WOOD, Chris H. GREEN. *Simplest doubly charged negative ion : Nonexistence of  $H^{2-}$  resonances*. Phys. Rev. A, **49**, 1866, 1994.
- [Roncin *et al.*, 1999] P. RONCIN, J. VILLETTE, J. P. ATANAS, H. KHEMLICHE. *Energy Loss of Low Energy Protons on LiF(100) : Surface Excitation and  $H^-$  Mediated Electron Emission*. Phys. Rev. Lett., **83**, 864, 1999.
- [Roncin *et al.*, 2002] P. RONCIN, A. G. BORISOV, H. KHEMLICHE, A. MOMENI, A. MERTENS, H. WINTER. *Evidence for  $F^-$  Formation by Simultaneous Double-Electron Capture during Scattering of  $F^+$  from a LiF(001) Surface*. Phys. Rev. Lett., **89**, 043201, 2002.
- [Rousseau *et al.*, 2005] P. ROUSSEAU, M. GUGIU, H. KHEMLICHE, P. RONCIN. *Neutralization of noble gas ions on ionic insulators : Auger neutralization or double-electron capture*. Nucl. Instr. Meth. B, **230**, 361, 2005.
- [Roy *et al.*, 1985] G. ROY, G. SINGH, T. E. GALLON. *The electron energy loss spectra of some alkali halides in the band gap region*. Surf. Sci., **152**, 1042, 1985.
- [Safron *et al.*, 1990] S. A. SAFRON, W. P. BRUG, G. CHERN, J. DUAN, J. G. SKOFRONICK, J. R. MANSON. *Surface dynamics of NaCl(001) by inelastic He atom scattering*. J. Vac. Sci. Technol. A, **8**, 2627, 1990.
- [Scheller *et al.*, 1995] Markus K. SCHELLER, Robert N. COMPTON, Lorenz S. CEDERBAUM. *Gas-Phase Multiply Charged Anions*. Science, **270(5239)**, 1160, 1995.
- [Schüller *et al.*, 2004] A. SCHÜLLER, G. ADAMOV, S. WETHEKAM, K. MAASS, A. MERTENS, H. WINTER. *Dynamic dependence of interaction potentials for keV atoms at metal surfaces*. Phys. Rev. A, **69**, 050901(R), 2004.
- [Schnitzer et Anbar, 1976a] Rafael SCHNITZER, Michael ANBAR. *Existence of  $H^{2-}$ , a relatively long-lived doubly charged negative atomic hydrogen ion*. J. Chem. Phys., **64**, 2466, 1976a.
- [Schnitzer et Anbar, 1976b] R. SCHNITZER, M. ANBAR. *Existence of  $H^{2-}$  : Additional experimental evidence*. J. Chem. Phys., **65**, 4332, 1976b.
- [Scoles *et al.*, 1992] Giacinto SCOLES, Derek LAINÉ, Ugo VALBUSA, rédacteurs. *Atomic and Molecular Beam Methods*, tome 2 (Oxford University Press, 1992).
- [Sergeev et Kais, 2001] Alexei V. SERGEEV, Sabre KAIS. *Resonances States of Atomic Anions*. Int. J. Quant. Chem., **82**, 255, 2001.
- [Shibata *et al.*, 1990] M. SHIBATA, Y. KURAMATO, T. WATANABE. *Exact treatment of three-body bound states in one dimensional model of ionic crystals*. Phys. Rev. B, **42**, 2432, 1990.
- [Sommerfeld, 2000] Thomas SOMMERFELD. *Resonance States of Atomic Di-anions*. Phys. Rev. Lett., **85**, 956, 2000.
- [Sommerfeld *et al.*, 1996] T. SOMMERFELD, U.V. RISS, H.-D. MEYER, L.S. CEDERBAUM. *Evidence for a Resonance State of  $H^{2-}$* . Phys. Rev. Lett., **77**, 470, 1996.

## Bibliographie

- [Souda *et al.*, 1988] R. SOUDA, T. AIZAWA, C. OSHIMA, Y. ISHIZAWA. *Band Effect on Inelastic Scattering of Low-Energy He<sup>+</sup> from Ionic Crystals*. Phys. Rev. Lett., **61**, 2705, 1988.
- [Souda *et al.*, 1995] R. SOUDA, K. YAMAMOTO, W. HAYAMI, T. AIZAWA, Y. ISHIZAWA. *Neutralization and negative-ion formation by impact of low-energy H<sup>+</sup> on ionic compound surface*. Surf. Sci., **324**, L349, 1995.
- [Stephen et Peko, 2000] T. M. STEPHEN, B. L. PEKO. *Absolute calibration of a multi-channel plate detector for low energy O, O<sup>-</sup>, and O<sup>+</sup>*. Rev. Sci. Instrum., **71**, 1355, 2000.
- [Stern, 1929] O. STERN. *Beugung von Molekularstrahlen am Gitter einer Krystallspaltfläche*. Naturwissenschaften, **17**, 391, 1929.
- [Stracke *et al.*, 1997] P. STRACKE, F. WIEGERSHAUS, St. KRISCHOK, H. MILLER, V. KEMPTER. *Electron emission from temporary negative N<sup>-</sup> (\*<sup>1</sup>D) ions formed in slow collisions of N<sup>+</sup> with insulator surfaces (LiF; CsI)*. Nucl. Instr. Meth. B, **125**, 63, 1997.
- [Van Hove *et al.*, 1983] J. M. VAN HOVE, C. S. LENT, P. R. PUKITE, P. I. COHEN. *Damped oscillations in reflection high energy electron diffraction during GaAs MBE*. J. Vac. Sci. Technol. B, **1**, 741, 1983.
- [Vana *et al.*, 1995] M. VANA, F. AUMAYR, P. VARGA, HP. WINTER. *Electron Emission from Polycrystalline Lithium Fluoride Induced by Slow Multicharged Ions*. Europhys. Lett., **29**, 55, 1995.
- [Vejby-Christensen *et al.*, 1996] L. VEJBY-CHRISTENSEN, D. KELLA, D. MATHUR, H. D. PEDERSEN, H. T. SCHMIDT, L. H. ANDERSEN. *Electron-impact detachment from negative ions*. Phys. Rev. A, **53**, 2371, 1996.
- [Vestal, 1976] Martin L. VESTAL. *Comment on "Existence of H<sup>2-</sup>, a relatively long-lived doubly charged negative atomic hydrogen ion"*. J. Chem. Phys., **65**, 4331, 1976.
- [Villette, 2000] Jérôme VILLETTE. *Étude expérimentale de l'interaction rasante d'atomes et d'ions sur des surfaces isolantes*. Thèse de doctorat, université Paris Sud, 2000.
- [Villette *et al.*, 1999] J. VILLETTE, J. P. ATANAS, M. BARAT, P. RONCIN. *Molecular Ion Desorption Induced by HCl at Grazing Incidence*. Physica Scripta, **T80**, 243, 1999.
- [Villette *et al.*, 2000] J. VILLETTE, M. BARAT, P. RONCIN. *Calibration of a multiple microchannel plate detectors system by  $\alpha$ -induced secondary electrons*. Rev. Sci. Instrum., **71**, 2367, 2000.
- [Vogt et Weiss, 2000] J. VOGT, H. WEISS. *The structure of NaCl(001) and KCl(001) single crystal surface : a tensor low energy electron diffraction analysis*. Surf. Sci., **491**, 155, 2000.
- [Walton *et al.*, 1970] D. S. WALTON, B. PEART, K. DOLDER. *Structure observed during detailed measurements of detachment from H<sup>-</sup> by electron impact*. J. Phys. B, **3**, L148, 1970.

- [Walton *et al.*, 1971] D. S. WALTON, B. PEART, K. DOLDER. *A measurement of cross sections for detachment from H<sup>+</sup> by a method employing inclined ion and electron beams.* J. Phys. B, **4**, 1343, 1971.
- [Wang *et al.*, 1993] Y. WANG, M. SHI, J. W. RABALAIS. *Structure of the Si{100} surface in the clean (2 × 1), (2 × 1)-H monohydride, (1 × 1)-H dihydride, and c(4 × 4)-H phases.* Phys. Rev. B, **48**, 1678, 1993.
- [Welton *et al.*, 1991] R. F. WELTON, T. F. MORAN, E. W. THOMAS. *Metastable state abundances in multiply charged ion beams.* J. Phys. B, **24**, 3815, 1991.
- [Wertheim *et al.*, 1995] G. K. WERTHEIM, J. E. ROWE, D. N. E. BUCHANAN, P. H. CITRIN. *Valence-band structure of alkali halides determined from photoemission data.* Phys. Rev. B, **51**, 13675, 1995.
- [Wethekam et Winter, 2005] S. WETHEKAM, H. WINTER. *Energy shift of He groundstate close to an aluminum surface.* Surf. Sci., **596**, L319, 2005.
- [Wethekam *et al.*, 2003] S. WETHEKAM, A. MERTENS, H. WINTER. *Survival of He<sup>+</sup> Ions during Grazing Scattering from a Ag(111) Surface.* Phys. Rev. Lett., **90**, 037602, 2003.
- [Winecki *et al.*, 1997] S. WINECKI, M. P. STÖCKLI, C. L. COCKE. *Energy loss of highly charged argon ions at grazing incidence on a graphite surface.* Phys. Rev. A, **55**, 4310, 1997.
- [Winter, 2000] H. WINTER. *Scattering of atoms and ions from insulator surfaces.* Prog. Surf. Sci., **63**, 177, 2000.
- [Winter, 2002] H. WINTER. *Collisions of atoms and ions with surfaces under grazing incidence.* Phys. Rep., **367**, 387, 2002.
- [Winter et Schüller, 2005] H. WINTER, A. SCHÜLLER. *Rainbow scattering under axial surface channeling.* Nucl. Instr. Meth. B, **232**, 165, 2005.
- [Winter *et al.*, 1996a] H. WINTER, C. AUTH, A. G. BORISOV. *Formation of negative ions in grazing scattering from a LiF(100) surface.* Nucl. Instr. Meth. B, **115**, 133, 1996a.
- [Winter *et al.*, 1996b] H. WINTER, A. MERTENS, C. AUTH, A. G. BORISOV. *Complete negative-ion conversion of halogen atoms and positive ions in surface scattering from KI(100).* Phys. Rev. A, **54**, 2486, 1996b.
- [Winter *et al.*, 2002] H. WINTER, S. LEDERER, K. MAASS, A. MERTENS, F. AUMAYR, HP. WINTER. *Statistics of electron and exciton production for grazing impact of keV hydrogen atoms on a LiF(001) surface.* J. Phys. B, **35**, 3315, 2002.
- [Winter *et al.*, 2003] H. WINTER, A. MERTENS, S. LEDERER, C. AUTH, F. AUMAYR, HP. WINTER. *Electronic processes during impact of fast hydrogen atoms on a LiF(001) surface.* Nucl. Instr. Meth. B, **212**, 45, 2003.
- [Woodruff et Delchar, 1986] D. P. WOODRUFF, T. A. DELCHAR. *Modern techniques of surface science* (Cambridge University Press, 1986).
- [Wurz *et al.*, 1997] P. WURZ, R. SCHLETTI, M. R. AELLIG. *Hydrogen and oxygen negative ion production by surface ionization using diamond surfaces.* Surf. Sci., **373**, 56, 1997.

## Bibliographie

- [Zabel, 1932] R. M. ZABEL. *The Reflection of Atomic Beams from Sodium Chloride Crystals*. Phys. Rev., **42**, 218, 1932.
- [Zhao *et al.*, 2005] L. B. ZHAO, P. C. STANCIL, H. P. LIEBERMANN, P. FUNKE, R. J. BUENKER. *Charge transfer between  $O^+$  ions and helium*. Phys. Rev. A, **71**, 060701(R), 2005.
- [Zielasek *et al.*, 2000] V. ZIELASEK, T. HILDEBRANDT, M. HENZLER. *Surface color centers on epitaxial NaCl films*. Phys. Rev. B, **62**, 2912, 2000.