



HAL
open science

Etude expérimentale des processus multi-électroniques lors de collisions d'ions en incidence rasante sur une surface de LiF(001)

Anouchah Momeni

► **To cite this version:**

Anouchah Momeni. Etude expérimentale des processus multi-électroniques lors de collisions d'ions en incidence rasante sur une surface de LiF(001). Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2003. Français. NNT : . tel-00261608

HAL Id: tel-00261608

<https://theses.hal.science/tel-00261608>

Submitted on 7 Mar 2008

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

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

THESE DE DOCTORAT DE L' UNIVERSITÉ PARIS 6

Spécialité

Physique et technologie des grands instruments

Présentée par

M. Anouchah MOMENI

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de L' UNIVERSITÉ PARIS 6

Sujet de la thèse:

Etude expérimentale des processus multi-électroniques lors de collisions d'ions en incidence rasante sur une surface de LiF(001)

Soutenue le 6 janvier 2003

Devant le jury composé de:

M Bernd Huber	Rapporteur
M André Le Nadan	Rapporteur
M Philippe Roncin.....	Directeur de thèse
M Jean-Pierre Rozet	Président du jury

à Akram et Bagher

Remerciements

Avant tout je tiens à rendre hommage à Jean-Pierre Briand qui pendant ma maîtrise à l'université Pierre et Marie Curie avait rendu les cours sur les interactions atomiques et moléculaires passionnants, suscitant ainsi ma vocation en tout cas pour les quatre années qui suivirent cette maîtrise. Dans la même année, Claude Allègre ce “pourfendeur” des idées reçues, en abandonnant le projet Soleil, suggérant ainsi la fin des grands instruments en France, aurait pu nuire à l'avenir du DEA Physique et Technologie des Grands Instruments. Cela était sans compter sur la richesse et la diversité du DEA.

Je souhaite maintenant remercier celui sans lequel cette “aventure” n'aurait été possible. Philippe Roncin en acceptant de m'intégrer à son équipe m'a permis d'effectuer cette thèse. Pendant ces trois années où je l'ai côtoyé j'ai pu apprendre vraiment ce que signifient rigueur et honnêteté scientifiques. Ses connaissances représentent pour moi un puits sans fond dans lequel j'ai trouvé les réponses à la plupart de mes interrogations quotidiennes. Le dynamisme et l'exigence qui le caractérisent sont autant d'atouts qui ont fait de cette thèse, ce qu'elle est.

Le travail effectué pendant cette thèse n'aurait certainement pas atteint la même qualité sans la présence de Hocine Khemliche, membre permanent de l'équipe “ion multichargé”. Je tiens ici à le remercier pour sa grande patience avec moi et pour ses explications très pédagogiques. Son implication tout le long de la thèse et en particulier pendant les phases de rédaction et de correction a grandement été bénéfique.

La troisième personne qui a énormément contribué aux résultats présents dans cette thèse est Andreï Borisov. Ces explications toujours claires et ses interprétations théoriques justes et remarquables y ont apporté une autre dimension. Les résultats expérimentaux ont pu souvent trouver une explication théorique satisfaisante.

Je tiens à témoigner toute ma sympathie et amitié à Jérôme Villette avec qui j'ai partagé pendant la première année de ma thèse le même “bureau”.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance à M. Bernd Huber et M. André LeNadan pour avoir accepté d'être rapporteurs scientifiques de cette thèse. Je remercie aussi M. Jean-Pierre Rozet d'avoir accepté d'être le président du jury.

Je tiens tout particulièrement à remercier mes camarades de l'atelier de l'électronique et de l'atelier de mécanique qui par leur enthousiasme et leur efficacité au service des travaux expérimentaux font du laboratoire un lieu très agréable.

Enfin, je tiens à remercier tous les autres membres du laboratoire, les personnels technique et administratif, les chercheurs et les enseignant-chercheurs qui par leur présence et leur bonne humeur font de ce laboratoire un lieu unique dans le cadre de la recherche scientifique.

Je tiens à remercier en dernier Lalie pour sa patience et son indulgence envers moi pendant ces trois années, qu'il en soit ainsi pour toujours.

Étude expérimentale des processus multi-électroniques
lors de collisions d'ions en incidence rasante sur une
surface de LiF(001)

Anouchah Momeni

10 janvier 2003

Table des matières

1	Dispositif expérimental	9
1.1	Principe de la mesure, pertes d'énergie et détection en multicoïncidence	9
1.2	La géométrie de collision	10
1.3	La source d'ions ECR	12
1.4	Extraction et transport du faisceau	13
1.5	Système de découpage et production de neutres	14
1.6	Chambre d'interaction	15
1.7	Les Détecteurs	15
1.7.1	Galettes microcanaux (Microchannel plates :MCP)	15
1.7.2	Détecteur sensible en position (DSP)	17
1.7.3	Détecteur 2Π	18
1.8	Électronique, acquisition et traitement des données	20
1.8.1	Électronique d'acquisition	20
1.8.2	Ordinateur et logiciel d'acquisition	20
1.9	Préparation et transfert des échantillons	21
2	Processus quasi-élastiques, trajectoires et pertes d'énergie	25
2.1	Diffusion de projectiles neutres	26
2.1.1	Effet de l'orientation cristallographique de la surface.	26
2.1.2	L'agitation thermique	27
2.1.3	Les potentiels inter-atomiques	28
2.1.4	Effet des marches à la surface	31
2.1.5	Perte d'énergie par collisions binaires	32
2.2	Diffusions de projectiles chargés	35
2.2.1	Réponse d'une surface isolante ionique face à un ion	35
2.2.2	Excitation des phonons optiques	38
3	Processus mono-électronique sur un isolant :	43
3.1	Neutralisation et Ionisation résonnante	43
3.2	Formation des ions négatifs	45
3.3	Émission électronique	51

3.4	Excitons de surface	52
4	Processus bi-électronique du type Auger	57
4.1	L'effet Auger	57
4.2	Neutralisation Auger sur une surface isolante	64
4.3	Neutralisation du Ne^+ : formation du trion	65
4.3.1	Spectre d'énergie des électrons	71
4.3.2	Interprétation	74
4.4	L'hélium et la neutralisation	78
4.5	Conclusion	79
5	Double capture corrélée	81
5.1	Résultats expérimentaux	81
5.2	Spectre d'énergie des électrons	88
5.3	Étude en fonction du paramètre d'impact	89
5.4	Détails sur le processus de simple capture.	92
5.5	Calcul du défaut d'énergie local pour la formation d'ions F^- sur la surface . . .	93
5.6	Mécanisme responsable des transitions électroniques	97
5.7	Contribution des états métastables du projectile	98
5.8	Mono-électronique contre bi-électronique	99
5.9	Conclusion	100
6	Annexes	103
6.1	Annexe I : Les unités atomiques (ua)	104
6.2	Annexe II : Calibration, efficacité angulaire [14, 63]	105
6.3	Annexe III : Structure cristallographique du LiF	108

Introduction

L'étude des interactions d'atomes ou d'ions avec les surfaces présente un intérêt considérable aussi bien pour la recherche fondamentale que pour la recherche appliquée. Pour les énergies d'interaction les plus basses, ce domaine rejoint celui des réactions chimiques d'atomes ou de molécules au contact d'une surface touchant ainsi le domaine de la catalyse de surface dont le poids économique est considérable. A plus haute énergie, les interactions entre un plasma et une surface sont également très étudiées soit pour modifier ("traiter") la surface soit tout simplement pour confiner le plasma. En retour, les collisions d'électrons et d'ions sur les parois jouent alors un rôle important dans l'équilibre des charges du plasma. Ainsi, depuis longtemps, l'une des propriétés les plus étudiées des surfaces est leur propension à émettre des électrons à la suite de l'impact d'un électron, d'un atome ou d'un ion. Les premières études visaient à optimiser les cathodes utilisées dans les sources à décharge (néon, argon et hélium)[1, 2] ouvrant la voie à des pionniers tels que Hagstrum [3, 4] qui ont su rationaliser nombre d'observations sur les métaux. Dès le début Hagstrum distingue deux régimes d'émission électronique induite par impact d'ions : l'émission potentielle (EP) où l'énergie potentielle du projectile est suffisante pour arracher un électron et, par opposition, l'émission cinétique (EC) où l'énergie cinétique du projectile doit intervenir pour que l'émission ait lieu. Dans ses premières expériences, il associe l'émission potentielle avec les grandes distances d'approche et les distances d'approche plus petites à l'émission cinétique où il suppose même que la pénétration sous la surface favorise l'émission électronique. Il conclut en affirmant que l'émission électronique lors de l'interaction des gaz nobles lents avec des métaux est à classer dans la catégorie des émissions potentielles. L'autre aspect très étudié concerne la pulvérisation des surfaces, dans le cas des cathodes ou très récemment dans le cas des écrans à plasmas.

Sur le plan des études fondamentales, le renouveau récent de la discipline est dû en grande partie à une nouvelle génération d'expériences motivées par la disponibilité d'ions multichargés de basses énergies. Depuis près de vingt ans, de nouvelles techniques ont permis de produire des faisceaux intenses d'ions fortement chargés (source ECR) ou même des sources d'intensité plus modeste d'ions très fortement chargés (source EBIS). Les interactions d'ions multichargés lents avec les surfaces isolantes ont conduit à l'observation d'une émission électronique extraordinairement intense ; l'impact d'un seul ion Th^{72+} sur de l'or donne lieu à l'émission de plus de 500 électrons secondaires. La distinction entre énergie potentielle et énergie cinétique prend un sens nouveau puisque la quantité d'énergie potentielle amenée par un seul ion peut

maintenant s'élever à quelques keV. La figure 1 montre clairement la contribution de l'énergie potentielle en rendant négligeable la contribution possible de l'énergie cinétique.

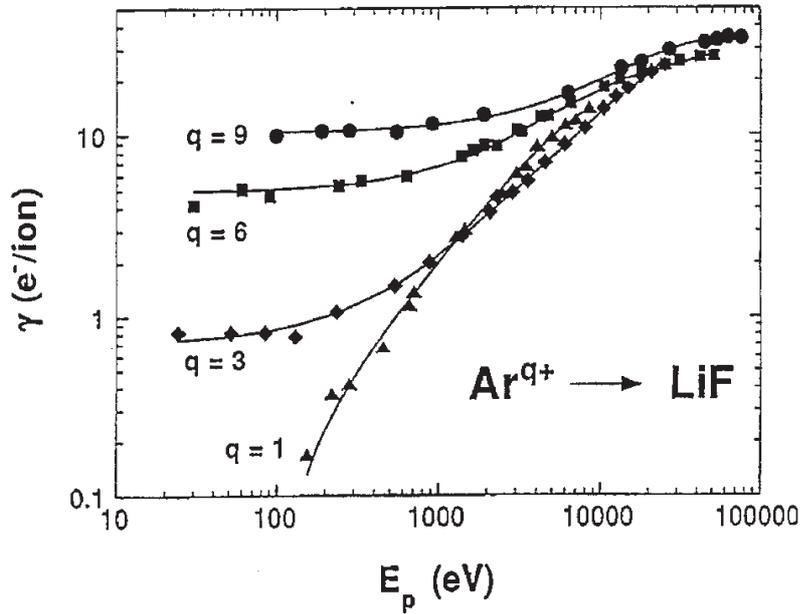


FIG. 1 – Rendement d'émission électronique pour des ions Ar^{q+} ($q = 1, 3, 6, 9$) en fonction de l'énergie d'impact E_p (Vana et al[5])

En outre, une nouvelle “espèce” d'atome a pu être observée : les “atomes creux” [6]. Ils sont formés lorsque l'ion s'approche de la surface et capture un grand nombre d'électrons dans des états de Rydberg (remplissage des couches les plus externes). L'arrachage des électrons de la cible peut être vu comme une ionisation par le champ électrique de l'ion. Par contre, du point de vue de l'ion les électrons se retrouvent liés (sur le projectile) sans avoir trop changé d'énergie de liaison, ils sont capturés dans des états de Rydberg. Pour un métal, la perte même très soudaine d'une telle quantité d'électrons est rapidement compensée par l'arrivée d'autres électrons du solide et aucune modification de la surface n'est observée en dehors de simples déplacements d'atomes provoqués par la pénétration de l'ion dans le solide.

La situation est différente sur les isolants. Le nombre d'électrons émis n'est pas toujours aussi élevé mais il est maintenant établi que cette déplétion rapide d'électrons donne lieu à des modifications irréversibles de la surface telles des nano-bosses ou des nano-cratères. L'intérêt s'est alors rapidement porté vers l'étude des surfaces d'isolants étrangement mal connues. En particulier de nombreux travaux ont montré que les isolants sont susceptibles d'émettre facilement des électrons alors que le travail de sortie est bien plus élevé que pour un métal. Ces résultats étaient alors interprétés comme étant dus à des défauts électroniques ou à des pollutions de la surface propres à ce type d'isolants.

En 95 Vana et collaborateurs [5] ont mesuré très soigneusement les rendements d'émission secondaires d'une surface de LiF bombardée par des ions H^+ et Ar^+ . Ils ont tout d'abord

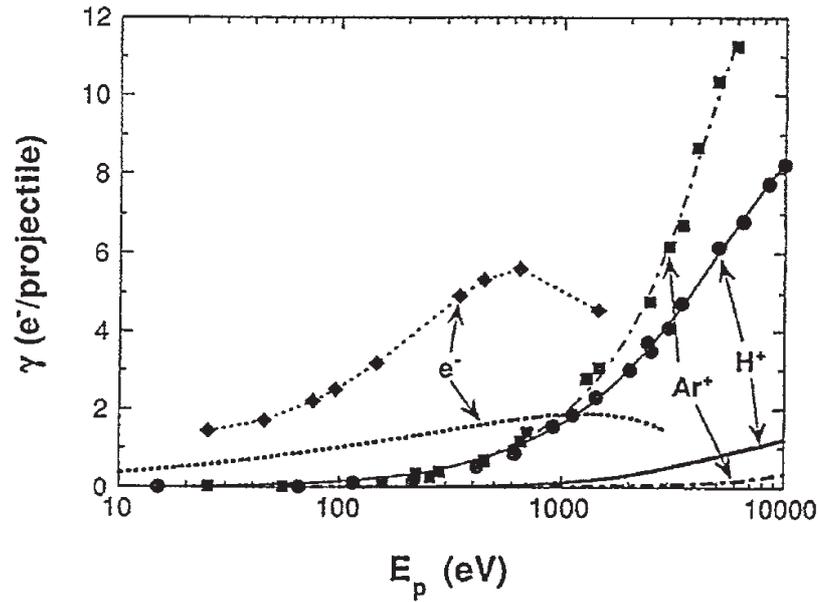


FIG. 2 – Rendement d'émission électronique lors d'impact d'électrons, de protons et de Ar^+ sur de l'or (les traits) et sur LiF (les points reliés par des traits) en fonction de l'énergie d'impact (Vana et al[5]).

démonstré l'existence d'un seuil pour l'émission électronique montrant ainsi que l'énergie cinétique du projectile était à l'origine de l'émission électronique. En comparant à l'émission électronique lors d'impact des mêmes ions sur une surface d'or, ils ont mesuré un taux d'électrons émis beaucoup plus élevé et un seuil plus faible, dans le cas des isolants (figure 2). Les auteurs ont expliqué leur résultat par le fait que le libre parcours moyen des électrons est plus grand dans un isolant que dans un métal, les électrons créés à l'intérieur du solide ont plus de chance de sortir. Nous verrons au chapitre 3 qu'en sélectionnant des trajectoires qui ne pénètrent pas sous la surface, l'émission électronique reste élevée démontrant ainsi qu'il existe des processus d'émission électronique spécifiques aux isolants. Il existe deux stratégies pour bien éliminer toute contribution due à la pénétration des projectiles sous la surface. Celle suivie par Souda et collaborateurs consiste à envoyer perpendiculairement à la surface des projectiles dont l'énergie cinétique est très faible, par exemple des ions H^+ de 100 eV sur du LiCl [7]. Sous certaines conditions, on peut isoler la collision avec un atome particulier de la cible. Cependant les limitations sont nombreuses entre particulier parce que les produits de la réaction sont difficiles à détecter. L'autre stratégie initiée par H. Winter, F. Meyer, W. Heiland consiste à envoyer des projectiles sous incidence rasante. L'énergie totale peut atteindre plusieurs keV tandis que l'énergie perpendiculaire reste inférieure à 10 eV empêchant ainsi toute pénétration sous la surface (cf chapitre 2.1). La diffusion du projectile résulte des collisions successives avec les atomes de la couche superficielle. Comme tous les projectiles sont réfléchis avec une énergie voisine de l'énergie incidente, cette technique permet de détecter facilement

les projectiles diffusés et d'accéder à la perte d'énergie et à l'angle de diffusion qui apportent des informations importantes sur les interactions.

Depuis quelques années, l'équipe "ion multichargé-surface" identifie et caractérise les processus élémentaires d'interaction entre un ion et une surface d'isolant. Les premiers travaux de l'équipe ont porté sur l'étude des interactions d'ions multichargés avec une cible de fluorure de lithium dans le but d'analyser les processus de capture électronique multiple. Au cours de ces études il est apparu que l'équilibre de charge était atteint rapidement puisque, même pour des projectiles O^{8+} , l'essentiel des particules diffusées sont des neutres ou des ions négatifs. De plus la perte d'énergie et l'émission électronique observées pour des projectiles faiblement chargés sont déjà considérables, masquant ainsi les effets plus subtils dus à l'énergie potentielle des projectiles ; à titre d'exemple on peut parler des ions O^{8+} de 32 keV dont la perte d'énergie peut atteindre 3 keV (avec plus de 40 électrons émis). Face à une carence évidente dans la littérature sur les processus impliquant les surfaces d'isolant, l'équipe s'est d'abord penchée sur l'étude des processus élémentaires d'interaction. Dès lors un domaine presque "vierge" s'est ouvert, ce qui nous a permis des progrès rapides non seulement dans l'étude des processus d'échange de charge mais aussi dans l'étude des états excités de la surface.

Cette thèse s'inscrit dans la suite des travaux portant sur les processus fondamentaux décrits ci-dessus. Jérôme Villette (thèse de 1997 à 2000) a étudié les processus quasi-élastiques associés à la diffusion d'un atome par la surface. Il s'est ensuite intéressé à la capture d'un électron et à la formation des ions négatifs avec en point d'orgue l'identification d'un mécanisme très efficace d'émission électronique propre aux isolants ioniques. L'originalité principale des travaux rapportés dans ce manuscrit concerne les processus impliquant plusieurs électrons dans une même collision.

Après une rapide description du dispositif expérimental dans le chapitre 1, les chapitres 2 et 3 présentent les résultats connus et les avancées récentes concernant les processus de diffusion et les processus mono-électroniques. Les résultats sur les processus multi-électroniques sont rassemblés dans les chapitres 4 et 5.

Chapitre 1

Dispositif expérimental

L'étude expérimentale des interactions ion-surface a connu un nouvel essor grâce au développement de dispositifs spécifiques permettant l'analyse en charge et en énergie des particules diffusées en coïncidence avec d'autres particules émises lors de l'interaction avec la surface. Le point commun entre notre dispositif et les dispositifs développés en Europe par H. Winter (Berlin) et F. Aumayr (Vienne) réside dans la mesure de la perte d'énergie du projectile par temps de vol et de son état de charge après la collision en coïncidence avec les électrons émis. L'originalité de notre dispositif réside essentiellement dans la technique de détection des particules secondaires. Notre dispositif utilise un détecteur hémisphérique, permettant une collecte des électrons émis dans les 2π stéradians au-dessus de la surface de l'échantillon, nous obtenons ainsi l'information en énergie et la distribution angulaire des électrons. Ce chapitre détaille l'ensemble du dispositif expérimental depuis la source d'ions jusqu'aux détecteurs en passant par la préparation des échantillons.

1.1 Principe de la mesure, pertes d'énergie et détection en multicoïncidence

La technique de perte d'énergie, dite aussi de spectroscopie de translation, est largement répandue pour l'étude des collisions en phase gazeuse. Connaissant l'énergie du système avant la collision, la mesure de l'énergie des produits donne accès, par simple différence au bilan d'énergie de la réaction. Pour les réactions ayant lieu à grand paramètre d'impact, la cinématique indique que si l'énergie cinétique du projectile est bien plus grande que le défaut d'énergie alors l'excès ou le défaut d'énergie de la réaction est presque entièrement emporté par le projectile. Il n'est alors pas nécessaire de mesurer l'énergie cinétique (dite de recul) de la cible. Comme nous souhaitons appliquer cette technique à tous les produits de la réaction nous devons également analyser les particules neutres d'où le choix de la mesure de l'énergie par une technique de temps de vol plutôt que par une analyse électrostatique. Pour résoudre le problème toujours délicat de la référence d'énergie, nous analysons en permanence une partie

du faisceau qui n'a pas interagi avec la surface. On mesure alors la différence de temps de vol dt et la perte d'énergie s'obtient par simple différenciation :

$$dE = -2\frac{dt}{t_0}E_0$$

où E_0 est l'énergie de la particule incidente et t_0 le temps de vol de la particule de référence que l'on peut calculer ou mesurer par coïncidence. En effet, une autre particularité du dispositif réside dans la possibilité de détection en coïncidence des différents produits de la collision. En s'assurant que diverses particules ont été détectées simultanément, on peut affirmer qu'elles proviennent d'un même évènement : la collision sur la surface. Il sera possible par exemple de différencier une particule neutre diffusée en coïncidence avec deux, un, voire zéro électrons émis de la surface

1.2 La géométrie de collision

Un des aspects fondamentaux des collisions rasantes réside dans la grande différence entre les mouvements du projectile parallèle et normal à la surface. Pour l'énergie cinétique des projectiles on distingue deux composantes : une parallèle et l'autre perpendiculaire à la surface. Pour un angle d'incidence θ_{inc} (défini sur la figure 1.2) et une énergie initiale E_0 du faisceau on définit une énergie parallèle $E_{//} = E_0 \cos^2(\theta_{inc})$ et une énergie perpendiculaire $E_{\perp} = E_0 \sin^2(\theta_{inc})$. On voit dans ce cas qu'il est aisé de faire varier l'énergie d'interaction (E_{\perp}) avec la cible en faisant varier l'angle d'incidence θ_{inc} . Le régime dans lequel on se placera correspond typiquement à des angles $\theta_{inc} \sim 1deg$. Par exemple pour une énergie initiale de 1 keV, l'énergie perpendiculaire ne représente plus que 0.3 eV. Dans ce cas et jusqu'à une dizaine d'eV d'énergie perpendiculaire le projectile ne peut vaincre le mur répulsif que constitue la surface (voir sec. 6.3) et ainsi ne pénètre pas sous la surface. Dans ce cas, ce genre de collisions est à comparer aux collisions dans la gamme des basses énergies hyperthermiques. Un autre aspect fondamental des interactions en incidence rasante est le fait que le projectile passe plus de temps près de la surface et visite ainsi plus de sites de la surface. Dans ce cas la probabilité d'observer un processus n'est plus unique. De ce fait un processus ayant une probabilité faible de se réaliser sur une seule collision aura une plus grande probabilité d'être observé grâce aux multiples collisions. Si l'on considère que P est la probabilité que le processus ait lieu, alors $(1-P)$ est la probabilité que celui-ci n'ait pas lieu. La probabilité totale s'écrit :

$$P_{total} = P + (1-P)P + (1-P)^2P + \dots + (1-P)^{N-1}P$$

se qui s'écrit plus simplement

$$P_{total} = 1 - (1-P)^N$$

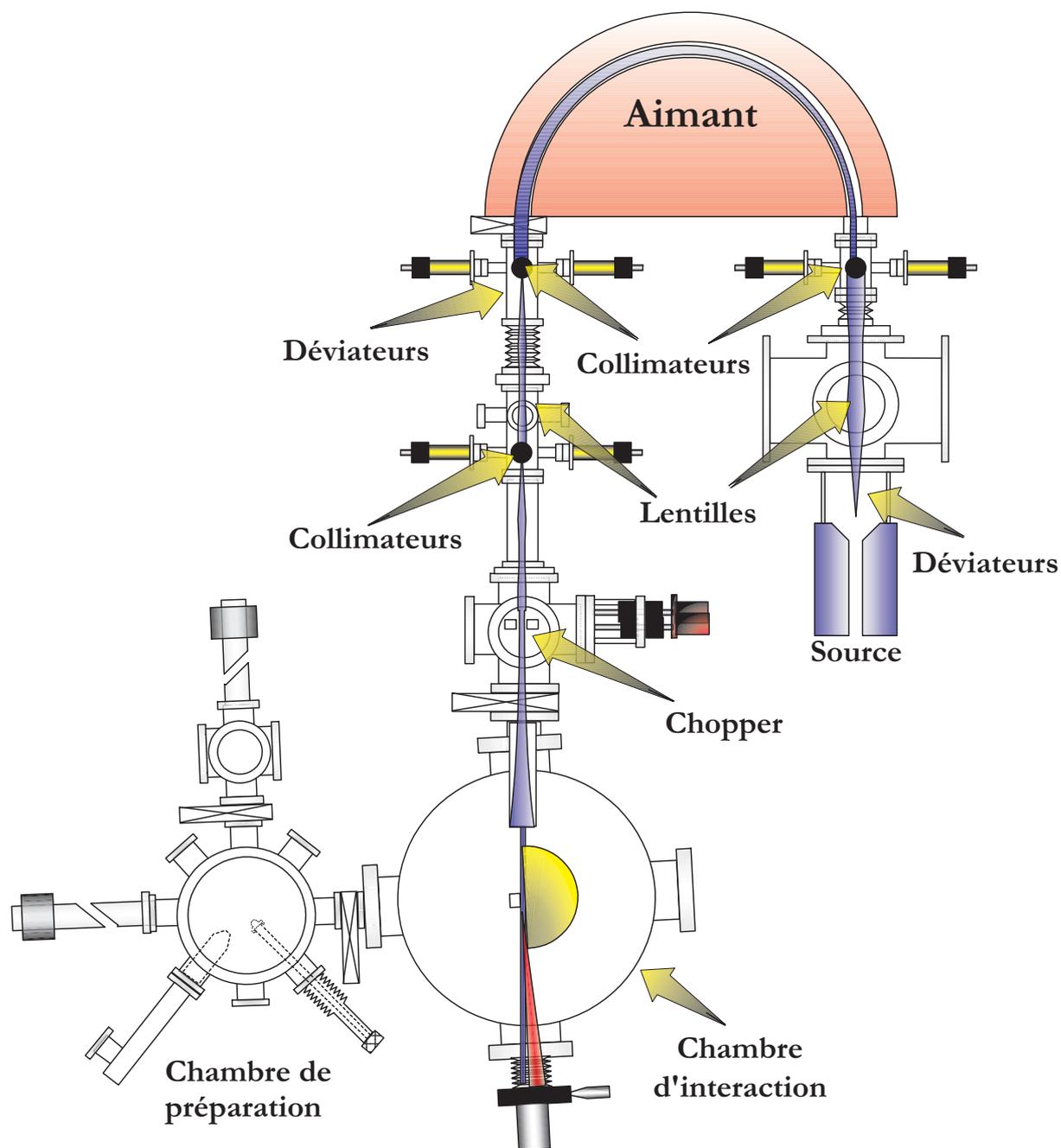


FIG. 1.1 – Schéma de l'ensemble du dispositif expérimental. La ligne de faisceau comprend une source ECR pour la production des ions, des éléments (déviateurs, lentilles et collimateurs) pour la mise en forme, l'analyse et la conduite du faisceau jusqu'à la chambre d'interaction. Le dispositif expérimental comprend aussi une chambre annexe permettant la préparation et l'introduction des échantillons.

où N est le nombre effectif de collisions sur une trajectoire complète. De plus si $P \ll 1$ alors $P_{total} = NP$. On voit que dans ce cas, même si la probabilité P est petite, la probabilité totale peut être élevée si N est grand et dans certains cas étudiés N peut atteindre une dizaine de sites visités. Nous nous sommes jusqu'à présent intéressés seulement à l'angle de diffusion par rapport à la normale à la surface. Il existe une autre orientation de la surface qui peut sensiblement induire des modifications dans les pertes d'énergie et les profils de diffusion. Il s'agit de l'orientation azimutale de la cible. Comme nous travaillons avec des mono-cristaux il faut pouvoir faire tourner la cible autour de sa normale pour observer les diffusions selon différents axes cristallographiques. Au final, nous pouvons donc faire un profil de diffusion aussi bien en fonction de l'angle d'incidence qu'en fonction de l'angle azimutal.

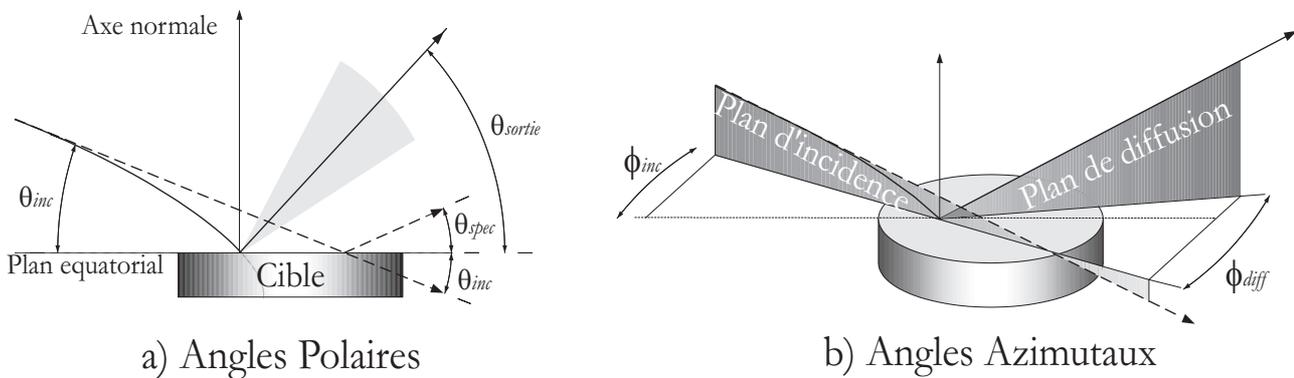


FIG. 1.2 – Géométrie de diffusion, θ_{inc} représente l'angle d'incidence et θ_{diff} l'angle totale de diffusion ($\theta_{sortie} + \theta_{inc}$).

Nous ne nous intéresserons dans cette thèse qu'aux collisions en incidence rasante.

1.3 La source d'ions ECR

La source utilisée pour la production des ions (positif et négatif) est une source ECR (Electron Cyclotron Resonance), du type Nanogan de la société Pantechnik, un modèle qui dérive de la source Minimafios développée à Grenoble par Geller et Jacquot [8, 9].¹ Grâce à ses performances, elle est en général utilisée pour la production d'ions multichargés. Elle utilise un champ hyperfréquence (HF) pour chauffer les électrons qui ionisent par collisions successives les atomes d'un gaz présent dans la source. Les ions formés sont confinés par la configuration magnétique créée par des aimants permanents et peuvent subir plusieurs impacts. Ce champ hyperfréquence de 10 GHz est produit par un générateur Hewlett Packard et amplifié par un tube à ondes progressives Varian de 40 Watts. Pour les travaux présentés dans ce manuscrit (les ions simplement et doublement chargés) nous n'avons en général pas dépassé les 7 Watts de puissance injectée. Les sources ECR ne sont pas réputées avoir une très bonne émittance,

¹www.pantechnik.net

mais ont l'énorme avantage d'une mise en oeuvre facile. Avec un four additionnel, ces sources permettent aussi bien l'utilisation de gaz que de sels (par exemple : NaI).

Cette source a permis à l'équipe d'atteindre des états de charges tels que $7+$ pour l'oxygène avec une intensité de quelques nA à la sortie de la source, pour une puissance initiale de $4 W$.

1.4 Extraction et transport du faisceau

L'extraction et la formation du faisceau se font par l'intermédiaire d'une lentille électrostatique à la sortie de la source. La différence de tension entre la source et la cible qui est à la masse fixe l'énergie du faisceau, il est donc possible dans cette configuration d'obtenir des ions de $10 keV$ par charge (avec nos alimentations actuelles). Par ailleurs, on peut imposer une tension négative à l'aimant et à la ligne de faisceau pour permettre de transporter plus facilement des faisceaux de basse énergie. A la sortie de la source on extrait typiquement une centaine de μA de courant total avant un électro-aimant qui sert de sélecteur en charge, en masse et en énergie. L'aimant à indice de 180 degrés est constitué d'un bobinage disposé en demi disque et d'un entre fer de la même forme. La relation qui relie le champ magnétique à la quantité de mouvement (la masse et la vitesse) est la suivante :

$$B_z \rho = \frac{P}{q}$$

où P est la quantité de mouvement, q la charge de la particule et ρ le rayon de courbure de l'aimant et B_z le champ magnétique axial. Or l'énergie cinétique de la particule est donnée par $E_c = qV_{accél} = \frac{1}{2}mv^2$, où $V_{accél}$ est la différence de potentiel entre la source et la cible, ce qui implique directement la relation suivante :

$$B_z \rho = \sqrt{\frac{2mV_{accél}}{q}} \quad (1.1)$$

qui rend compte de la proportionnalité entre le champ magnétique, le rapport m/q et l'énergie. Connaissant le rayon de courbure de l'aimant il est facile de régler le champ magnétique pour sélectionner la "bonne" *masse* et la "bonne" *charge* avec l'énergie voulue. Il subsiste tout de même quelques problèmes. En effet plusieurs particules présentant le même rapport m/q ont même trajectoire. De plus, le plasma ayant un déficit en électron définit un potentiel supplémentaire non homogène, ce qui introduit un décalage des tensions d'extraction. L'équation 1.1 montre qu'une distribution d'énergie du faisceau initial induit une distribution des rayons de courbure. Afin d'optimiser le pouvoir de résolution en masse, charge et énergie deux blocs de collimation, formés de deux jeux de fentes motorisées, horizontales et verticales, sont placés en sortie et en entrée de l'aimant limitant la divergence des trajectoires sélectionnées.

A la sortie de l'aimant le jeu de fentes horizontales ainsi qu'une cage de Faraday rétractable permettent d'avoir un diagnostic du faisceau. En mesurant l'intensité du faisceau séparément

sur la fente de gauche (CF_g) et sur la fente de droite (CF_d), il a été possible de visualiser la dérive lente du champ magnétique dans le temps. En utilisant comme paramètre de référence la demi somme $X_{ref} = \frac{CF_g}{CF_g+CF_d}$ il a été possible de mettre en place un asservissement de l'aimant qui stabilise le faisceau d'ions². Viennent ensuite une lentille de Einzel, puis une dernière fente horizontale de taille variable avant le système de découpage et la cellule de neutralisation. La ligne de faisceau se termine par un trou de 100 μm de diamètre avant de pénétrer dans la chambre UHV (Ultra High Vacuum) de collision détaillée dans la suite. Pour permettre un meilleur transport du faisceau des paires de déviateurs horizontaux et verticaux ont été placées à la sortie de l'aimant, des lentilles, des fentes et du système de découpage.

1.5 Système de découpage et production de neutres

Pour effectuer des mesures par la technique du temps de vol une référence temporelle est nécessaire. C'est à cette fin qu'un système de découpage a été mis en place. En principe, il suffit de balayer rapidement un faisceau d'ions, par ailleurs bien focalisé, devant un petit orifice. Le temps de passage devant cet orifice définit la résolution temporelle du paquet d'ions.

Le chopper est constitué de deux lames formant une fente qui sélectionne la dimension du faisceau et d'un condensateur formé de deux plaques entre lesquelles on applique une tension alternative à une fréquence typique de 1 – 3 MHz. Cette tension crée un champ qui dévie le faisceau de particules chargées et le fait balayer devant l'orifice d'injection dans la chambre d'interaction, située à une quarantaine de centimètres. La résolution énergétique du faisceau est fixée principalement par le temps de passage du faisceau devant cet orifice de 100 μm de diamètre.

Si $E_{pulsé}$ est le champ régnant entre les plaques du condensateur (de longueur L) et $t_{passage}$ le temps passé par le faisceau dans la région où le champ existe, les équations du mouvement indiquent que la vitesse de balayage en fin de zone vaut $v_b = \frac{q}{m} E_{pulsé} * t_{passage}$. Pour une vitesse initiale $v_0 = \sqrt{\frac{2E_0}{m}}$ donnée en fonction de l'énergie E_0 du faisceau et la masse des projectiles, la vitesse de balayage s'écrit finalement $v_b = \frac{qE_{pulsé}}{\sqrt{2mE_0}}L$. Le temps de passage devant l'orifice de diamètre D est donné par $\Delta t = D/v_b = \frac{\sqrt{2mE_0}}{qE_{pulsé}L}D$. On remarque que la résolution temporelle du faisceau est inversement proportionnelle à la tension appliquée. Cette résolution est d'autant meilleure que le champ est élevé. En rapprochant le plus possible les plaques, on peut créer une forte vitesse de balayage même avec de faibles tensions. A cette fin le déplacement des plaques déviateuses et des fentes a été motorisé. En effet on voit tout l'intérêt d'un système motorisé avec des moteurs pas à pas permettant des déplacements de 20 μm , lorsque l'on connaît les phénomènes parasites liés à la commutation rapide de tensions élevées. Il suffit de rapprocher suffisamment les plaques pour créer des champs élevés avec des tensions faibles (typiquement inférieures à 10 V). Ce système permet d'obtenir typiquement une résolution temporelle de

²Le pilotage de l'aimant s'effectue en tension et les ordres sont envoyés par l'intermédiaire d'un convertisseur numérique analogique (DAC 1220 : Burr Brown).

1 ns pour des faisceaux de H^+ de 1 keV et de 3 ns pour des Ne^+ de 1 keV, ce qui correspond à des faisceaux d'une dispersion énergétique de 1 à quelques eV.

En fait, la notion de paquets n'est pas très juste car avec une fréquence de balayage typique de 10 MHz et un temps de passage devant l'orifice de l'ordre de la nano-seconde, la probabilité de trouver deux ions dans une même bouffée est très faible pour un faisceau qui fait au mieux un millier de coups par seconde.

Pour la production de faisceaux de neutres, une cellule de neutralisation a été placée à la sortie du système de découpage. Ces faisceaux sont obtenus par neutralisation résonnante ou quasi-résonnante sur une cible gazeuse. Même résonnante cette neutralisation induit une divergence angulaire qui détériore la résolution énergétique du faisceau. Avec ces contraintes nous n'avons jamais obtenu de faisceaux de neutres ayant une résolution inférieure à une dizaine d'eV.

1.6 Chambre d'interaction

La chambre d'interaction est une enceinte Ultra-Vide en mu-métal pompée par deux turbos pompes de 1000 l/s et 75 l/s à travers un sublimateur de titane. Après un étuvage, il est possible d'atteindre une pression de quelques 10^{-10} mbar. Lorsqu'on travaille avec des surfaces il est très important de maintenir l'ultra-vide pendant toute la durée de l'expérience (typiquement de 1 heure à une journée). A la température ambiante sous 10^{-6} mbar on calcule un flux de 10^{15} atomes par cm^2 et par s. Il est alors aisé de se rendre compte qu'une surface d'une monocouche de 1 cm^2 contenant 10^{15} atomes est recouverte en quelques secondes si l'on considère que chaque particule incidente adhère à la surface [10].

1.7 Les Détecteurs

1.7.1 Galettes microcanaux (Microchannel plates :MCP)

Une galette microcanaux est en fait un multiplicateur d'électrons. Les MCP sont des matrices de 30 à 50 mm de diamètre et sont constituées de 10^4 à 10^7 tubes capillaires orientés parallèlement les uns aux autres avec une inclinaison allant de 8 à 15 degrés par rapport à la normale à la surface des galettes. Les diamètres typiques de ces tubes sont de 10 à 100 μm . La matière constituante des MCP est du verre traité pour augmenter le taux d'émission d'électrons secondaires. Les deux cotés des MCP sont en général recouverts de matériaux conducteurs pour permettre les contacts électriques. Ces tubes sont en fait des dynodes continues multiplicatrices d'électrons, ils fonctionnent sur le même principe que les photomultiplicateurs. Lorsque la particule incidente frappe l'intérieur d'un canal et est accélérée, elle déclenche l'émission d'électrons secondaires qui vont à leur tour déclencher une douche électronique. En appliquant une différence de potentielle entre la face avant et la face arrière, il est possible de récupérer les

électrons à la sortie des canaux sur un collecteur (anode). Le résultat de cette cascade est une douche d'électrons qui sort de la galette. Les performances d'une galette dépendent du rapport entre le diamètre et la longueur du tube ($l/d=\alpha$). Ce rapport varie de manière générale entre 40 et 100. En théorie il est donc possible de réduire la taille des galettes de manière arbitraire. Il est à noter que le gain d'un tel système peut atteindre 10^4 dans les meilleures conditions. Toujours dans le souci d'optimiser le rendement électronique, une configuration particulière a été adoptée : la superposition de deux galettes en chevron (figure 1.3). Dans le cas de deux galettes, la douche à la sortie de la première galette vient nourrir la deuxième qui permet en régime saturé d'obtenir un gain de 10^6 à 10^7 . Afin d'améliorer le gain et la distribution des

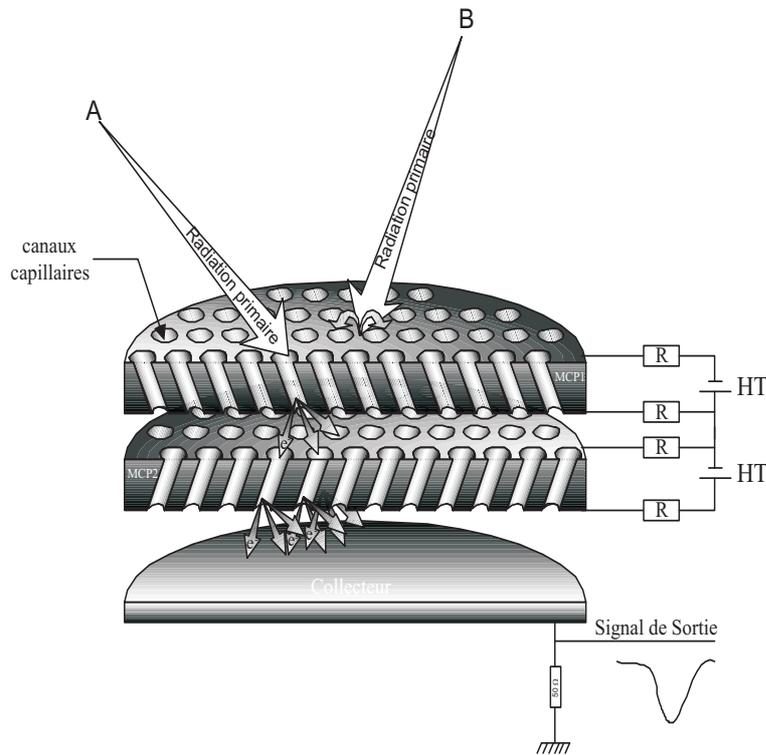


FIG. 1.3 – Configuration Chevron : deux galettes superposées

intensités d'impulsions collectées, on peut appliquer une tension entre les galettes. Les études ont montré, qu'il était ainsi possible d'améliorer la largeur à mi-hauteur de la distribution des impulsions. De plus lorsque les galettes sont utilisées en tant que détecteur sensible en position, l'accélération intergalette permet une meilleure résolution spatiale en évitant une dispersion trop grande de la douche à la sortie de la première galette.

L'efficacité de détection est un des éléments fondamentaux des performances des galettes. Pour des particules qui frappent l'intérieur d'un canal (particule A de la figure 1.3) au moins un électron secondaire est émis, ce qui permet de déclencher la gerbe d'électrons secondaires, mais dans le cas où les particules incidentes frappent une zone qui est entre deux canaux (zone aveugle pour le détecteur : particule B de la figure 1.3) celles-ci sont perdues. On conçoit aisément que l'efficacité maximale de détection soit sensiblement la même que le rapport

surface des orifices sur surface totale des galettes (Open Area Ratio :OAR). Cette efficacité géométrique est généralement limitée entre 60% et 70% pour des raisons d'intégrité mécanique. Quant à l'efficacité relative entre les particules chargées et les neutres, le sujet sera abordé lors du traitement de la formation d'ions F^- . Cette efficacité peut aussi varier en fonction de l'angle d'inclinaison des particules incidentes. Enfin, des études ont montré qu'en appliquant un champ perpendiculaire à la surface des galettes il est possible de ramener vers la surface les électrons émis dans l'espace intercanal et dans ce cas l'efficacité peut atteindre 87%[11] et même 95% dans le cas des ions multichargés. A cause de ce champ, les électrons peuvent se retrouver sensiblement éloignés du point d'impact et dégrader la résolution spatiale, c'est pour cette raison que nous n'appliquerons pas cette méthode dans le cas des applications à l'imagerie.

Le temps mort des galettes est un autre élément dont il faut tenir compte lorsque l'on travaille avec des faisceaux intenses. Le temps de réponse, c'est-à-dire le temps que met un canal pour produire un paquet d'électrons, est de l'ordre de 0.1 ns . Le temps mort d'un canal, le temps pendant lequel un canal "déchargé" ne peut produire un paquet d'électrons, est de l'ordre de quelques $10 \mu\text{s}$. Ce temps mort assez grand ne limite pas notre détection puisque nous travaillons en général avec des faisceaux de l'ordre de 1000 coups par seconde. De plus une distribution spatiale uniforme du faisceau implique que deux particules incidentes ont une faible probabilité de tomber dans le même canal.

1.7.2 Détecteur sensible en position (DSP)

On utilise le même montage en chevron avec des MCP de 50 mm de diamètre pour le détecteur sensible en position, sauf que le collecteur est une anode résistive (de marque Qantar).

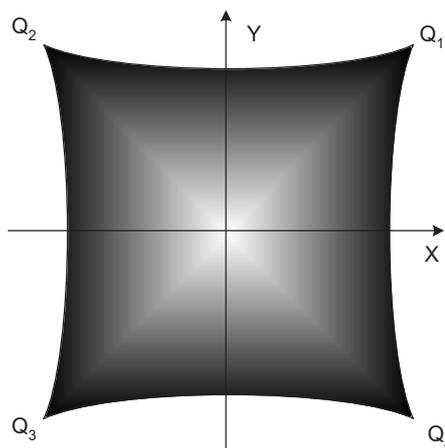


FIG. 1.4 – Anode résistive utilisée pour la détermination de la position.

Lorsqu'une gerbe d'électrons tombe sur l'anode, les charges migrent vers les quatre coins de celle-ci. En recueillant ces charges, il est possible de remonter à la position de l'impact par une méthode de division de charges. Si q_1, q_2, q_3 et q_4 représentent les charges collectées aux quatre

coins, pour avoir la position x et y il suffit de calculer respectivement $(q_3 + q_4)/(q_1 + q_2 + q_3 + q_4)$ et $(q_3 + q_2)/(q_1 + q_2 + q_3 + q_4)$. La résolution typique d'un tel détecteur est a priori de 0.1 mm et permet donc d'obtenir les profils de diffusion bien résolus. Sur la figure 1.5 est représentée

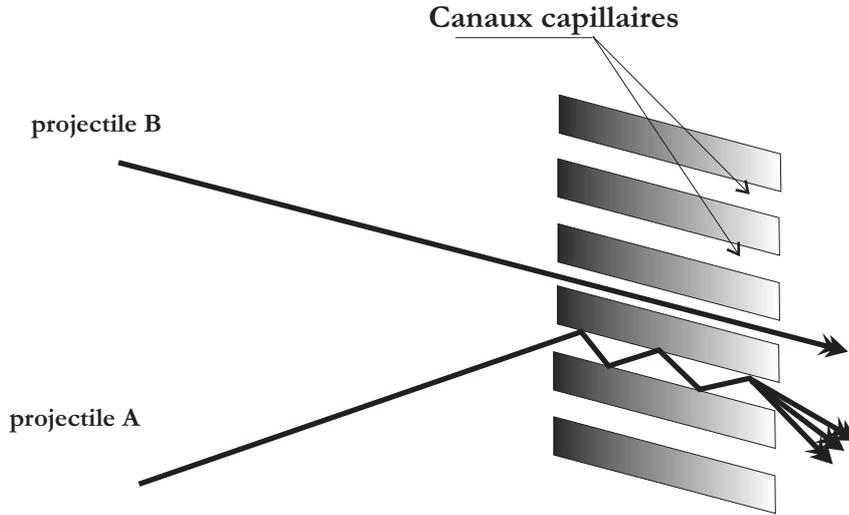


FIG. 1.5 – *Détail d'une coupe transverse de galettes microcanaux.*

une coupe transverse d'une galette microcanaux. On distingue deux cas : les projectiles B qui se présentent sur la surface des MCP avec un angle tel qu'ils passent directement à travers celles-ci sans être détectés et les projectiles A qui touchent les parois internes d'un canal et sont ainsi détectés. Connaissant la direction principale des projectiles que l'on doit détecter et afin d'améliorer l'efficacité de détection, il est important d'orienter les galettes de telle manière que le faisceau diffusé tombe sur les canaux avec un angle important (cas des projectiles A) pour ne pas passer à travers les canaux sans interagir avec ceux-ci.

1.7.3 Détecteur 2II

La particularité de ce dispositif expérimental réside dans le fait que les particules secondaires (électrons et ions désorbés) sont détectées en coïncidence avec les projectiles. Il convient à présent d'aborder une description de ce détecteur 2II. Ce détecteur est constitué de 16 unités de détection qui sont des MCP montées en chevron, avec un collecteur métallique. Il sert à la détection des particules secondaires (électrons, ions désorbés ...) émises lors de l'interaction. Le diamètre de ces galettes est de 32 mm . Ces 16 détecteurs sont placés sur trois rangées de 5 détecteurs, notées MILIEU, HAUT et BAS (figure 1.6) situées à 60 mm de la cible. Un seizième détecteur est placé à 105 mm à la position notée PÔLE [12].

Ce dernier est amovible pour permettre l'étude des interactions d'ions lents en incidence normale. Le multidétecteur a été conçu de manière à collecter le maximum de particules secondaires émises dans 2II stéradians autour de la zone d'interaction. Une grille hémisphérique mise à la masse, est placée devant l'ensemble des détecteurs créant ainsi une zone libre de tout champ électrique autorisant une dérive des électrons vers les galettes où ils sont finalement

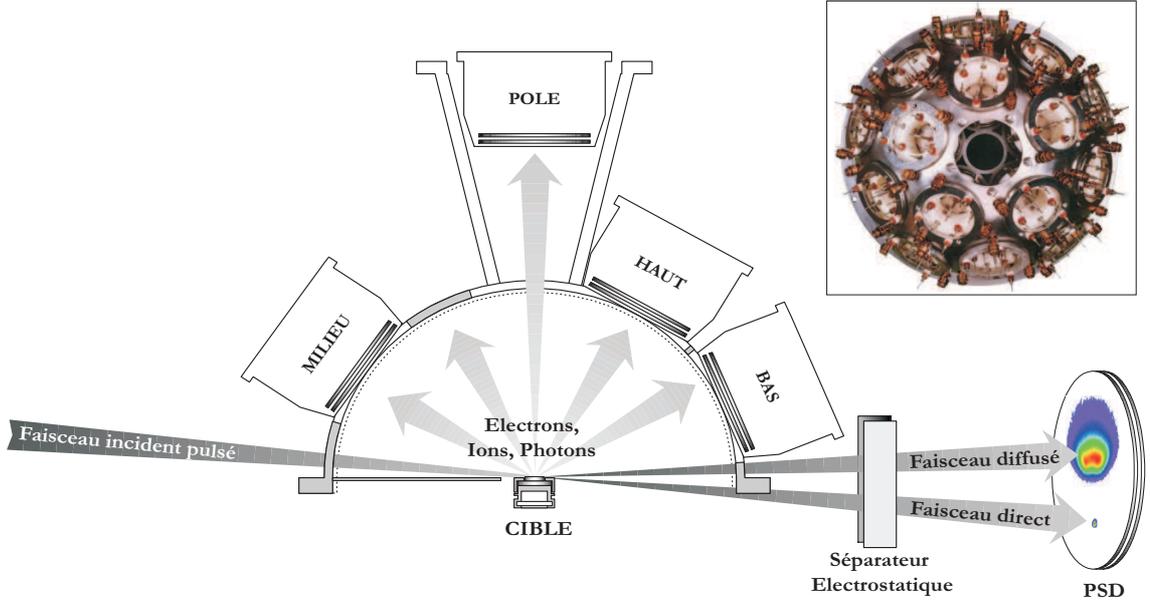


FIG. 1.6 – Géométrie de collision et vue d'ensemble des détecteurs. L'image est une vue de dessus du détecteur $\mathcal{D}II$.

accélérés par une tension de 400V pour une détection plus efficace[13]. Les impulsions correspondant aux impacts des électrons sont converties en signaux logiques (ECL) puis leurs temps d'arrivée sont digitalisés indépendamment et simultanément par un TDC (Time to Digital Converter). La procédure de calibration de l'efficacité du système a fait l'objet d'une étude séparée par J. Villette et est reportée en annexe II [14]. Cette détermination de l'efficacité est cruciale car elle nous permet d'effectuer la transformation "détecté-émis". Nous enregistrons des événements comportant n_d électrons détectés mais nous nous intéressons aux événements corrélés avec un certain nombre n_e d'électrons émis. A titre d'exemple pour un spectre de perte d'énergie d'ions diffusés $I(E)$, nous disposons de n_d spectres $I_{n_d}(E)$ en coïncidence avec 0, 1, ..., n_d électrons détectés. Nous cherchons à reconstituer les spectres $I_{n_e}(E)$ associés à un nombre n_e d'électrons émis. Puisque notre efficacité de détection P est finie (proche de 1/3) seul 1/3 des événements associés à l'émission d'un électron apparaissent en coïncidence avec un électron, les 2/3 restants $(1-P)$ ne sont pas en coïncidence avec un électron détecté et se superposent donc aux événements dérivant de processus qui n'émettent pas d'électrons soit $I_{0d}(E)$. Si au plus un seul électron est émis la transformation est triviale, il suffit de soustraire au spectre en coïncidence avec 0 électron deux fois l'intensité du spectre en coïncidence avec 1 électron détecté soit $I_{0e}(E)=I_{0d}(E)-2.I_{1d}(E)$ et $I_{1e}(E)=3.I_{1d}(E)$. Dans le cas général une procédure calcule la matrice des efficacités M_{eff} (qui est simplement la matrice inverse de la probabilité de détection : $D_{n_d,n_e} = C_{n_d}^{n_e} \cdot P^{n_d} \cdot (1-P)^{n_e-n_d}$). Par conséquent le vecteur des spectres corrélés à l'émission de n_e électrons émis s'écrit $(I_{0e}(E), I_{1e}(E), \dots, I_{n_e}(E) \dots) = M_{eff} (I_{0d}(E), I_{1d}(E) \dots I_{n_d}(E) \dots)$. Si le nombre n_e d'électrons émis devient trop important (situation qui n'apparaît pas dans ce manuscrit), P^{n_e} devient très petite et les matrices D et M_{eff} deviennent singulières, les spectres corrigés ne peuvent pas être reconstitués mais les

valeurs moyennes restent correctes.

1.8 Électronique, acquisition et traitement des données

1.8.1 Électronique d'acquisition

Le rôle de la partie électronique est l'acquisition de toutes les données, tout en conservant les corrélations et les temps d'arrivée des différentes particules émises lors d'un évènement défini par la collision du projectile sur la surface suivie de la détection de nombreuses particules sur le détecteur 2Π. Un évènement est validé par la détection du projectile diffusé sur le DSP. Pour le détecteur 2Π, les 16 impulsions de sortie de chaque unité de détection sont envoyées sur une carte à 16 discriminateurs rapides à seuil et amplificateurs. Le seuil est fixé de manière à optimiser l'efficacité de détection qui présente l'inconvénient d'autoriser les déclenchements accidentels induisant un bruit sur chaque détecteur. Ce bruit peut varier de quelques coups à une centaine de coups; il reste tout de même acceptable pour des expériences en multi-coïncidences. Les temps d'arrivée associés aux 16 unités de détection sont ensuite envoyés simultanément dans les 16 voies d'un convertisseur Temps-Numérique multi-voies/multi-stop (TDC en anglais) et vers un compteur qui fournit le taux de comptage "hard"; les coups analysés sont donnés seulement par le TDC.

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

Le TDC opère en mode "common-stop" c'est-à-dire que les coups sur chaque voie sont enregistrés en continu. Le stop commun à ces voies est fixé par le temps d'arrivée convenablement retardé de la particule diffusée (20 μs). C'est donc l'arrivée d'un ion diffusé sur le DSP qui fournit provisoirement le signal de référence temporelle nécessaire à l'enregistrement d'un évènement. Le signal des impulsions du système de découpage est lui aussi enregistré par le TDC et c'est finalement par rapport à ce signal que seront recalés tous les temps d'arrivée des particules dans le logiciel d'analyse qui sert aussi pour l'acquisition.

1.8.2 Ordinateur et logiciel d'acquisition

L'ordinateur d'acquisition est un "PC" embarqué muni d'un processeur celeron sur slot du rack VME. Il communique avec les différents éléments de l'électronique d'acquisition par le

bus VME soit directement (Compteur) soit à travers un contrôleur qui lui envoie toutes les données du bus CAMAC (TDC, QDC). Ce "PC" embarqué a comme système d'exploitation Windows 2000 et enregistre directement toutes les données sur un disque dur.

Le logiciel d'acquisition et celui de l'analyse sont identiques et sont développés par Philippe Roncin sous Borland C++ Builder. Il s'inspire pour des raisons historiques de la présentation du logiciel OASIS (développé par l'IPN Orsay et le CEA Saclay). Ce logiciel connaît maintenant une version stable mais il permet une évolutivité permanente. Les fichiers peuvent être relus en imposant des contraintes à travers la modification de nombreux paramètres d'analyse. La fonction la plus importante du programme est celle associée au filtrage des données et à la création des histogrammes et autres spectres à deux dimensions permettant une visualisation et une analyse immédiates des corrélations existant entre plusieurs grandeurs.

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

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

1.9 Préparation et transfert des échantillons

La dimension macroscopique du faisceau incident est un élément qu'il faut avoir en tête lorsque l'on prépare une surface. En incidence rasante une uniformité macroscopique est nécessaire. A titre d'exemple, on peut s'intéresser à un faisceau incident de diamètre $\phi = 0.1 \text{ mm}$ sous un angle d'incidence de 2 degrés. La longueur de la cible en interaction avec le faisceau représente alors 2.9 mm ($L = \frac{\phi}{\sin\theta_{inc}}$). Dans les expériences de diffusion sur les surfaces, même au niveau microscopique, une surface propre et plane est une condition préalable surtout dans les interactions en incidence rasante car la longueur d'interaction du projectile avec la surface peut facilement atteindre 100 ua , où le nombre de marches est très important. Avec ces considérations nouvelles on voit tout l'intérêt d'une préparation minutieuse de la surface pour atteindre des tailles de terrasse les plus grandes possibles. Une surface clivée et polie de manière mécanique est déjà un préalable. Par cette méthode ces surfaces de cristaux ioniques présentent encore beaucoup trop de marches pour des interactions en incidence rasante. Il est

possible d'aplanir encore plus les surfaces par des cycles de décapage sous incidence rasante et de recuit.

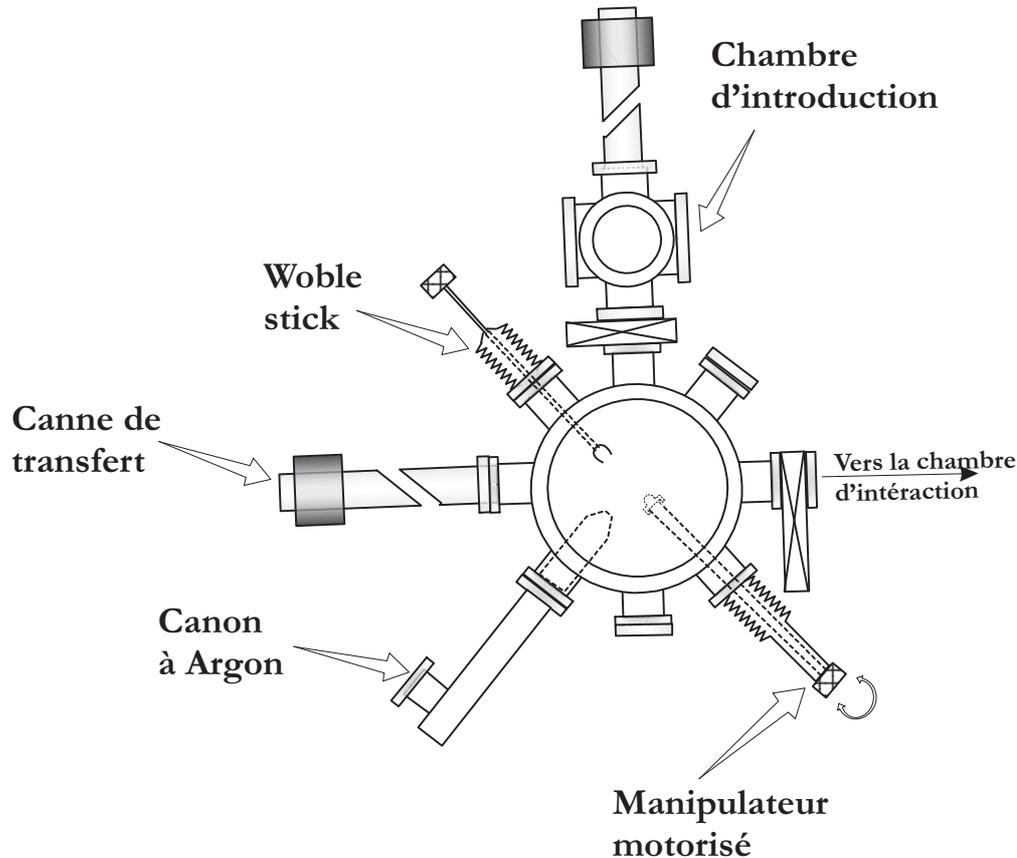


FIG. 1.7 – Vue schématique de l'enceinte de préparation

Le dispositif de préparation et de transfert est composé de deux chambres isolées chacune par des vannes tiroirs avec des systèmes de pompage indépendants. La première chambre sert d'introduction³ et la deuxième chambre sert principalement à la préparation des échantillons⁴. Cette chambre est elle-même isolée de la chambre principale par une vanne tiroir. L'intérêt principal de cet étagement réside dans le fait que l'on n'est pas obligé de "casser" le vide à chaque fois qu'on souhaite étudier un nouvel échantillon. Un autre intérêt réside dans le fait qu'il est possible de préparer un échantillon pendant qu'une expérience est en cours.

Dans la chambre de préparation un canon à Argon délivre un faisceau de $1\mu A$ d' Ar^+ à $5 keV$ pour un décapage en incidence rasante sur la surface de l'échantillon (figure 1.1). Le choix de l'argon a une origine double. L'argon est un gaz rare, peu réactif, peu coûteux et reste relativement lourd pour agir mécaniquement lors du décapage. Une technique complémentaire consiste à chauffer la cible très fortement (pour le LiF la température maximale est $600^\circ C$) puis

³Pompée par une turbo pompe Leybold 60l/s. Elle comporte un carrousel où il est possible de stocker jusqu'à 6 échantillons.

⁴Pompée par une turbo pompe Leybold 150l/s précédée d'un sublimateur de titane où en théorie il est possible d'atteindre des pressions de 10^{-10} mbar. Elle a été non seulement prévue pour la préparation des échantillons mais aussi pour effectuer dans l'avenir des dépôts de couches minces.

la refroidir. Sous l'effet de la chaleur les atomes de surface gagnent en mobilité et se réarrangent dans une configuration plus stable qui sera ensuite figée par le refroidissement. Plusieurs cycles de recuit et de décapage sont nécessaires pour préparer correctement les échantillons. Les meilleurs résultats sont obtenus pour des cycles d'une dizaine d'heures environ.

La difficulté principale rencontrée lors de l'étude des isolants est liée au fait qu'une charge électrique s'accumule progressivement lors d'un bombardement ionique. Ce bombardement crée une charge de surface positive qui ne peut être évacuée sur un isolant. L'effet immédiat est la répulsion du faisceau incident (chargé positivement). Plusieurs méthodes ont été utilisées pour éliminer cet effet de chargement :

- (i) projeter sur la surface, grâce à un faisceau, des électrons par exemple.
- (ii) préparer la surface cible par déposition en couche mince (du nm au μm) du matériau isolant sur un substrat métallique afin d'en réduire la résistance électrique.
- (iii) chauffer la cible jusqu'à ce qu'elle devienne un "bon" conducteur ionique ; uniquement vrai pour les halogénures d'alcalin alors que les autres isolants tels que le MgO ne peuvent être traités par cette méthode [15].

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

Une fois la cible préparée elle est amenée dans la chambre d'interaction par l'intermédiaire d'une autre canne de transfert.

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

Chapitre 2

Processus quasi-élastiques, trajectoires et pertes d'énergie

Trajectoires classiques, énergie de recul et phonons optiques

Les mécanismes responsables de la dissipation de l'énergie dans les collisions en incidence rasante sont scindés en deux catégories distinctes. On distinguera le cas où les électrons des partenaires sont impliqués de celui où seuls les noyaux sont impliqués. Les pertes d'énergie associées sont respectivement qualifiées de perte d'énergie électronique et nucléaire. Selon cette définition, lorsque la diffusion s'effectue sans changement d'état ni excitation électronique la perte d'énergie est nucléaire. En prenant le point de vue des électrons, on la qualifie aussi de perte d'énergie élastique (ou quasi-élastique). La diffusion procède alors de façon complètement adiabatique pour les électrons, ils s'adaptent à chaque instant à la perturbation et retrouvent, à la fin de la collision, leur état quantique d'origine. Cette perte d'énergie nucléaire élevée à grand angle est à l'origine de nombreuses techniques d'analyse fondées sur l'étude des ions rétrodiffusés ou des atomes de la surface. En revanche, il existe très peu d'information sur ces pertes d'énergie élastique en incidence rasante. Nous développerons dans cette section deux mécanismes conduisant à des pertes d'énergie nucléaire. Le premier est lié plus directement à la diffusion (binaire) et le second est plus spécifiquement lié aux interactions des ions avec les isolants ioniques. Cette étude fait appel à la notion de trajectoire qui n'a de sens bien défini en mécanique quantique que lorsque la longueur d'onde de l'objet étudié est petite devant les dimensions caractéristiques. C'est ici le cas des collisions d'atomes et d'ions de quelques keV . Dans ce régime, les collisions sont décrites dans le cadre de l'approximation semi-classique où seul le mouvement des électrons est traité de manière quantique. L'étude des trajectoires classiques est un moyen de comprendre simplement nos observations sans devoir dépendre de simulations systématiques. Ce chapitre est divisé en deux sections. La première traite du processus de diffusion et d'échange d'énergie "nucléaire" en général tandis que la deuxième apporte des informations complémentaires associées aux phénomènes électrostatiques sur les

isolants.

2.1 Diffusion de projectiles neutres

2.1.1 Effet de l'orientation cristallographique de la surface.

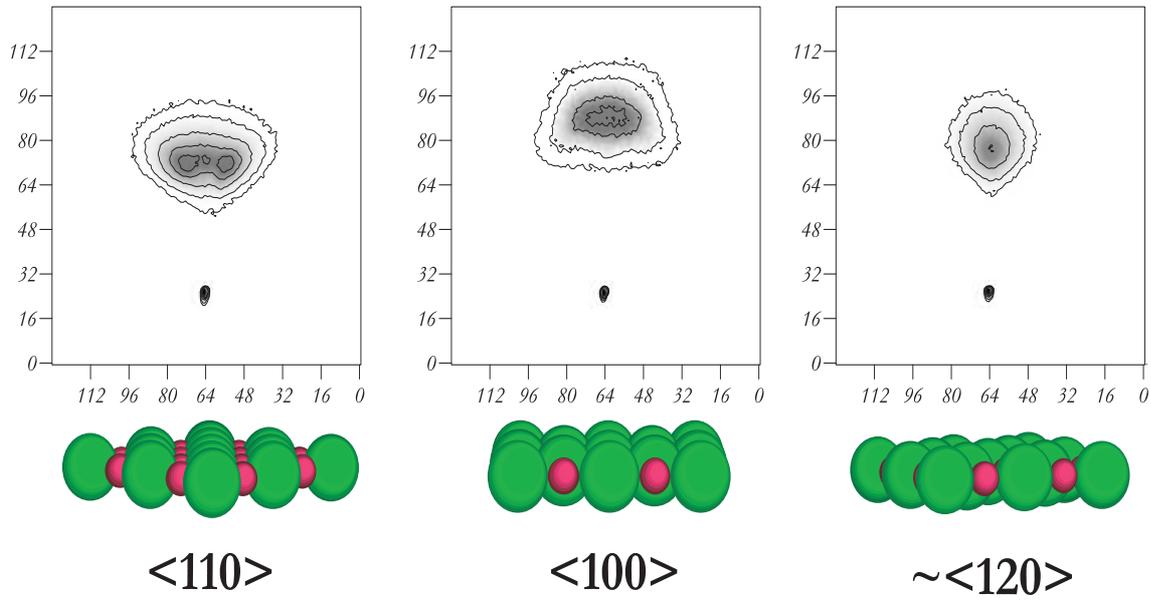


FIG. 2.1 – Profils de diffusion 2D obtenus sur le détecteur à localisation en fonction de l'orientation azimutale de la cible. Les orientations cristallographiques sont représentées sous chaque profil de diffusion. Les plus grosses sphères correspondent au Fluor et les plus petites au Lithium. La plus petite tâche sur le profil de diffusion correspond au faisceau direct (voir fig. 1.6). Lorsque la direction d'incidence s'aligne sur l'axe $\langle 110 \rangle$. Le profil de diffusion adopte une forme dite en "banane" représentative de la canalisation.

La figure 2.1 montre que la diffusion est très sensible à l'orientation cristallographique de la cible. En tournant la cible autour de l'axe normal à la surface le profil de diffusion est modifié ce qui permet une identification directe de la direction cristallographique. À gauche de la figure 2.1 on identifie ainsi l'axe de canalisation principale (le long de l'axe $\langle 110 \rangle$) et sur celle du milieu la direction de canalisation dite secondaire où Φ_{inc} est tourné de 45 degrés (le long de l'axe $\langle 100 \rangle$). Pour la direction $\langle 110 \rangle$ la surface apparaît comme un "champ" de sillons dans lequel le projectile est canalisé. La figure de diffusion observée présente plusieurs "lobes" dont l'origine peut être expliquée par de simples considérations géométriques : les réflexions des ions incidents sur les bords des sillons expliquent les lobes latéraux alors que la réflexion au fond ou au sommet des sillons produit la tâche centrale.

Si, à partir de l'axe représentant la direction $\langle 100 \rangle$, on tourne l'angle azimutal de 22.5 degrés on obtient la direction $\langle 120 \rangle$ dont une représentation se trouve à droite dans la figure 2.1. Cette orientation particulière correspond au cas général d'une direction cristallographique

“aléatoire”. Pour cette direction les collisions se font de manière aléatoire de part et d’autre du plan de la trajectoire. La projection de ce profil azimuthal est bien représentée par une distribution gaussienne. On en conclut immédiatement que les projectiles s’approchent suffisamment de la surface pour en distinguer les arrangement atomiques. La surface n’est pas un miroir parfait.

2.1.2 L’agitation thermique

Quelle que soit la direction cristallographique, la projection polaire du profil est asymétrique et bien représentée par une distribution Log-normale (formule 2.3). En faisant varier

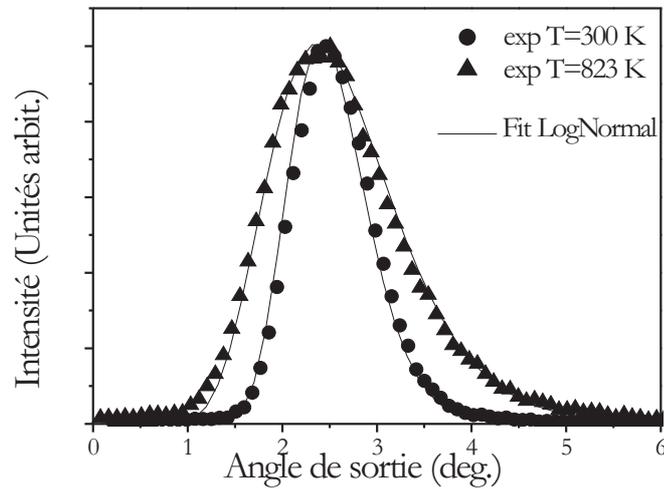


FIG. 2.2 – Profils de diffusion polaires mesurés pour des atomes de Néon de 1keV sous incidence de 2.4° à une température ambiante (les cercles) et à une température de 823 Kelvin (les triangles).

la température de la cible de 300 K à 823 K on observe l’élargissement de la largeur du profil de diffusion (figure 2.2) qui reste piqué autour de l’angle spéculaire. Cet élargissement nous indique clairement une contribution importante du mouvement thermique des atomes de la surface. En première approximation ces atomes vibrent de manière quasi-harmonique autour de leur position d’équilibre. Le déplacement thermique des atomes de la cible dans une direction i ($i=x, y$ ou z) par rapport à leur position d’équilibre dans une maille statique peut être estimé au premier ordre par la distribution de densité de probabilité d’un oscillateur harmonique. Cette distribution est une Gaussienne de la forme :

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

où le déplacement quadratique moyen $\langle u_i^2 \rangle$ est donné par [16] :

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

Ce déplacement vibrationnel moyen dans la direction i est déterminé en fonction de la température de Debye T_D (Tab. 2.1) (la température de Debye étant plus faible en surface que dans le volume nous avons pris comme température 560 K [17]) et de la température T de la cible dans l'approximation des hautes températures ($T > T_D/2$), m_c est la masse de l'atome cible et k_B la constante de Boltzmann. Pour un ion F^- à une température de 600° C, l'amplitude de déplacement est de l'ordre de 25% du rayon ionique. Aux énergies de collision étudiées

ω (meV)	T_D (K)
38	441
62	1078

TAB. 2.1 – Valeur de la température de Debye $T_D = \frac{3}{2}\hbar\omega$ pour les ions Li^+ et F^- provenant de données optiques sur LiF [18].

ici, les atomes de la cible n'ont pas le temps de bouger de manière significative pendant la collision (du moins la partie de la collision proche de la surface). Le projectile voit une surface immobile.

2.1.3 Les potentiels inter-atomiques

Pour décrire les trajectoires lors d'une collision atomique il faut connaître les potentiels inter-atomiques. Si l'on regarde les atomes comme de simples distributions de charge autour des noyaux, l'interaction entre deux atomes de numéros atomiques Z_1 et Z_2 séparés d'une distance r est du type coulombien et s'écrit :

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2}{r} f(r/a) \quad (2.1)$$

où $f(r/a)$ est une fonction d'écrantage inter-atomique (sans dimension) et a une distance d'écrantage reflétant la dimension de la distribution de charge. À très courtes distances inter-atomiques, l'interaction est gouvernée par la répulsion des coeurs nucléaires, les potentiels inter-atomiques sont alors bien décrits par des potentiels du type 2.1. Une somme de termes exponentiels est en général utilisée comme approximation de cette fonction d'écrantage où $f(r/a)$ s'écrit :

$$f(r/a) = \sum_i a_i \exp(-b_i r/a) \quad (2.2)$$

où $\sum_i a_i = 1$, pour permettre d'atteindre la limite sans écrantage lorsque $r \rightarrow 0$. Molière [19] proposa une somme de 3 exponentielles avec 3 couples $\{a_i, b_i\}$, mais Ziegler, Bierack et Littmark [20] ont proposé une fonction "universelle", somme de 4 exponentielles, qui

améliore l'accord entre les potentiels expérimentaux et théoriques pour une grande variété de couples Z_1, Z_2 avec une longueur d'écrantage universelle $a_u = 0.8854/(Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23})$ et $a_i = \{0.1818, 0.5099, 0.2802, 0.02817\}$ et $b_i = \{3.2, 0.9423, 0.4028, 0.2016\}$. On obtient le potentiel total en sommant sur les potentiels inter-atomiques des formules 2.1 et 2.2 sur l'ensemble des ions de la surface $V_{tot}(R) = \sum_{i=1}^{i=n} V(R_i)$. La figure 2.3 représente une coupe des équipotentielles pour le LiF avec ces paramètres. D'après la figure 2.3 l'augmentation de la

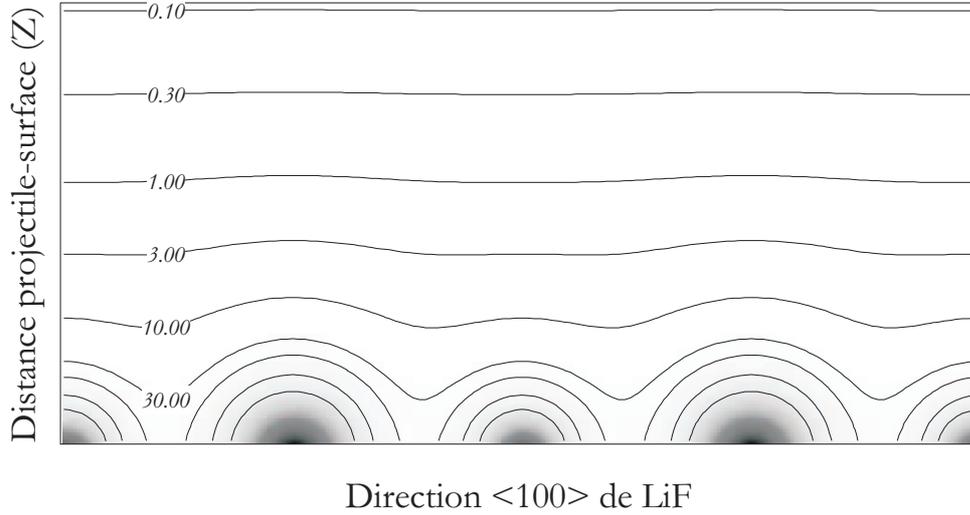


FIG. 2.3 – *Équipotentielles calculées avec un potentiel ZBL pour un projectile tel que le Ne et une surface de LiF(001). La séparation entre deux ions de la surface est 3.8 ua. (Les distances sur l'axe des ordonnées sont à la même échelle que les distances sur l'axe des abscisses).*

corrugation du potentiel accessible (la modulation des lignes équipotentielles) en fonction de la distance à la surface (axe des ordonnées) est nette : plus on s'approche de la surface, plus le projectile voit les ions individuels de la cible. D'après la conservation de l'énergie, on comprend facilement que le projectile ne puisse pas atteindre une altitude z inférieure à celle correspondant à l'équipotentielle définie par E_{\perp} . On distingue globalement trois régimes d'interaction. Un premier où $E_{\perp} \ll 1eV$, les projectiles sondent un potentiel moyen peu structuré. Dans ce cas il est possible de remplacer le potentiel par un potentiel plan $U_p(z)$ qui ne dépend plus ni de la structure cristallographique ni de son orientation. La diffusion est parfaitement spéculaire ($\theta_{inc} = \theta_{sortie}$) car le potentiel avant et après le rebond est symétrique. Un autre où l'énergie normale $1eV \leq E_{\perp} \leq 10eV$. Le potentiel de diffusion présente une corrugation évidente et les projectiles sont diffusés à angles différents de l'angle spéculaire. On obtiendra dans ce cas des profils de diffusion avec une largeur dépendant de la corrugation du potentiel. Et enfin le régime où $E_{\perp} > 10eV$ (figure 2.4). Le projectile peut pénétrer sous la surface et dans la plupart des cas est implanté dans le solide ou ressort aux grands angles de diffusion. On voit, dans le régime où il n'y a pas de pénétration sous la surface que les distances minimales d'approche sont pratiquement du même ordre de grandeur que les distances inter-atomiques dans le solide.

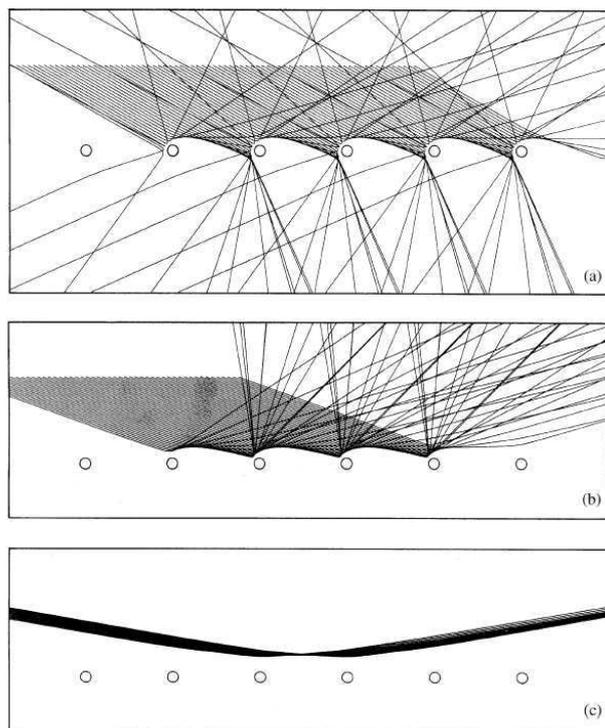


FIG. 2.4 – Représentation de trajectoires pour des atomes de Argon de 1 keV sur une chaîne linéaire d'aluminium avec différents angles d'incidence. De haut en bas $\theta = 30^\circ$, $\theta = 20^\circ$ et $\theta = 10^\circ$ représentant grossièrement les trois régimes d'énergie évoqués dans le texte [19].

Les potentiels ZBL résultent d'un ajustement empirique avec un très grand ensemble de données obtenues à des énergies de quelques keV avec pénétration sous la surface. Ils reproduisent de manière satisfaisante les interactions “fortes” entre le projectile et les atomes à l'intérieur du solide. L'utilisation de ces potentiels pourtant largement acceptés s'est avérée très décevante dans les simulations que nous avons entreprises. Pour les collisions sous incidence rasante, l'énergie perpendiculaire est de l'ordre de l'électron-volt et le projectile sonde surtout la partie grande distance ($R > a/2$) du potentiel où a est le paramètre de maille. Or les conditions dans lesquelles ont été optimisés les potentiels ZBL correspondent, au contraire, à des distances entre voisins inférieures à $a/2$ puisque le projectile pénètre dans le volume. Il n'est donc pas surprenant que la partie longue portée soit moins satisfaisante. Nous avons eu la chance de disposer de potentiels plus réalistes, calculés par Andreï Borisov avec des techniques adaptées au cas des cristaux ioniques. Ces calculs ont été menés en utilisant des combinaisons linéaires d'orbitales gaussiennes Hartree-Fock(HF) en prenant soin de placer l'atome cible dans son environnement cristallin modélisé par le potentiel de Madelung. Ces potentiels binaires sont ensuite modélisés comme une fonction exponentielle (Tab. 2.2). La figure 2.5 compare les potentiels ainsi obtenus et les potentiels ZBL. Les deux potentiels sont voisins à courte distance mais diffèrent notablement à grande distance. La conséquence sur les profils de diffusion est très importante. Les potentiels ZBL repoussent les projectiles plus loin de la surface. Celle-ci apparaît plus lisse et le profil de diffusion plus étroit. Ces conclusions

doivent cependant être modérées par le fait qu'un autre élément intervient dans le profil de diffusion : l'agitation thermique de la surface (figure 2.8).

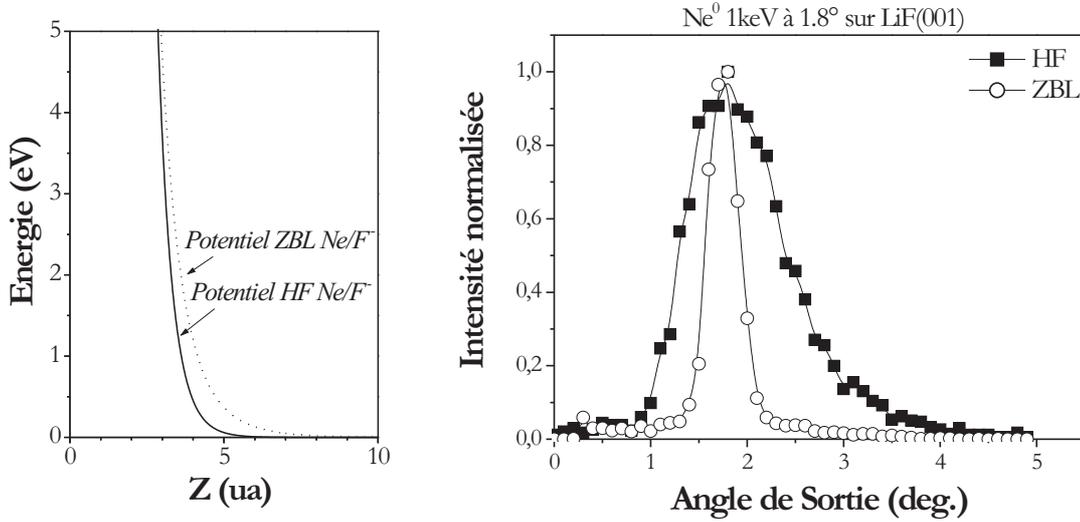


FIG. 2.5 – A gauche, les potentiels ZBL et Hartree-Fock (HF) (calculé par AG. Borisov) pour le couple atomique Ne/F⁻. A droite, simulation des profils de diffusion polaire pour un faisceau de Ne⁰, 1 keV à 1.8 degrés d'incidence. Les profils de diffusion sont mieux reproduits en utilisant un potentiel HF qu'un potentiel ZBL.

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

TAB. 2.2 – Paramètres utilisés dans le calcul du potentiel Hartree-Fock pour le système Ne/LiF. Le potentiel d'interaction entre le projectile et le noyau des différents ions de la cible est défini par $V(r) = ae^{-br}$.

2.1.4 Effet des marches à la surface

Une étude détaillée des effets des défauts de la surface a été menée récemment par Pfandzelter [21] montrant une influence importante de ceux-ci sur la diffusion. A titre d'exemple il s'est intéressé à l'étude du système $He^+/Fe(001)$. Sur la partie gauche de la figure 2.6 un δ représente le profil de diffusion sur une surface gelée. Si on tient compte de la vibration thermique on voit sur la courbe dénommée "thermal vibrations" que le profil de diffusion est reproduit plus fidèlement mais sans reproduire les "pieds". Il considère ensuite une distribution aléatoire de marches montantes et descendantes sans interaction entre elles où seules des marches d'une hauteur monoatomique et de longueur moyenne de 1000 ua sont prises en compte. La contribution des marches n'est pas aussi importante que celle due aux mouvements thermiques des

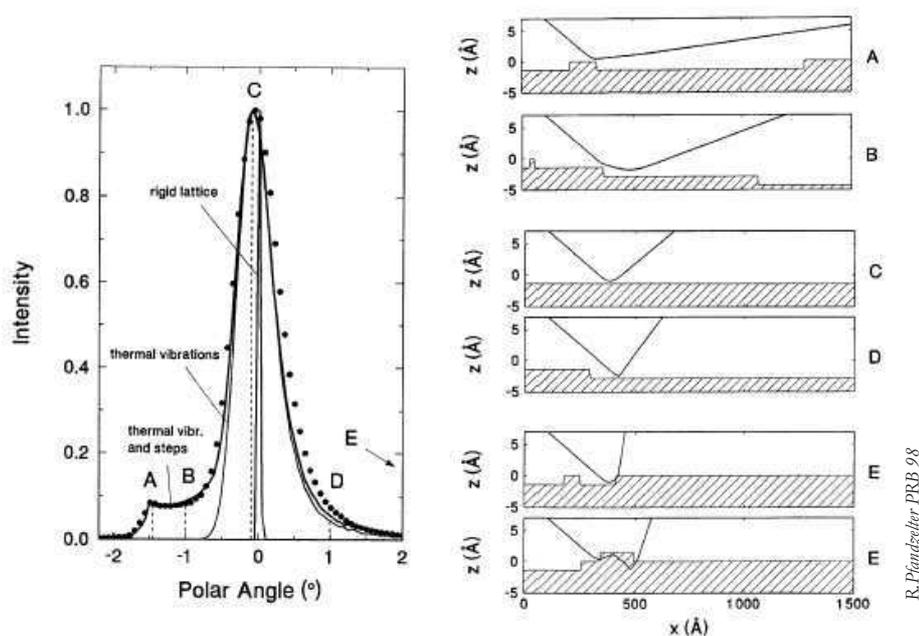


FIG. 2.6 – Profils angulaires de diffusion pour des He^+ de 25 keV sur une surface $Fe(001)$. Les traits représentent la simulation numérique et les points l'expérience. Sur la figure de droite sont représentées des trajectoires typiques selon que le projectile rencontre des marches montantes ou des marches descendantes [21].

atomes sur l'élargissement du profil de diffusion mais elle explique la "traîne" et le pic présent à plus petit angle. Sur la partie droite de la figure 2.6 sont représentées différentes trajectoires avec la contribution des marches descendantes et montantes. Les trajectoires marquées par les lettres A à B montrent clairement qu'une marche descendante a tendance à faire abaisser l'angle de diffusion. Il démontre ainsi que le "pied" à petit angle observé est essentiellement dû aux marches descendantes.

La qualité des surfaces de LiF et surtout les angles et les énergies que nous avons utilisés montrent que les effets de marches ne sont de fait pas très importants (voir figure 2.7 et sa légende).

2.1.5 Perte d'énergie par collisions binaires

Le simple fait que le projectile ait changé de direction signifie qu'il a échangé de l'impulsion avec la surface. Pour convertir cette impulsion en énergie il faudrait connaître l'équivalent de la masse effective de la cible. Si le projectile est diffusé par un seul atome dont la masse est connue, si au contraire il est diffusé par un très grand nombre d'atomes, cette masse effective sera très élevée. La perte d'énergie est due à un transfert de moment durant la collision entre le projectile et la cible. Ce transfert de moment induit une déflexion du projectile mais aussi une mise en mouvement des atomes de la cible. La perte d'énergie totale dépend donc du nombre d'atomes rencontrés. En phase gaz la perte d'énergie par collision binaire entre deux atomes

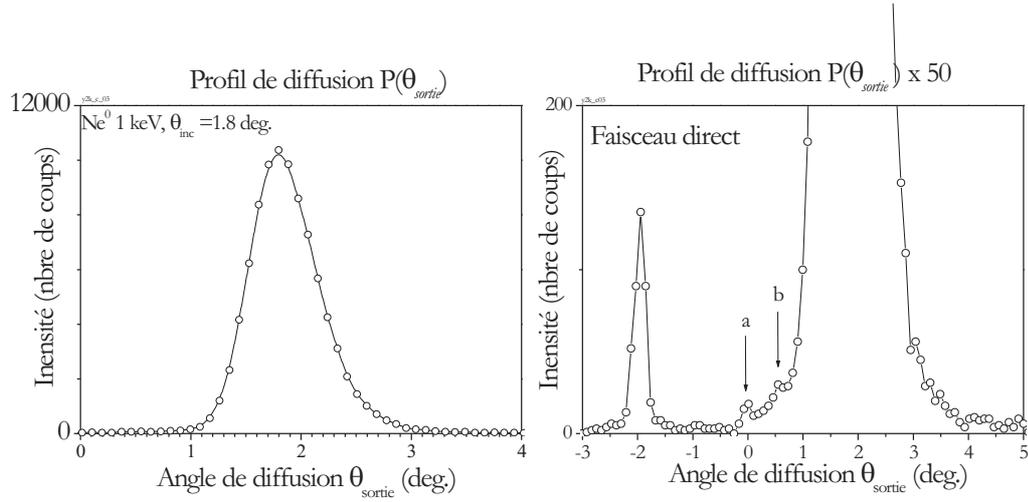


FIG. 2.7 – Profils de diffusion polaires obtenus avec un faisceau de Ne^0 de 1 keV sur une surface de $LiF(001)$ sous incidence de 1.8 degrés. A gauche le profil de diffusion polaire, à droite le même profil de diffusion agrandi 50 fois, on y figure aussi le faisceau direct pour la référence. Les effets dus aux marches sont ici négligeables puisqu'il faut multiplier l'intensité par un facteur 50 pour distinguer les singularités a et b comme dans la figure 2.6

provoque une légère déviation θ du projectile, pour des petits angles dans l'approximation $\sin \theta \sim \theta$, cette perte s'écrit :

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

où m_p et m_c sont respectivement les masses du projectile et de la cible et E_0 l'énergie initiale du projectile.

La diffusion sur une surface est généralement mieux représentée par une succession de déviations élémentaires $d\theta_i$ sur chaque atome de la surface, telles que $\theta = \sum_i d\theta_i$. En supposant que la perte est répartie de manière équitable sur N atomes visités on obtient une perte N fois plus faible [22] :

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

On voit ici que plus la diffusion sera distribuée sur un grand nombre de sites et plus cette perte d'énergie sera faible. Ainsi pour des collisions rasantes, la contribution au pouvoir d'arrêt de l'interaction binaire des atomes de la surface est souvent considérée comme négligeable par rapport à d'autres contributions du type électronique. L'étude des pertes binaires était motivée par le fait que si on veut analyser finement les transitions électroniques par la mesure des pertes d'énergie, il est souhaitable d'identifier les contributions élastiques et de les soustraire. Dans ce cas il convient de choisir un système et les conditions expérimentales pour lesquels seules les contributions élastiques sont importantes. Le néon un gaz rare, inerte (avec un potentiel d'ionisation élevé), et le LiF, avec une large bande interdite où les processus inélastiques sont souvent identifiés par l'émission d'un électron, semblent parfaitement convenir pour l'étude

de ces pertes binaires. De plus les techniques de coïncidences déjà évoquées ont permis de rejeter tout évènement en coïncidence avec l'émission d'un électron qui dans ce cas signerait un processus inélastique.

Pour des atomes incidents de 2 keV , la figure 2.8 représente les profils de diffusions angulaires pour 3 angles d'incidence différents. Tous les profils de diffusion sont bien représentés par un ajustement en Log-Normal.

$$Y = \frac{1}{x} \exp^{-\ln^2\left(\frac{\theta_{\text{sortie}} - \theta_0}{2\sigma^2}\right)} \quad (2.3)$$

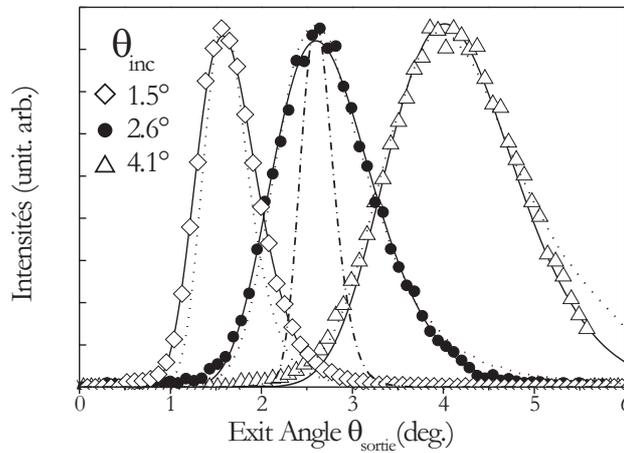


FIG. 2.8 – Profils de diffusion de Ne^0 pour des projectiles atomiques de 2 keV sous incidence de 1.5° (\diamond), 2.6° (\bullet) et 4.1° (\triangle). Les traits correspondent à un ajustement en Log-normal. Les pointillés représentent les résultats de la simulation de trajectoires classiques avec les potentiels HF (AG Borisov). A 2.6° le profil fin provient d'un potentiel ZBL.

En mesurant la perte d'énergie pour ces mêmes atomes de néon on trouve une dépendance cubique en fonction de l'angle d'incidence. La figure 2.9 montre cette dépendance mesurée à l'angle spéculaire ($\theta_{\text{sortie}} = \theta_{\text{inc}}$), $\Delta E(\theta_{\text{inc}}) = E_0 \alpha \theta_{\text{inc}}^3$. Ces mesures sont particulièrement délicates. Elles requièrent l'utilisation de neutres pulsés alors que notre technique électrostatique ne nous permet de pulser directement que des ions. En plaçant une cellule de neutralisation entre les plaques de déflexion et le diaphragme d'entrée, on produit un faisceau de neutre pulsé. Cependant, comme la neutralisation s'accompagne d'un élargissement angulaire, on ne balaye plus un faisceau aussi étroit et la résolution temporelle se dégrade. Ces mesures nous donnent toutefois la possibilité de maîtriser la valeur approximative de la perte d'énergie par collision binaire.

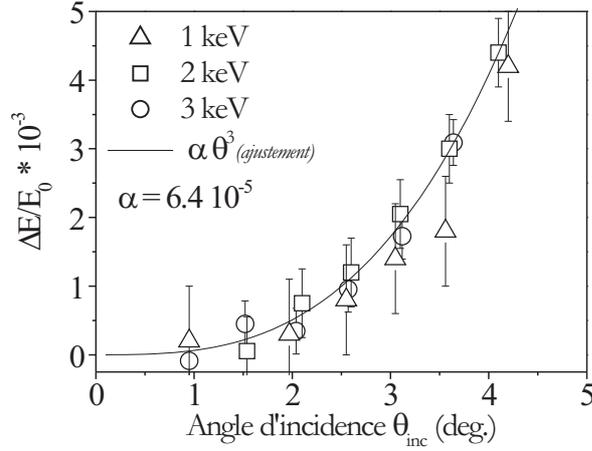


FIG. 2.9 – Perte d'énergie élastique relative $\Delta E/E_0$ en fonction de l'angle d'incidence pour des projectiles de Ne^0 à 1, 2 et 3 keV.

2.2 Diffusions de projectiles chargés

2.2.1 Réponse d'une surface isolante ionique face à un ion

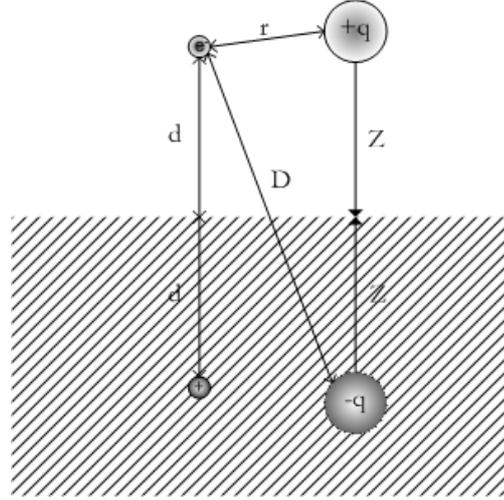
Charge image Pour les métaux, il est connu que le champ électrique induit par un ion positif ($+q$) face à ce métal attire les électrons de la surface, conduisant ainsi à la formation d'un nuage d'électrons écrantant complètement le champ de cet ion. Cet écrantage peut être décrit en termes de potentiel image classique [23]. Dans ce formalisme tout se passe comme si l'ion de charge $+q$ situé à une distance z interagissait avec une charge fictive $-q$ (appelée aussi charge image) située à une distance $-z$ sous la surface. Dans le cas des isolants ioniques il ne s'agit pas d'un déplacement collectif des électrons mais d'un effet de la polarisation de la surface. Celle-ci a deux contributions : les électrons peuvent se déplacer par rapport à leur position d'équilibre et les ions positifs et négatifs peuvent aussi se déplacer les uns par rapport aux autres. Les échelles de temps associées sont très différentes puisque les électrons réagissent beaucoup plus vite que les ions. La réponse diélectrique $\varepsilon(\omega)$ dépend de la fréquence d'excitation ω . On distingue donc le cas des grandes vitesses (la limite optique) et des vitesses lentes (limite statique). Dans ce cas la charge image correspond à $-\frac{\varepsilon(\omega)-1}{\varepsilon(\omega)+1}q$ où $\varepsilon(\omega)$ est la constante diélectrique de l'isolant. Le champ créé par la charge image correspond à $E_{img} = \frac{\varepsilon(\omega)-1}{\varepsilon(\omega)+1} \frac{q}{(2z)^2}$ ce qui revient à écrire que le potentiel image est égal à

$$V_{img} = - \left(\frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 1} \right) \frac{q}{4z} \quad (2.4)$$

Ceci souligne déjà une différence importante entre le métal et l'isolant.

Dans la limite statique ($\omega \rightarrow 0$) le potentiel image est plus faible de 20% pour le LiF alors que cette différence atteint 70% dans le cas d'une perturbation très rapide (limite optique).

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

TAB. 2.3 – Constante diélectrique du LiF à $T=290^\circ\text{C}$ (limite statique et limite optique)FIG. 2.10 – Charge image. Une charge $+q$ à une distance $+Z$ crée une charge fictive $-q$ située à $-Z$ par rapport à la surface. L'électron subit non seulement l'effet de cette charge $-q$ mais aussi l'effet de sa propre image, situé à d sous la surface.

Effet sur la trajectoire Si on compare par une simple modélisation [14] le comportement des trajectoires pour différents états de charge du projectile on aboutit à ce qui est représenté figure 2.11. Comme on vient de le voir, si le projectile est chargé, la surface réagit au champ créé par la présence de l'ion. Cette réaction induit un changement dans la trajectoire du projectile. Un projectile chargé est accéléré par la charge image et en conséquence s'approche plus près de la surface qu'un projectile neutre. Sur la figure 2.11 on remarque que la distance minimale d'approche du neutre est de 3.3 ua tandis que celui de l'ion est voisin de 2.8 ua . La charge image freinant le projectile autant en voie de sortie qu'en voie d'entrée ($\theta_{inc} = \theta_{sortie} = \theta_{spéciale}$), les angles asymptotiques sont identiques pour les deux projectiles. Pour atteindre la même distance minimale d'approche, une particule neutre doit être envoyée sur la surface à un angle plus grand. On dit parfois que l'angle d'incidence effectif d'un ion sur la surface est causé par la réponse diélectrique de la surface et cesse donc si une neutralisation du projectile se produit. L'atome, n'étant plus freiné en voie de sortie, aura en moyenne une énergie perpendiculaire augmentée du gain d'énergie image. L'angle de sortie θ_{sortie} moyen est donné par

$$E_0 \sin^2(\theta_{sortie}) = E_0 \sin^2(\theta_{inc}) + E_{im} \quad (2.5)$$

L'angle de diffusion des neutres correspond alors à l'angle effectif d'interaction des ions avec la surface.

Cette différence d'angle mesurée est représentée sur la figure 2.12 pour un faisceau de

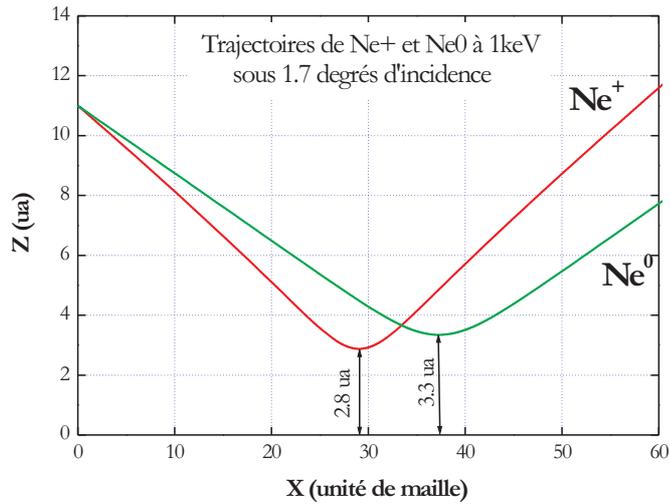


FIG. 2.11 – Trajectoires simulées à l’aide d’un potentiel plan [14] (voir 2.2). Trajectoires calculées d’un ion Ne^+ et d’un atome Ne^0 de 1 keV sur une surface de LiF sous incidence rasante ($\theta_{inc} = 1.7deg.$). La charge image modifie la trajectoire suivie par un ion. L’angle d’incidence à l’infini n’est pas modifié mais l’angle “effectif” lors de la collision avec la surface au point de rebroussement est augmenté.

Ne^+ sur du LiF. Une fraction des ions Ne^+ incidents se neutralise donnant la possibilité

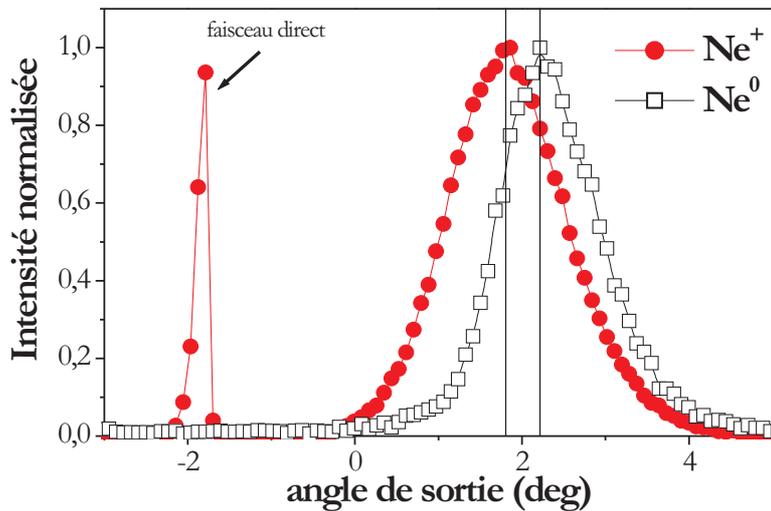


FIG. 2.12 – Profils de diffusion pour les particules chargées (cercle) et neutres (carré) en fonction de l’angle de sortie lors de collisions de Ne^+ de 1 keV à 1.8 degrés d’incidence avec une surface de LiF. Le faisceau direct sert de référence et se trouve à $-\theta_{spec}$.

de quantifier l’effet de la charge image. Le gain image est simplement obtenu en comparant

l'angle de sortie des différentes particules. D'après la formule 2.5 on peut écrire un gain image : $E_{im} = E_0 \sin^2(\theta_{sortie}^{Ne^0}) - E_0 \sin^2(\theta_{inc}^{Ne^+})$. Dans le cas où la neutralisation est résonnante ce gain image reste constant puisque la neutralisation a lieu à une distance fixe de la surface et est donc indépendante de l'angle d'incidence. Pour le système présenté sur la figure 2.12, le gain image vaut $E_{im} = 1 \pm 0.3 \text{ eV}$. Dans ce cas précis, la neutralisation procède par un effet Auger (voir section 4.2) et le taux de neutralisation dépend de la distance d'approche et donc de l'angle d'incidence (figure 2.13). A mesure que l'angle d'incidence augmente la distance d'approche diminue, la neutralisation devient plus efficace et a lieu, en moyenne, plus près de la surface. Le gain image augmente ainsi avec l'angle d'incidence.

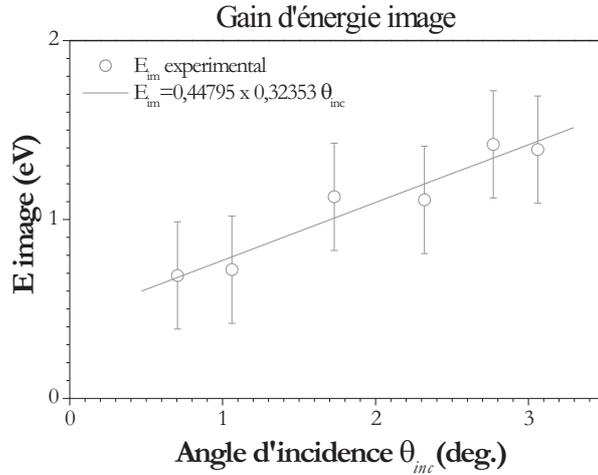


FIG. 2.13 – Variation du gain image mesuré en fonction de l'angle d'incidence pour le système particulier Ne^+/LiF à $1keV$.

La charge image modifie également la forme du profil de diffusion. La charge image décale non seulement le profil vers les petits angles par rapport au profil du Ne^0 mais distribue également les angles de sortie et étire ainsi la distribution angulaire. Les profils des ions diffusés sont bien représentés par la transformation qui consiste à associer à chaque angle de diffusion du neutre, une énergie $E'_{\perp} = E_0 \sin^2 \theta'$, en soustrayant la valeur du gain d'énergie image on retrouve l'angle correspondant à la particule chargée (figure 2.14).

2.2.2 Excitation des phonons optiques

Dans le cas des collisions des ions avec les isolants, la présence d'une large bande interdite restreint les possibilités d'excitation électronique de la cible. Dans ces conditions Echenique et Howie [24] conclurent que seule l'excitation des modes collectifs de basses fréquences, c'est-à-dire les phonons optiques, pouvait contribuer éventuellement au pouvoir d'arrêt. Borisov *et al* [25] ont démontré expérimentalement en 1999 que l'excitation de ces modes dont le quantum d'énergie n'est que de $\hbar\omega \simeq$ quelques meV [26] dominait pourtant la perte d'énergie

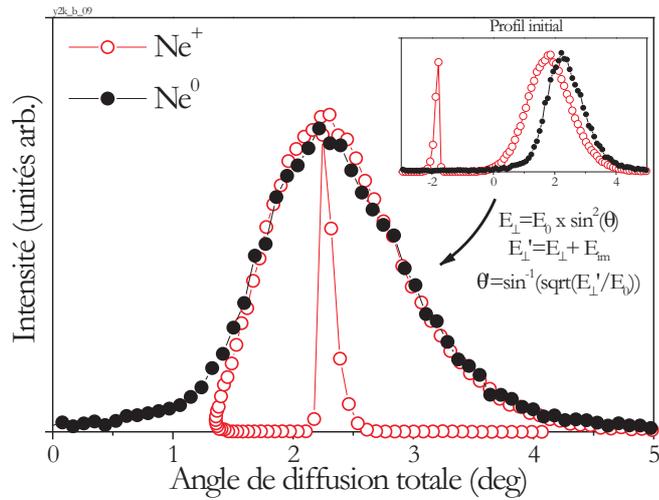


FIG. 2.14 – La correction de l'effet de la charge image en voie de sortie, replie correctement le profil de diffusion des ions Ne^+ sur celui des Ne^0 .

de plusieurs dizaines d'eV du projectile Ne^+ pour les collisions lentes ($v \leq 0.1 \text{ ua}$) sur du LiF.

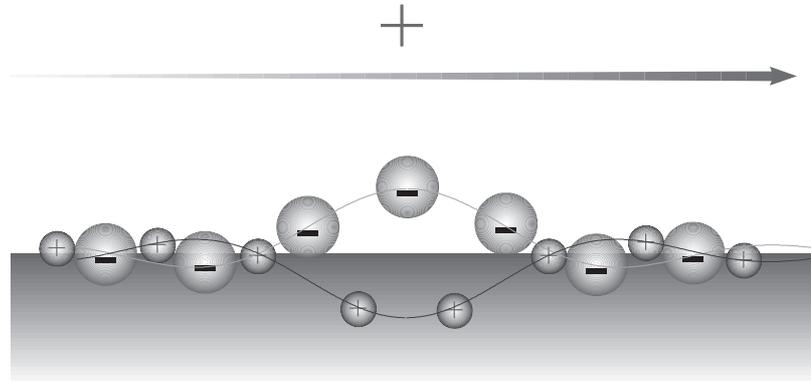


FIG. 2.15 – Illustration d'une onde optique générée par le passage d'un ion sur une chaîne d'ions modélisant la surface. Les ions F^- (les signes "moins") et Li^+ (les signes "plus") sont mis en mouvement dans des directions opposées faisant apparaître un dipôle. Ces modes de vibrations sont appelés des phonons optiques. En excitant ces modes de vibration, l'ion peut perdre une trentaine d'eV ce qui correspond à près d'un millier de quanta d'énergie (38 meV).

Dans ces collisions, l'excitation des modes collectifs de phonons optiques est due à l'interaction du champ coulombien de l'ion avec les charges ponctuelles du réseau cristallin de l'isolant ionique. Tout au long de la trajectoire du projectile ionique, les ions F^- et Li^+ (dans le cas du LiF) sont mis en mouvement dans des directions opposées (figure 2.15). Plus précisément, le champ coulombien transfère des impulsions opposées aux ions positifs et négatifs.

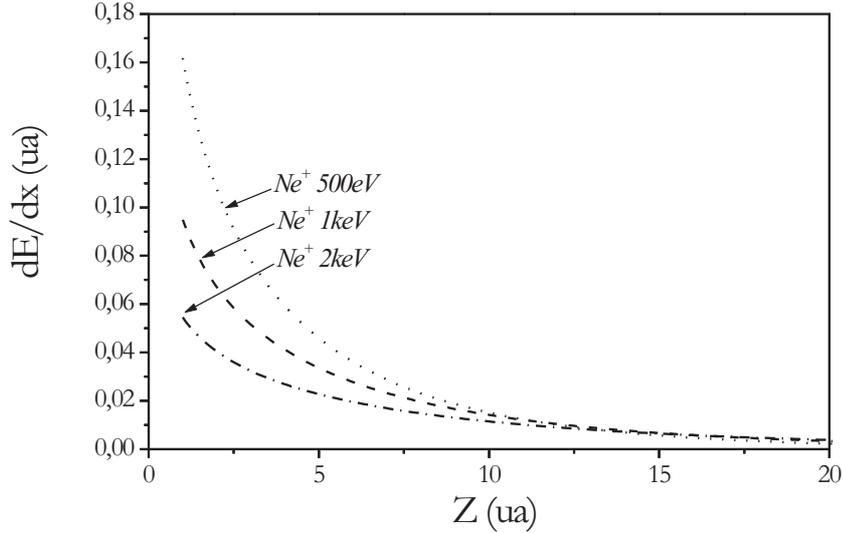


FIG. 2.16 – Pouvoir d'arrêt ($dE/dx(Z)$) du Ne^+ par excitation de phonons optiques sur une surface de LiF pour différentes énergies d'interaction (500 eV, 1 keV et 2 keV)

Après la collision, ces ions se mettent à vibrer en phase dans ces modes dits de phonons optiques car associés à un moment dipolaire. Puisque l'interaction coulombienne commence à grande distance de la surface, l'excitation de ces modes a lieu tout au long de la trajectoire et la perte d'énergie n'est donc pas localisée uniquement au voisinage du point tournant. En réalité, il ne faut pas intégrer toute l'impulsion transférée dès les plus grandes distances car le champ produit est alors lentement variable et conduit à une déformation adiabatique du réseau. Le problème est en réalité complémentaire de celui de la charge image puisqu'il s'agit d'évaluer la réponse du cristal. Le transfert d'énergie est décrit par la partie imaginaire de la constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$. La figure 2.16 montre deux aspects caractéristiques du couplage avec les phonons optiques. Ce couplage est plus efficace avec les projectiles lents (le champ électrique agit plus longtemps) et il est d'autant plus important que l'ion est proche de la surface. Nous avons vu que le processus d'interaction rapprochée avec la surface conduit à une distribution des angles de sortie. Les trajectoires les plus rasantes perdent plus d'énergie par couplage aux phonons optiques que les autres. Une manifestation surprenante de toutes ces propriétés est observée avec les ions Ne^+ aux angles d'incidence inférieurs au degré. Ces ions se neutralisent peu sur la surface de LiF (cf section 4.2) et on observe une fraction importante d'ions Ne^+ réfléchis. Le spectre de perte d'énergie montre alors des pics séparés par une distance ΔE , $3\Delta E$, $5\Delta E$ etc... Cette progression impaire a été décrite par Villette *et al* [27] comme due à des ricochets sur la surface. L'élargissement angulaire (Log-normal) du à la collision avec les ions de la surface est tel que certains ions sont diffusés au-dessous de l'angle critique $\theta_c = \arcsin \sqrt{\frac{E_{lim}}{E_0}}$. Ces ions évoluent alors selon une trajectoire coulombienne liée avant de retomber sur la surface et de recommencer un processus de diffusion. La partie liée de la trajectoire est particulièrement propice au couplage avec les phonons optiques. Dans le cas étudié la perte d'énergie accumulée dans cette portion est proche du double de celle associée

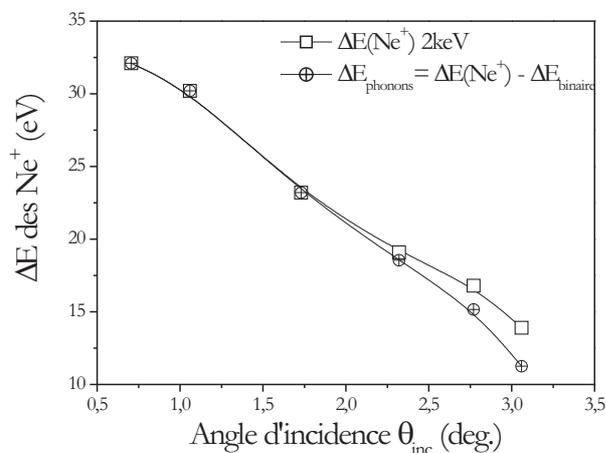


FIG. 2.17 – Pertes d'énergie mesurées à 2keV en fonction de l'angle d'incidence pour des projectiles Ne^+ diffusés (\square). Les \oplus représentent la perte d'énergie par excitation des phonons optiques. La perte d'énergie binaire a été soustraite (voir section 2.2.2)

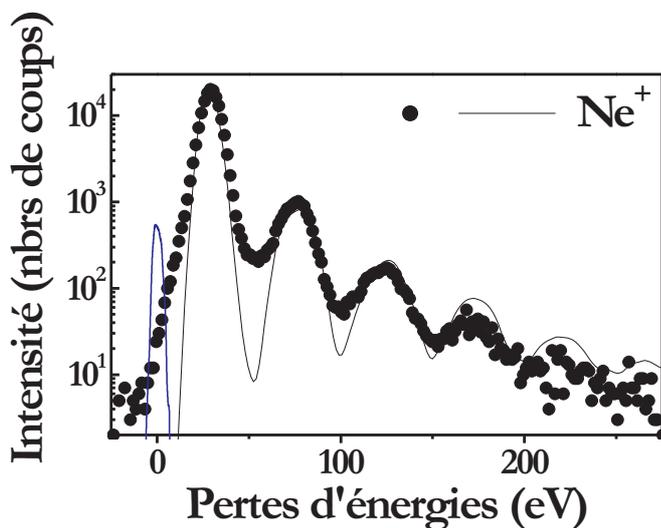


FIG. 2.18 – Spectre de perte d'énergie des Ne^+ diffusés lors de l'interaction d'un faisceau de Ne^+ de 1 keV sur LiF(001) sous incidence de 0.95 degrés. La courbe en trait plein correspond aux résultats de la simulation.

à la voie d'entrée et de sortie combinée.

Des trajectoires associées à des ricochets avaient déjà été observées sur des surfaces métalliques mais la progression énergétique des pics de perte d'énergie était régulière 1,2,3... car la perte d'énergie est localisée près du point tournant.

Sur la figure 2.18 est représentée le spectre de perte d'énergie pour les ions Ne^+ diffusés. Le trait donne le résultat de la simulation obtenu à l'aide des pouvoirs d'arrêt calculés par A. Borisov. Un accord qualitatif est obtenu puisque les différents pics sont bien reproduits, mais l'accord quantitatif n'est obtenu que si l'on multiplie la perte d'énergie par excitation des phonons optiques par un facteur 1.5.

Chapitre 3

Processus mono-électronique sur un isolant :

Capture, ionisation, attachement, détachement, émission et excitation électronique

3.1 Neutralisation et Ionisation résonnante

Déplacement de niveaux

Un autre effet dû à la charge image est le déplacement des niveaux électroniques du projectile. Dans la mesure où la distance ion-surface est beaucoup plus grande que le rayon de l'orbitale atomique ($z \gg r$) ce déplacement peut être calculé dans la limite où $r \rightarrow 0$ et vaut pour un métal : $\Delta W = \frac{2q-1}{4z}[ua]$. Ce déplacement est à l'origine de la promotion des niveaux électroniques de la cible rendant selon le cas accessible ou inaccessible le transfert de charge. Dans le cas des diélectriques, ce déplacement s'écrit $\Delta W = \left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+1}\right) \frac{2q-1}{4z}[ua]$ et est donc notablement plus faible (voir figure 3.1).

La Neutralisation Résonnante (NR) Pour un isolant la NR implique le transfert d'un électron de la bande de valence de la surface vers un niveau libre de l'ion incident. Ce transfert peut se faire dès lors que l'énergie d'un niveau électronique inoccupé du projectile devient voisine de celle de la bande de valence (figure 3.2). En termes de courbes de potentiels la NR a lieu au croisement des courbes d'énergie potentielle associée aux états initial (ion en présence d'une surface neutre) et final (projectile neutralisé en présence d'une surface ionisée). Ces deux états font intervenir un partenaire neutre et un partenaire chargé de sorte qu'il n'y a pas d'interaction coulombienne au premier ordre. Nous avons vu dans le chapitre précédent que les effets de polarisation de la surface, c'est-à-dire de charge image, sont fortement réduits sur un isolant. En conséquence les courbes d'énergie potentielle associées à la voie d'entrée et de sortie

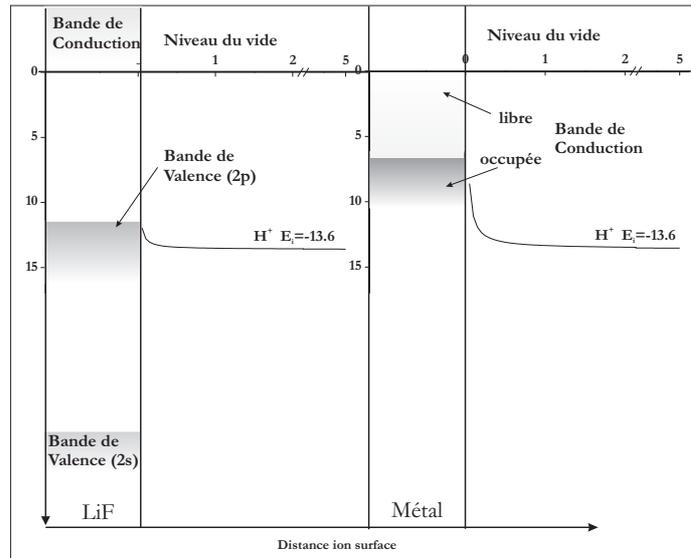


FIG. 3.1 – Déplacement des niveaux électroniques du projectile selon la nature de la surface.

évoluent peu avec la distance à la surface. On peut donc, en première approche, se contenter de comparer le potentiel d'ionisation de l'atome avec l'énergie de la bande de valence pour savoir si la neutralisation résonnante de l'ion sera importante. Autrement dit on peut sonder approximativement la position de la bande de valence à l'aide d'ions avec différents potentiels d'ionisation. La manière la plus simple de sonder la neutralisation résonnante est de mesurer la probabilité qu'un ion simplement chargé puisse être diffusé sans capturer un seul électron. On mesure simplement la fraction d'ions positifs diffusés (même si dans certains cas il faut s'assurer qu'il n'y a pas eu capture suivie d'ionisation). Sur un isolant ionique tel que le LiF, pour des projectiles de $Ar^+(E_i = 15.76 \text{ eV})$, $N^+(E_i = 14.53)$, $H^+(E_i = 13,59)$ et $O^+(E_i = 13.62 \text{ eV})$ de 1 keV nous observons une neutralisation complète. Pour des ions de carbone $C^+(E_i = 11.26 \text{ eV})$ sur la même surface, nous observons déjà une fraction notable de C^+ diffusés de manière quasi-élastique indiquant approximativement la position du sommet de la bande de valence. A cette énergie de 1 keV , tous les projectiles de $Na^+(E_i = 5.14 \text{ eV})$ sont diffusés sans parvenir à capturer un seul électron de la bande de valence. Nous verrons à la section 4.3 que les ions $He^+(E_i = 24.58 \text{ eV})$ et $Ne^+(E_i = 21.62 \text{ eV})$ placés en-dessous de la bande de valence ne se neutralisent pas de manière résonnante. Le bas de la bande de valence est pointée approximativement par les ions $F^+(E_i = 17.4 \text{ eV})$ qui ne se neutralisent pas non plus complètement (*cf* section 5.1). Cette mesure de la position de la bande de valence est très approximative. Nous verrons en outre, qu'à courte distance les contributions "moléculaires" dues au recouvrement des orbitales externes de la cible et du projectile vont devenir importantes. Ces mesures ainsi que celles réalisées par Mertens et collaborateurs [28] ont toutefois le mérite de montrer qu'il n'y a pas d'état occupé dans la bande interdite car dans le cas contraire nous observerions alors, une neutralisation significative des projectiles alcalins.

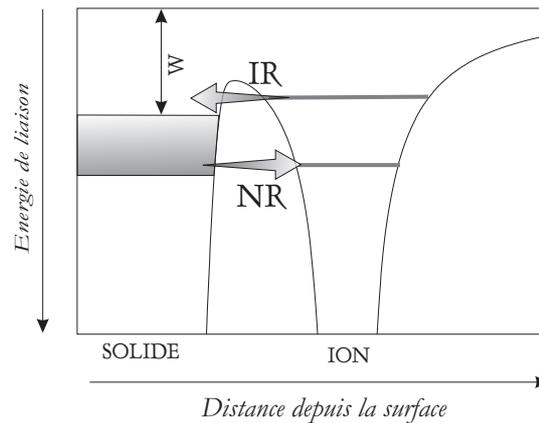


FIG. 3.2 – Représentation schématique de la Neutralisation et Ionisation résonnante

L'ionisation Résonnante (IR) L'IR se présente comme le processus inverse de la NR (figure 3.2). Sur un métal, elle a lieu si l'énergie de liaison du projectile est en face des états libres de la bande de conduction. Elle concerne principalement les ions négatifs qui vont donc perdre leur électron au profit de la surface de manière résonnante. Pour un isolant, tel que LiF, de tels états libres sous le niveau du vide n'existent pas ! L'ionisation résonnante est bloquée, un atome ou un ion négatif (un état lié en général) ne peut donc pas céder son électron à la surface.

3.2 Formation des ions négatifs

Même si les mesures détaillées de neutralisation résonnante sur un isolant sont récentes, elles correspondent bien à une vision classique de l'isolant. La production d'ions négatifs sur les isolants est apparue beaucoup plus surprenante. Sous l'impulsion des programmes internationaux sur la fusion¹, la conversion d'ion positif en ion négatif a été très étudiée depuis ces dix dernières années. De nombreuses études expérimentales [19] et théoriques [29] sur les transferts de charges sur les métaux ont été menées et ont conduit à une bonne compréhension des processus d'échanges de charges à l'origine de la formation des ions négatifs sur ces surfaces. Pour mieux cerner la singularité des isolants nous partirons de cette description. Pour former des ions négatifs de manière résonnante sur un métal, le point important est la différence entre les niveaux d'affinité électronique de l'ion négatif et la position du niveau de Fermi (E_F) dans la bande de conduction. Si cette différence est supérieure à zéro, le niveau de l'ion négatif est en face des états libres de la bande de conduction. Le transfert de charge conduit à la perte rapide de l'électron (si le niveau de l'ion négatif est occupé) au profit de la surface à moins que la distance à la surface soit trop importante. Si au contraire le niveau de l'ion négatif est en face des états occupés de la bande de conduction, le niveau d'affinité de l'ion négatif

¹concrètement l'intérêt porte sur la conversion de H^+ vers H^-

est rapidement peuplé. Pour presque tous les couples projectile-métal, les deux situations sont rencontrées lors d'une collision. En effet le niveau d'affinité d'un ion négatif ne peut excéder 3.6 eV (chlore) alors que le travail de sortie d'un métal est généralement plus élevé. Le point important est que le déplacement du niveau d'affinité du à la charge image (figure 3.3) est tel que, près de la surface, celui-ci finit presque toujours par "plonger" dans les états occupés de la bande de valence. On peut schématiser en disant que "près de la surface tous les atomes sont des ions négatifs". La fraction d'ions négatifs produits par la collision est en fait contrôlée par la probabilité de conserver cet électron en voie de sortie. Lorsque le niveau d'affinité E_{aff} remonte, il croise à une distance Z_c donnée par $\frac{1}{4Z_c} = E_F - E_{aff}$ les états libres de la bande de conduction et perd rapidement son électron. Les travaux ont donc cherché à réduire la probabilité de perte d'électrons en voie de sortie. La stratégie générale comporte deux aspects :

- 1) Réduire le taux de transfert en faisant en sorte que le moment où le niveau d'affinité croise le niveau de Fermi ait lieu à grande distance de la surface.
- 2) Minimiser le temps passé dans cette zone en jouant sur la vitesse de collision et l'angle d'incidence.

Pour un projectile de fluor (l'un des plus liés des ions négatifs avec $E_{aff} = 3.4 \text{ eV}$) sur une surface de magnésium ($E_F(Mg) = 3.6 \text{ eV}$), la formation d'ions négatifs est presque de 90% [30]. En effet, la distance à laquelle l'ion négatif pourrait perdre son électron est reportée à plus d'une quarantaine d'unités atomiques. Dans le cas de production d'ions H^- à partir d'ions H^+ (intéressant pour le chauffage des tokamaks), où l'affinité des ions H^- n'est que de 0.75 eV , la perte d'électrons reste importante même avec des surfaces césiées de faible travail de sortie. Avec des surfaces plus conventionnelles telles que l'aluminium ($E_F(Al) = 4.2 \text{ eV}$), la distance caractéristique de perte Z_c est de 2 ua et la fraction d'ions H^- ne dépasse pas le pourcent.

Dans le cas des isolants ioniques comme le LiF, la formation d'ions négatifs à partir de neutres semble impossible puisque la différence entre les niveaux d'affinité et celui de la bande de valence à l'infini est de 12 et 10 eV respectivement pour H^- et pour F^- . La charge image étant très faible, il semble que l'ion négatif n'ait aucune chance d'être formé. Les expériences prouvent pourtant le contraire. Auth et collaborateurs [31, 32] ont en effet montré que sur le LiF(001) sous une incidence rasante il est possible d'observer près de 90% de F^- et de 60% de O^- (figure 3.4(a) et (b)). Dans les mêmes conditions les auteurs ont observé moins de 3% de O^- formé sur une surface d'aluminium (111) (figure 3.4(b)).

Ces résultats surprenants ont rapidement été interprétés par Andreï Borisov et Victor Sidis [33]. D'après ce qui précède on voit qu'il ne peut y avoir résonance entre les niveaux puisque la potentiel image n'abaisse le niveau du projectile que de 1 ou 2 eV. Une des particularités des isolants ioniques est que, contrairement aux métaux, les électrons de la bande de valence sont localisés sur les sites halogènes (sur le F^- dans le cas du LiF). Considérons pour commencer que le trou laissé après capture n'est pas mobile, tout au moins pendant le temps de l'interaction.

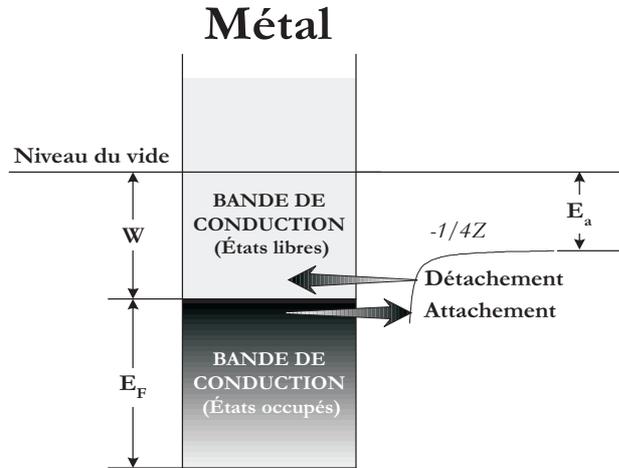


FIG. 3.3 – Représentation schématique de l'affinité électronique d'ions négatifs face à un métal. A proximité d'un métal l'abaissement du niveau par la charge image permet de former efficacement l'ion négatif. En s'éloignant le niveau de l'ion négatif devient résonnant avec les états libres de la surface et la perte de l'électron (destruction de l'ion négatif) est tout aussi efficace.

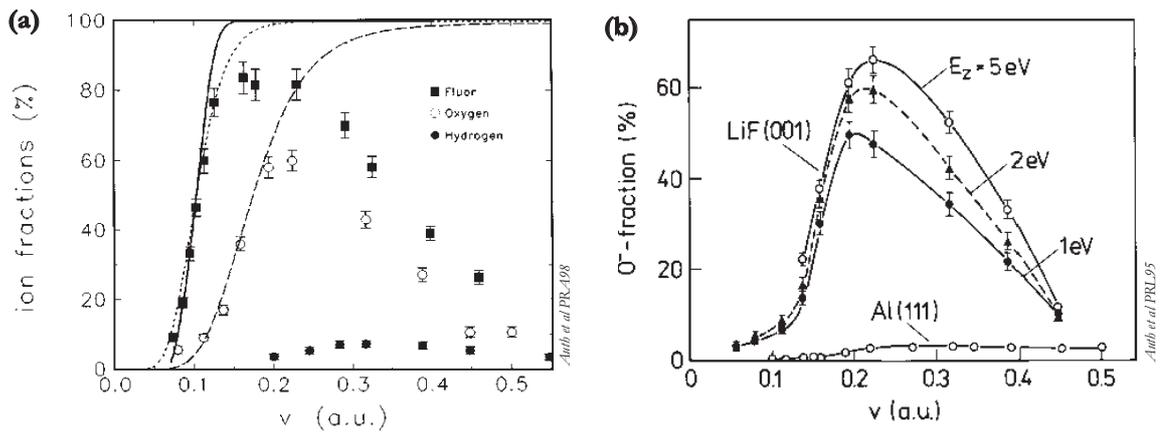


FIG. 3.4 – Fractions d'ions négatifs mesurées par Auth et collaborateurs en fonction de la vitesse de collision pour des projectiles atomiques en incidence rasante sur du LiF(001). (Le paramètre d'impact reste le même quelle que soit la vitesse). (a) [32] les lignes résultent d'un calcul qui ne tient pas compte du détachement de l'ion négatif à la surface, (b) [31].

La lacune électronique correspond alors à une charge positive sur la surface. L'interaction de cette charge avec l'ion négatif abaisse le niveau d'affinité de cet ion de $1/R$, donc bien plus efficacement que ne le faisait la charge image sur un métal. Pour évaluer maintenant le défaut d'énergie de la réaction de transfert de charge il suffit de considérer que les orbitales des électrons $2p$ du fluor (du LiF) ne sont que légèrement différentes de celles de l'atome libre, leur énergie est par contre directement affectée par le potentiel de Madelung sur le site halogène. (Il s'agit du potentiel périodique créé par tous les ions de la surface traités comme des charges ponctuelles, voir l'annexe 6.3). Schématiquement, l'énergie de liaison des électrons de la bande de valence du LiF est la somme de l'affinité électronique d'un ion halogène négatif libre et le potentiel de Madelung. On obtient ainsi

$$\Delta E(\vec{R}) = E_{final} - E_{initial} = E(Hal_{site\ activ}^0 + A^-) + E(Hal_{site\ activ}^- + A^0) \quad (3.1)$$

$\Delta E(\vec{R})$ correspondant à l'énergie qu'il faut fournir pour déplacer un électron d'un site halogène de la surface vers le projectile situé à une distance \vec{R} (figure 3.5). A^- correspond au projectile dans l'état final et A^0 au projectile dans l'état initial. Ce qui revient à écrire l'équation 3.1 de la manière suivante :

$$\Delta E(\vec{R}) = \varepsilon_{Hal^-} - \varepsilon_{A^-} + E_{Mad}(0) - E_{Mad}(\vec{R}) \quad (3.2)$$

où ε_{Hal^-} et ε_{A^-} sont les affinités électroniques de l'ion halogène négatif libre et du projectile et les deux derniers termes correspondent à la différence entre le potentiel de Madelung créé au point $\vec{R} = 0$ (un site halogène) et au point \vec{R} au-dessus de la surface. Reprenons le cas simple

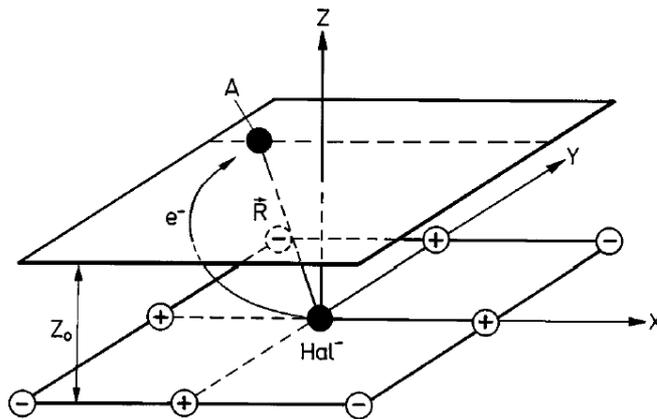


FIG. 3.5 – Schéma du modèle d'interaction. Le plan inférieur correspond à une partie de réseau cristallin entourant le site Halogène actif (Hal^-). La droite en pointillé montre une trajectoire pour le projectile A dans le plan $(X, Y, Z=Z_0)$.

où $|\vec{R}| \gg a$ (a étant le paramètre de maille) décrit l'interaction d'une charge distante avec le trou créé sur une surface. Dans ce cas l'approximation $E_{Mad}(\vec{R}) \approx 1/R$ semble raisonnable et l'équation 3.2 est réduite à :

$$\Delta E(\vec{R}) = \varepsilon_{Hal^-} - \varepsilon_{A^-} + E_{Mad}(0) - \frac{1}{R} \quad (3.3)$$

La figure 3.6 reporte l'évolution de ce défaut d'énergie pour une trajectoire typique à 2.5 *ua* au-dessus de la surface.

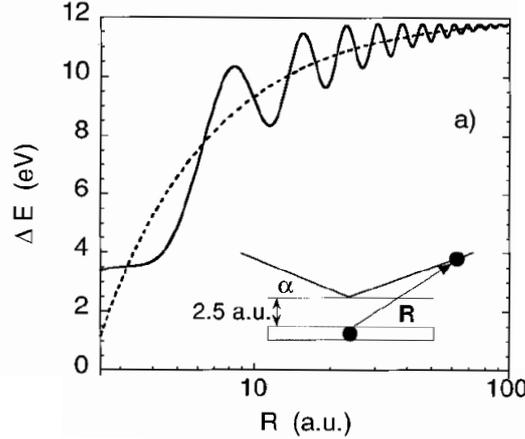


FIG. 3.6 – Le défaut d'énergie tracé en pointillé correspond à l'équation 3.3 pour une trajectoire rectiligne avec une distance minimale d'approche égale à 2.5 *ua*. La courbe en trait plein correspond au calcul fait en tenant compte du potentiel de Madelung 3.2 créé par les ions entourant le site actif. On peut voir dans les oscillations l'effet provoqué par le survol de sites ioniques négatifs et positifs.

On y voit l'effet très important de cette interaction en $1/R$ entre le produit final (l'ion négatif) et le trou laissé à la surface (figure 3.7). La surface isolante est simplement considérée comme un atome ou une molécule et le mécanisme de confluence des niveaux induit par l'attraction coulombienne s'apparente au mécanisme de "paire d'ions" entre deux atomes $A^0 + B^0 \rightarrow A^+ + B^-$. Quantitativement, la figure 3.6 montre que pour des projectiles F^0 l'interaction coulombienne entre l'ion négatif et le trou laissé à la surface abaisse le défaut d'énergie d'une valeur de 10 eV à l'infini à une valeur "locale" réduite à 3.5 eV. Cette figure montre aussi que près du site de capture le défaut d'énergie n'évolue plus de sorte que A.Borisov et V.Sidis ont proposé une estimation de la probabilité de capture par un modèle de Demkov [34] :

$$P_{binaire} = \frac{1}{2} \operatorname{sech}^2 \left(\frac{\pi \gamma \Delta E(R)}{2 v_{||}} \right) \quad (3.4)$$

où γ est la constante de déclin de l'interaction de couplage entre l'état initial et l'état final ($V = V_0 e^{-\gamma R}$). Une estimation de ce paramètre peut être obtenue par $\gamma^{-1} = (\sqrt{2E_{A^-}} + \sqrt{2E_{Hal^-}}) / 2$ où E_{A^-} et E_{Hal^-} définissent les affinités électroniques du projectile et de l'ion de la surface. La probabilité finale pour la formation des ions négatifs est donnée par $P_{final} = 1 - (1 - P_{binaire})^N$, où N est le nombre total de collisions binaires. Il faut noter que dans ce cas, même si la probabilité individuelle est faible, P_{final} peut être assez grande si le nombre de collisions binaires est grand. Ce modèle simple reproduit (figure 3.4) assez bien l'expérience et permet de confirmer

l'estimation théorique du défaut d'énergie local ΔE . A l'aide de l'équation 3.4 et de la figure 3.4 on voit que pour des vitesses élevées du projectile la probabilité théorique de capture sature à 1. Le modèle reproduit l'augmentation rapide de la fraction d'ions négatifs mais ne reproduit pas la décroissance plus lente observée à plus haute vitesse. En effet le modèle ne prend pas en compte la possibilité que l'ion négatif perde son électron (on parle aussi de détachement). Le bon accord jusqu'à une vitesse de collision de 0.2 u.a. indique donc que ces processus de perte d'électrons doivent être faibles pour ces régimes de vitesses. Ces considérations permettent ainsi d'aborder le deuxième aspect fondamental des isolants (déjà souligné pour l'ionisation résonnante) : la présence de la bande interdite empêche toute nouvelle capture de l'électron par la surface. La destruction des ions négatifs ne procède donc pas par un processus de transfert résonant. Le mécanisme le plus vraisemblable est le détachement collisionnel lors de la rencontre entre le projectile négatif et les sites halogènes. Le recouvrement des fonctions d'ondes électroniques et le principe de Pauli repoussent la densité électronique du coeur et peut conduire au détachement.

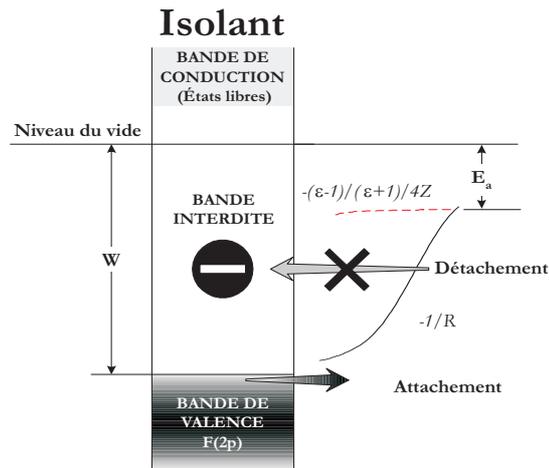


FIG. 3.7 – A proximité d'un isolant, la charge image est beaucoup plus faible et l'abaissement du niveau est essentiellement dû à l'interaction en $-1/R$ entre la lacune laissée à la surface et l'ion négatif. Le retour de l'électron vers la surface devient impossible à cause de la présence de la bande interdite.

Pour les ions plus faiblement liés tels que H^- le défaut d'énergie augmente. En première approximation, on peut comparer au cas des projectiles F^0 et supposer que le défaut augmente de la différence des affinités électroniques ($3.4 - 0.75 = 2.65 eV$), soit un défaut de $6 eV$ approximativement. La probabilité d'attachement (de formation du H^-) nécessite donc des vitesses plus élevées. Dans le même temps la probabilité de détachement collisionnel devient très importante pour des ions peu liés. La fraction d'ions négatifs H^- observée est ainsi plus modeste aux environs de 10% (figure 3.4).

3.3 Émission électronique

Lorsqu'on s'intéresse à l'émission électronique on observe le même paradoxe que lors de la formation des ions négatifs. On sait depuis longtemps que les isolants ioniques et les oxydes émettent facilement des électrons par impact d'atomes ou d'ions (figure 2) alors que le travail de sortie est considérable. Cette émission était souvent attribuée à de prétendus défauts de surface jusqu'aux travaux de Auth et collaborateurs [35] qui suggérèrent que ces électrons provenaient du détachement des ions négatifs formés sur la surface. Dans la thèse de Jérôme Villette [14] cette hypothèse a été démontrée et vérifiée.

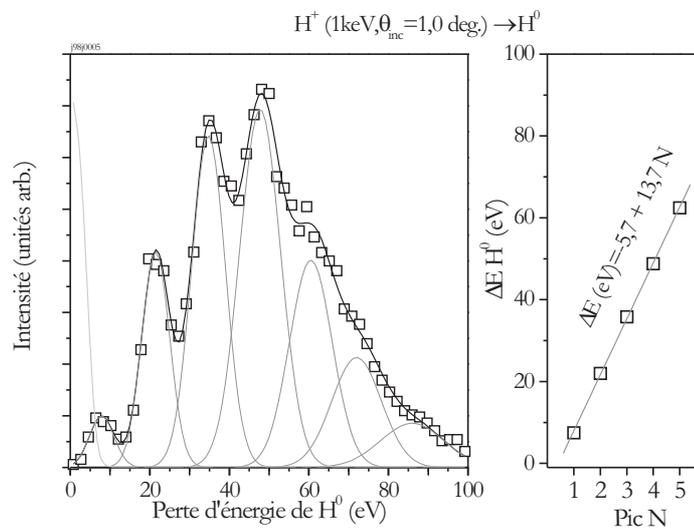
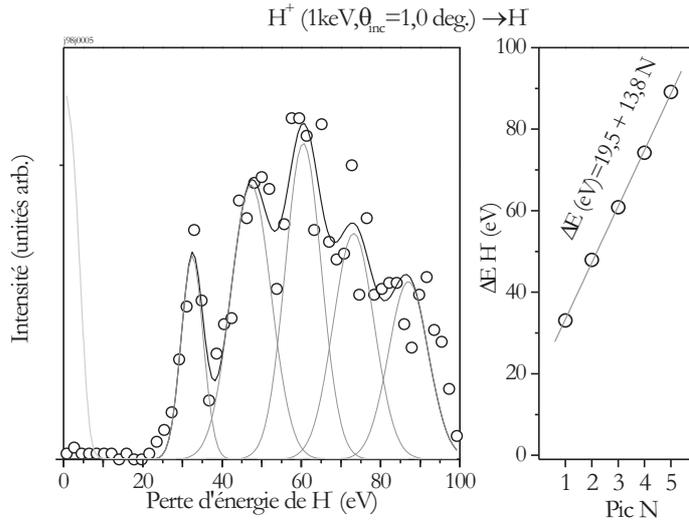


FIG. 3.8 – Spectre de perte d'énergie pour l'ensemble des particules H^0 diffusées lors d'interaction d'ions H^+ de 1keV à 1 degré d'incidence. Le spectre présente une structure formée de pics équidistants comme en témoigne la régression linéaire de la perte d'énergie associée à chaque pic.

Les figures 3.8 et 3.9 présentent les spectres de pertes d'énergie des neutres et des ions négatifs de l'hydrogène diffusés pour un faisceau de protons de 1keV à 1 degré d'incidence. La première observation est la présence de nombreux pics équidistants d'environ 13.7eV . Cette séparation proche de la valeur de la bande interdite suggère qu'il s'agit d'arrachements successifs d'électrons de la bande de valence. Cette hypothèse suggérée dans [35] est confirmée par les coïncidences avec 1, 2, ou 3 électrons détectés qui font disparaître les 1, 2 et 3 premiers pics respectivement. L'analyse des corrélations entre le nombre d'électrons émis et l'état de charge final a permis de montrer [36] que ces électrons proviennent bien du détachement des ions H^- formés sur la surface. Les figures 3.8 et 3.9 donnent ainsi une vision de l'interaction avec la surface comme étant une succession de cycles de capture d'un électron (pour former l'ion H^-) suivie du détachement... En dépit de la faible fraction observée, l'ion négatif joue ainsi un rôle tout à fait central.

FIG. 3.9 – *Idem mais pour les particules H⁻*

3.4 Excitons de surface

Nous avons vu dans les paragraphes précédents le mécanisme à l'origine de la formation de l'ion négatif à partir de projectiles neutres sur un isolant et avons donné des exemples pour la formation des ions F^- , O^- et H^- . Nous avons confirmé dans le cas particulier de H^+/LiF , l'hypothèse selon laquelle des cycles de captures et de pertes d'électrons passant par l'ion H^- sont à l'origine de l'émission électronique et de la perte d'énergie. La comparaison entre le nombre d'électrons émis et le nombre de cycles observés fait cependant apparaître un déficit de plus d'un facteur deux. Il y a plus d'électrons arrachés à la bande de valence que d'électrons émis. On est alors tenté de considérer que, comme sur un métal, seule la moitié des électrons est émise vers le vide, l'autre moitié retournant dans le métal. La bande interdite ne permet pas cette possibilité. Seuls les électrons de plus de 2 eV par rapport au niveau du vide peuvent accéder à la bande de conduction, or la distribution d'énergie des électrons émis pointe vers un électron volt. Les spectres de perte d'énergie des particules H^0 et H^- corrélées avec l'émission de 0 ou 1 électron (figure 3.10) permettent de préciser le problème. Nous désignerons par la suite (H^q, n) le spectre correspondant aux particules H^q associé à l'émission de n électrons. Dans le spectre $(H^0, 0)$ nous retrouvons la structure de pics équidistants des figures 3.8 et 3.9, cette fois séparés seulement de 11.9 ± 0.2 eV. Décrivons rapidement les différents pics présents dans le spectre. Le premier pic du spectre $(H^0, 0)$ correspond à la neutralisation résonnante du proton (le léger décalage de 1.5 eV correspond aux pertes d'énergie élastique, cf section 2.2.2), les autres pics $(H^0, 0)$ correspondent à une perte d'énergie qui n'est associée ni à la formation d'un ion H^- ni à l'émission d'un électron. Cette énergie est donc restée sur la surface. La valeur de cette énergie est de plus inférieure au minimum requis pour arracher un électron de la bande de valence. En effet en corrélant le premier pic de $(H^0, 1)$ avec l'énergie des

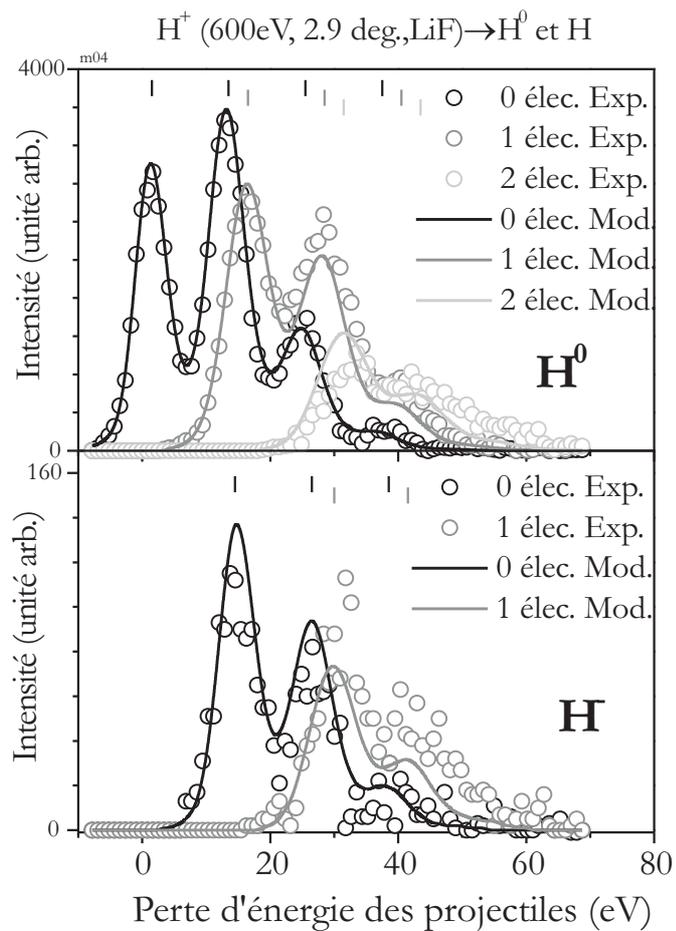


FIG. 3.10 – Spectre de perte d'énergie des particules H^0 et H^- diffusées et corrélées avec l'émission de 0, 1 et 2 électrons. Les courbes continues représentent les résultats du modèle binomial $I(n, p) = P(n)B(p)$ (les données et le résultat du modèle associés à deux électrons émis ont été multipliés par 2).

électrons détectés, on mesure qu'il faut au minimum 13 eV pour émettre un électron d'énergie quasi-nulle (± 0.1 eV). Cette valeur de la bande de valence est par ailleurs en bon accord avec les résultats obtenus par impacts d'électrons et de photons [37, 38]. En comparant ces deux valeurs, on en déduit que l'énergie d'excitation de 11.9 ± 0.2 eV correspond à une énergie de liaison d'environ 1 eV. Nous venons d'identifier l'exciton de surface. Cet état électronique est bien connu dans le volume. Il s'agit même de l'excitation électronique fondamentale dans les cristaux ioniques. Cette excitation électronique des centres halogènes négatifs peut sembler étrange aux spécialistes des collisions en phase gazeuse où les ions négatifs n'ont pas d'état excité. L'explication vient, une fois de plus, du potentiel de Madelung qui forme au niveau du site halogène un puits suffisamment profond pour accommoder cet état excité (figure 3.11).

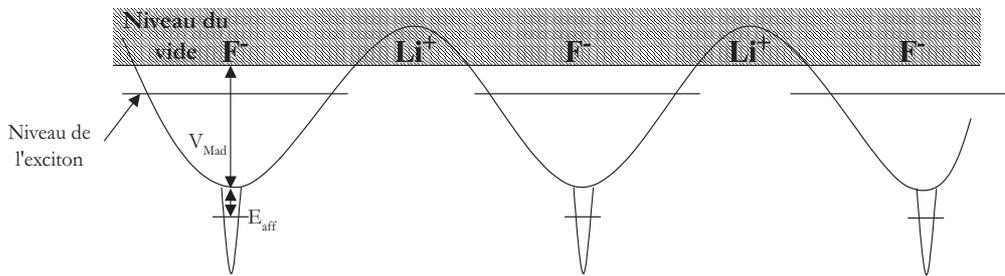


FIG. 3.11 – Représentation schématique du potentiel de Madelung, une somme de potentiels créées par les ions entourant le F^- et l'affinité électronique d'un F^- "libre".

En utilisant la corrélation entre le nombre d'excitons peuplés et l'état de charge final du projectile, on peut montrer que l'ion négatif est ici aussi le précurseur. Pour ce qui est de l'interprétation, le mécanisme proposé est le suivant : lorsque l'ion négatif nouvellement formé sur un site halogène s'éloigne du F^0 laissé derrière lui, son niveau d'affinité remonte et finir par croiser le niveau de l'exciton de ce même site (figure 3.12). Il s'en suit un croisement de niveau et un transfert de population que l'on peut décrire par exemple par un modèle Landau-Zener confirmé plus récemment par [39].

Pour terminer ce chapitre sur une note quantitative, les quatre spectres de la figure 3.10 sont bien reproduits par le produit de deux distributions binomiales. La première donne la probabilité d'arracher n électrons parmi les n_s sites rencontrés ($C_{n_s}^n P^n (1-P)^{n_s-n}$, où n_s est de l'ordre de 10 et P proche de 15% par site) tandis que la deuxième décrit la probabilité que chaque électron arraché à la bande de valence finisse soit capturé sur le H^- (40%) soit sur le niveau de l'exciton (60%). La valeur de 10 pour le nombre n_s de sites actifs est assez peu précise (à 30% près) mais la distribution est clairement non Poissonnienne. Le produit de ces deux lois binomiales donne les courbes en traits pleins de la figure 3.10, signant ainsi la présence de processus de captures indépendants les uns des autres.

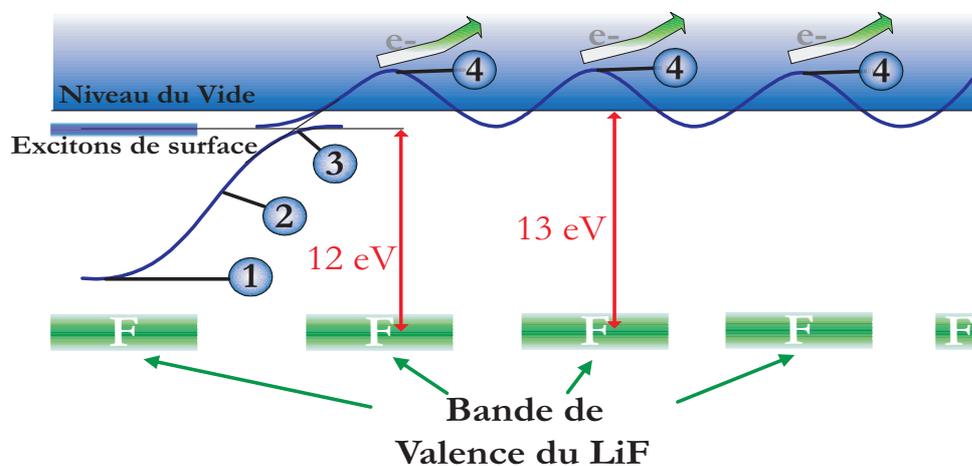


FIG. 3.12 – Représentation schématique du niveau d'affinité électronique de l'ion H^- le long de sa trajectoire près de la surface. Près d'un site F^- la capture a lieu et l'ion négatif est formé (1). En s'éloignant l'affinité électronique de l'ion H^- diminue sous l'effet de l'attraction coulombienne entre la lacune et ce dernier (2). A une distance encore plus éloignée, le transfert vers le niveau des excitons a lieu (3). Si l'ion n'a pas détaché son électron en faveur d'un exciton, il peut encore détacher son électron sur un site F^- voisin et ressortir neutralisé (4).

Chapitre 4

Processus bi-électronique du type Auger

4.1 L'effet Auger

On appelle processus bi-électroniques les processus où deux électrons s'échangent une certaine quantité d'énergie et modifient ainsi la configuration électronique du système. Classiquement il s'agit d'une collision entre deux électrons du nuage électronique. L'un des deux électrons impliqués se rapproche du noyau et le gain d'énergie de liaison est transféré à l'autre électron. Puisque les niveaux d'énergie sont discrets, ce type de collision n'est possible que si le système n'est pas dans son état fondamental. La première manifestation de ce type de processus fût découverte en 1922 par Pierre Auger [40]. Lors de l'étude de l'effet photoélectrique il observa que l'absorption de photons X par les atomes de gaz rares était accompagnée de l'émission de plusieurs électrons. L'étude des clichés des chambres à bulles montra que les dépôts des traces de tous les électrons étaient identiques, suggérant clairement que tous les électrons provenaient du même atome. Ceci était en contradiction avec la cascade d'événements après l'émission d'un premier photo-électron, c'est-à-dire le réarrangement interne de l'atome excité émettant un photon et l'émission d'un nouveau photo-électron à partir d'un autre atome sous l'effet de ce photon. Par ailleurs, l'énergie mesurée des électrons ne correspondait pas aux énergies attendues. Pierre Auger interpréta ses résultats comme une séquence d'événements simples dans le modèle de Bohr. Un électron de la couche K est arraché par l'absorption d'un photon X. Le trou laissé sur la couche K est comblé par un électron de la couche L et l'énergie $E_K - E_L$ est utilisée pour l'émission simultanée d'un autre électron de la couche L avec une énergie cinétique égale à $E_K - 2E_L$ (figure 4.1 A). En utilisant des photons X d'énergies différentes sur d'autres gaz rares, il montra aussi l'existence d'électrons d'énergie $E_L - 2E_M$, ce qui correspondait à un trou de la couche L comblé par un électron de la couche M avec l'émission d'un autre électron de cette même couche. L'argument qui fit pencher définitivement la balance en faveur de la transition adiabatique "non radiative" vint de l'étude de la direction d'émission des photo-électrons. La distribution des photo-électrons "directs" présentait un maximum correspondant au plan du vecteur champ électrique des pho-

tons incidents, alors que la distribution des électrons Auger était isotrope [41]. Le premier traitement théorique fut donné seulement quelques années après par Wentzel [42].

L'interprétation maintenant bien admise est que le photon X crée une lacune en couche interne et que le déclin de cet état particulier très fortement excité procède par ce que l'on appelle une cascade Auger où les électrons des couches supérieures interagissent deux à deux ; l'un comble la lacune tandis qu'un autre est éjecté. Dès lors s'ouvrait un formidable champ d'investigation puisqu'il était clair que les électrons émis étaient caractéristiques de la matière sondée soit par des électrons, soit par des photons X et même des ions. Aujourd'hui une des applications typiques de l'effet Auger est la spectroscopie des électrons Auger (Auger Electron Spectroscopy : AES) où les électrons émis servent à la caractérisation de la surface des matériaux solides.

Puisque l'état final est un continuum, on définit une probabilité d'émission d'un électron par unité de temps qui est associée à une largeur Γ et à une durée de vie $\tau = \hbar/\Gamma$. Les largeurs caractéristiques des transitions Auger Γ varient entre 0.01 et 10 eV, et donc τ varie entre 10^{-13} et 10^{-16} s. Cette durée de vie est d'autant plus courte que les électrons sont proches et échangent peu d'énergie. Dans ce rappel nous avons présenté l'effet Auger "standard" qui se produit au sein d'un atome isolé en présence d'un trou sur une couche interne. Par extension, de nombreux processus où deux électrons changent simultanément d'orbitale grâce à l'interaction bi-électronique ($1/r_{12}$) sont appelés Auger-like. Nous allons en décrire quelques uns.

Si on s'intéresse aux états doublement excités, l'analogie avec une lacune interne est évidente à ceci près que de nombreux trous sont disponibles pour le déclin des deux électrons excités (figure 4.1 B). Le spectre d'énergie des électrons éjectés peut devenir plus compliqué puisque plusieurs états finals sont possibles. Dans cette situation, on parle aussi d'auto-ionisation. La prochaine étape, en termes de complexité croissante, fait intervenir deux atomes. Si on crée une lacune interne sur une molécule, le spectre des électrons émis peut aussi devenir complexe car cette molécule une fois chargée peut être dans un état vibrationnel et rotationnel excité et que cet état a en général assez d'énergie pour faire dissocier la molécule. Les modèles utilisés font souvent appel à deux étapes : un effet Auger très rapide avant que la molécule n'ait eu le temps de vibrer (se dissocier) et ensuite les nombreux états finals doublement chargés se dissocient (figure 4.1 C).

Tout comme on invoque la formation d'une quasi-molécule pendant les collisions entre atomes dont la vitesse est inférieure à celle des électrons externes, on parle aussi d'effet Auger quasi-moléculaire lorsque celui-ci a lieu lors d'une collision lente. La lacune interne qui va permettre l'effet Auger peut avoir plusieurs origines. Si l'un des partenaires est dans un état excité, généralement métastable (par exemple He (1s 2s) 3S), on parle alors d'ionisation Penning de l'atome ou de la molécule cible B : $He^*(1s2s)3S + B \rightarrow He(1s2) + B^+ + e^-$. Si le métastable est très lent, l'émission d'électron a généralement lieu à relativement grande distance internucléaire et l'énergie de l'électron est caractéristique du potentiel d'ionisation de la cible. Les premières expériences connues sous le nom de "spectroscopie d'électrons par

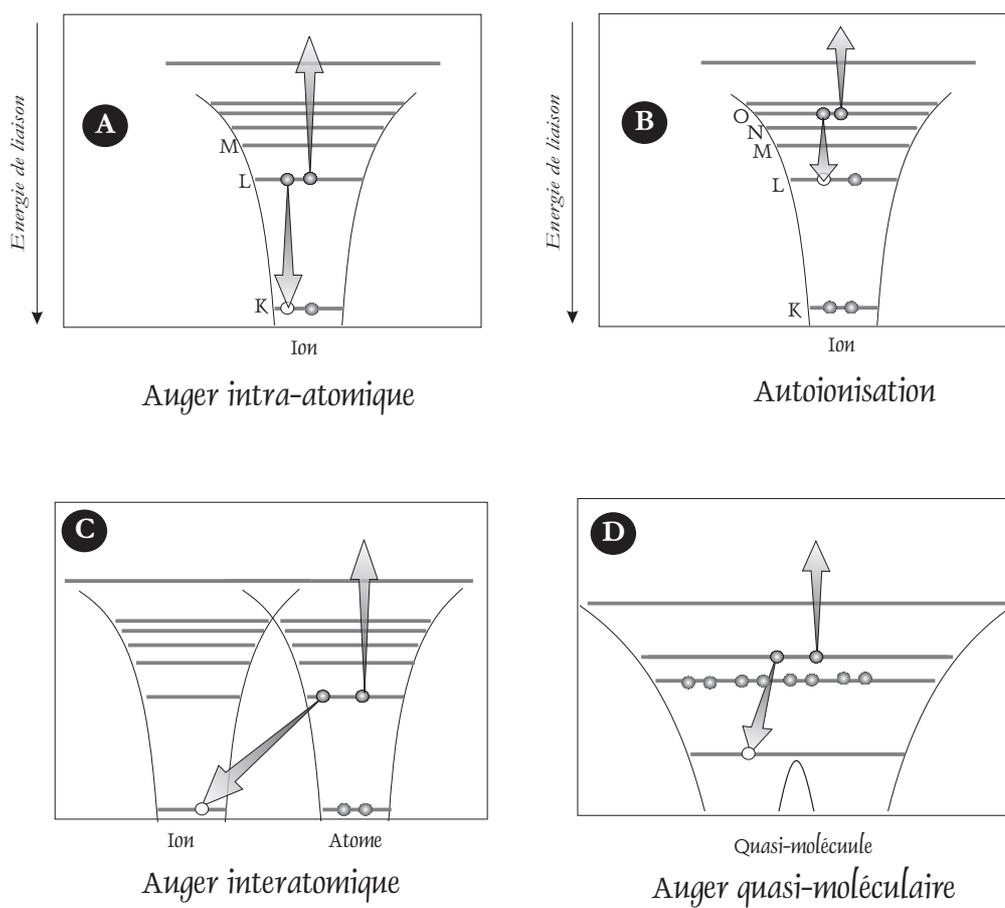


FIG. 4.1 – Représentation schématique des transitions Auger intra-atomique (A et B), inter-atomique (C et D) et entre une surface métallique et un ion. Les trous sont représentés par des sphères vides et les électrons par des sphères pleines.

ionisation Penning” ont été effectuées par Čermák(1966) [43].

Une autre possibilité est que l’un des partenaires soit un ion positif dont l’énergie potentielle (le potentiel d’ionisation du parent neutre) soit suffisante pour que la capture d’un électron externe de la cible libère assez d’énergie pour arracher un deuxième électron de la cible : $A^+ + B \rightarrow A + B^{++} + e^-$. Il s’agit alors d’un processus dit de “capture Auger”, il est assez rare pour de petites molécules car il faut que la somme des deux potentiels d’ionisation de la cible soit inférieure à l’énergie potentielle du projectile (qui pour un ion simplement chargé ne peut pas dépasser les 24.58 eV de l’hélium). Pour ces deux exemples, la lacune est apportée par un des partenaires, elle peut aussi être créée pendant la collision. Le mécanisme en jeu est la promotion des orbitales moléculaires (Fano-Lichten, Barat-Lichten[44, 45, 46, 47]) qui a lieu lorsque deux atomes s’approchent suffisamment pour que les nuages électroniques s’interpénètrent. Lors de cette promotion, le niveau d’énergie de certaines orbitales peuplées croise celui d’orbitales libres et des transferts de populations peuvent avoir lieu conduisant à la formation de lacunes internes (figure 4.2). Si ces collisions sont lentes devant le temps de vie des états excités, le

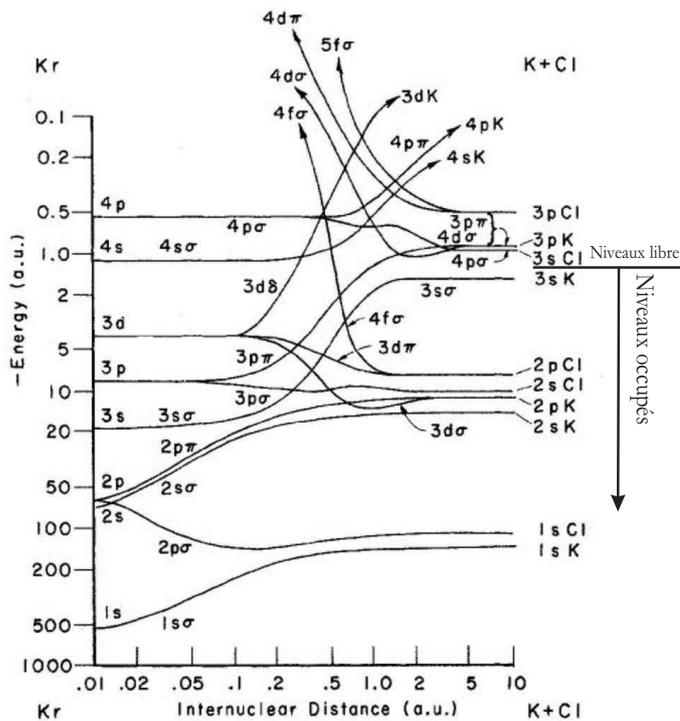


FIG. 4.2 – Énergie des orbitales moléculaires diabatiques. Par exemple la promotion de l’orbitale $4f\sigma$ provoque un croisement avec celles du $3s\sigma$, $3p\pi$, $4s\sigma$ ou encore $4s\sigma$ autorisant des transferts d’électrons et créant ainsi des lacunes internes.

déclin peut avoir lieu tant que la quasi-molécule est formée ; dans le cas des collisions rapides, pendant la collision la formation de la quasi-molécule ne conduit pas à l’émission d’un électron, l’électron est émis après la dissociation de la quasi-molécule. La variation rapide des niveaux d’énergie avec la distance internucléaire donne alors lieu à des spectres d’énergie des électrons très larges. Les sections efficaces en fonction de l’énergie des électrons émis lors de la collision

à 700 keV de Ar^{2+} sur un gaz de Kr , mesurées par Shanker et collaborateurs [48] montrent un spectre continu. Après ce rappel concernant les processus bi-électroniques sur les atomes et

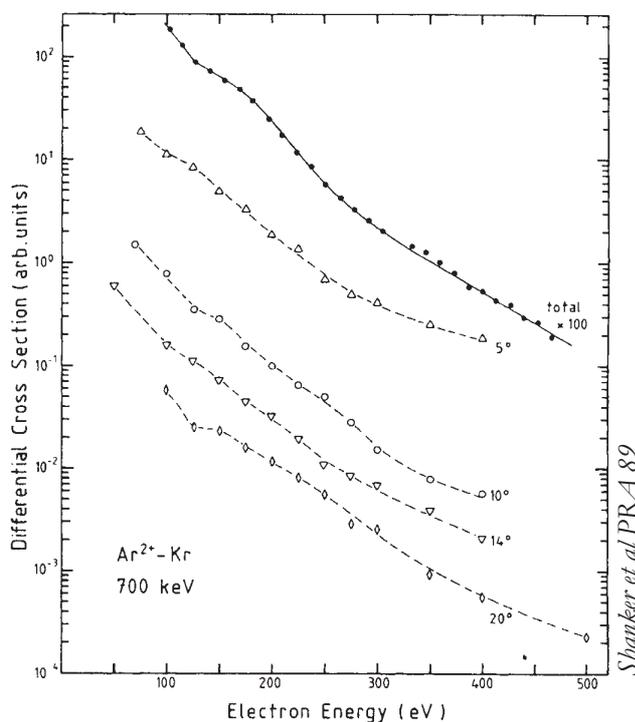


FIG. 4.3 – Section efficace différentielle en fonction de l'énergie des électrons lors de la collision $Ar^{2+} - Kr$ à 700 keV ($v=0.84$ ua). Les cercles pleins correspondent au spectre total et les autres points correspondent aux électrons en coïncidence avec les projectiles diffusés à 5, 10, 14, 20 degrés [48].

molécules, nous allons décrire plus spécifiquement les processus ayant lieu lors d'interactions d'ions et d'atomes avec les surfaces. Tout comme dans le paragraphe précédent, l'énergie potentielle apportée par le projectile est soit sous forme de potentiel d'ionisation pour des projectiles chargés soit sous forme d'énergie d'excitation pour des projectiles excités. Nous n'aborderons pas ici le cas des collisions violentes avec un atome qui peuvent donner lieu à des processus de promotion d'orbitales quasi-moléculaires. La caractéristique essentielle d'un métal est la présence d'un continuum d'états libres au-dessus du niveau de Fermi et d'un continuum d'états occupés au-dessous. Schématiquement, l'ionisation résonnante sera très rapide si des niveaux occupés du projectile sont en résonance avec des niveaux libres du métal situés au-dessus du niveau de Fermi tandis que la neutralisation résonnante sera très rapide si des niveaux inoccupés de l'ion (projectile) se retrouvent face à des niveaux occupés de la bande de conduction, sous le niveau de Fermi (figure 3.2). Pour un ion dont aucun des niveaux libres ne se situe en face de la bande de conduction, la neutralisation résonnante est bloquée et la neutralisation Auger peut devenir le processus dominant. Un électron de la bande de valence vient combler la lacune interne tandis qu'un autre électron de la bande de conduction est émis vers le vide ou promu vers les niveaux libres (au-dessus du niveau de Fermi). Dans les cas

favorables, le spectre des électrons émis est une sorte d'autoconvolution de la densité d'états de la bande de conduction [49, 50, 51]. A noter que l'interaction entre les lacunes laissées sur la surface est négligée en considérant un écrantage quasi-instantané.

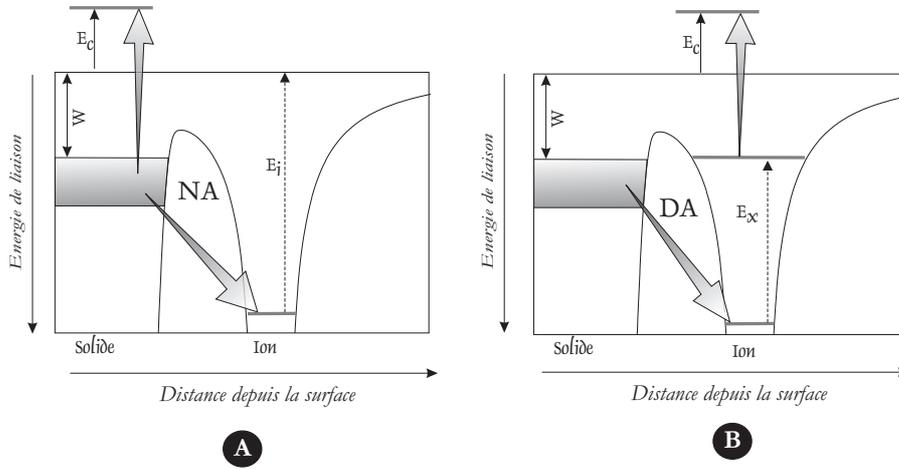


FIG. 4.4 – Représentation schématique de la neutralisation et de la désexcitation Auger sur un métal

Un autre processus bi-électronique souvent invoqué est la désexcitation Auger (figure 4.4 B). Supposons un état excité du projectile dont le niveau d'énergie est en résonance avec les états occupés du métal (et le reste tout le long de la phase d'approche) ou plus généralement sous le niveau de Fermi. Dans ce cas la désexcitation de l'électron externe est accompagnée de l'émission d'un électron du métal vers le vide ou vers les états libres. On peut noter que l'indiscernabilité des électrons peut induire le départ de l'électron du projectile et la descente de celui du métal. Cette situation est cependant difficilement isolée dans la mesure où elle est très souvent précédée en phase d'approche d'une ionisation résonnante de l'électron excité suivie d'une capture résonnante vers un niveau excité et se terminant par une désexcitation Auger mais on peut aussi être en présence d'une ionisation résonnante de l'électron excité suivie cette fois d'une neutralisation Auger. En effet le déplacement des niveaux du projectile dû à l'interaction dipôle-dipôle instantanée modifie fortement le niveau d'énergie des atomes métastables (figure 4.5) et si un processus résonnant est possible, ce dernier est en général très rapide. Notons enfin que le même type de processus indirect peut intervenir avant la neutralisation Auger : une capture résonnante vers un état libre de l'ion suivie d'une désexcitation Auger. Nous retiendrons donc que même sur des métaux souvent étudiés, la situation n'est pas toujours très simple. Les règles de base restent toujours les mêmes : les processus Auger génèrent des électrons dont l'énergie maximale est égale à $E_c = E_i - 2W$ où W est le travail de sortie et E_i le potentiel d'ionisation du projectile. Cette formule implique donc que l'interaction entre les lacunes peut être négligée ou encore que l'énergie nécessaire pour arracher un deuxième électron est la même que pour en arracher un seul. Les résultats expérimentaux de H. Winter [52, 53] sur l'aluminium montrent une neutralisation totale de l' He^+ (figure 4.6). Winter et collaborateurs interprètent cette neutralisation malgré une efficacité de 100% (aux

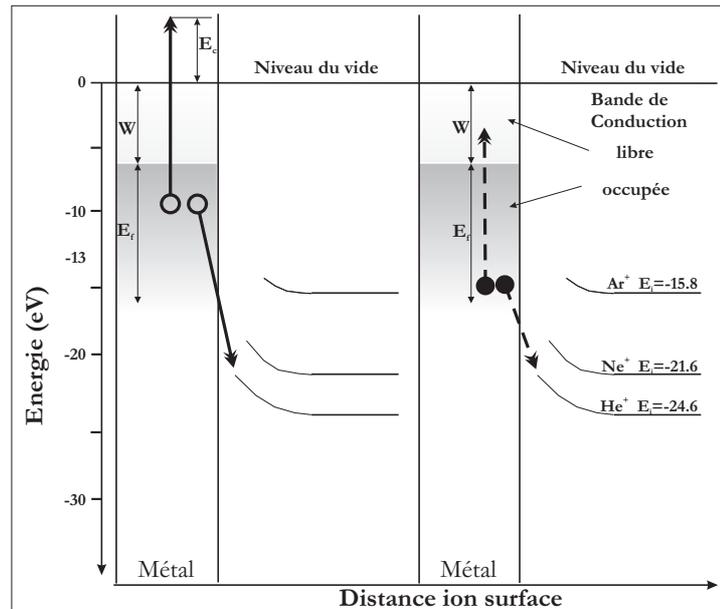


FIG. 4.5 – Représentation schématique de la neutralisation Auger des gaz rares face à un métal. A gauche : avec émission d'un électron. A droite : excitation d'un électron dans la partie libre de la bande de conduction.

basses vitesses) comme le résultat d'une neutralisation Auger et non comme une neutralisation résonnante qui est bloquée dans ce cas de figure.

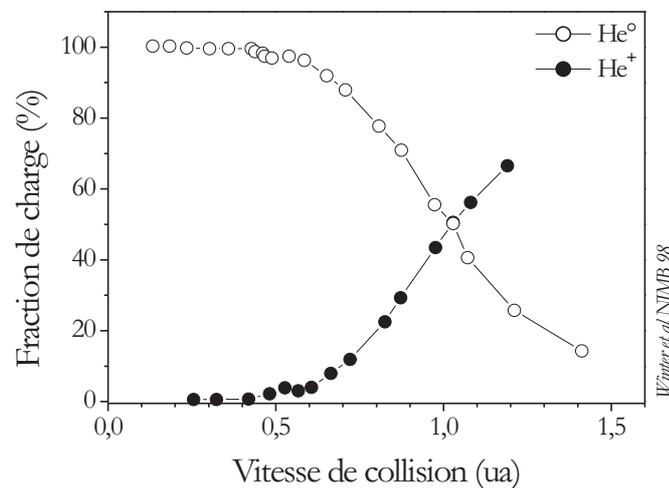


FIG. 4.6 – Fraction de He^+ et He^0 en fonction de la vitesse pour des projectiles He^+ en collision sur $Al(111)$ [53]. Le travail de sortie $W=4.3$ eV, l'énergie de Fermi $\epsilon_f = 10.6$ eV et le potentiel d'ionisation $E_i=24.6$ eV. (La remontée de la fraction des ions positifs en fonction de la vitesse est due à l'ionisation Auger (IA) cinématiquement assistée des neutres formés à la surface : L' IA est le processus inverse de la NA. Ici l' IA est possible car les paries libres et occupées de la bande de conduction se déplacent en fonction de la vitesse)

4.2 Neutralisation Auger sur une surface isolante

Pour espérer isoler un processus bi-électronique, il faut sélectionner des conditions expérimentales pour lesquelles les processus mono-électroniques sont bloqués. C'est la stratégie suivie par Hecht et al [54] qui ont étudié les collisions d'ions de gaz rares légers tels que He et Ne sur une surface de LiF . Le niveau fondamental de ces ions, respectivement $24.6 eV$ et $21.6 eV$, est situé très en-dessous du niveau de la bande de valence du LiF ($F(2p)$, $13 eV$) et très au-dessus de celui des états $F(2s)$ ($30 eV$) (figure 4.8).

La figure 4.7 montre que pour une gamme de vitesses du projectile allant de 0.09 à $0.12 ua$ une fraction substantielle des projectiles Ne^+ et de l' He^+ est diffusée sans être parvenue à capturer un électron alors que, dans les mêmes conditions, les projectiles d' Ar^+ sont complètement neutralisés. Plus précisément ces résultats montrent l'existence d'un palier à basses vitesses entre $0.045 ua$ ($1 keV$) et $0.11 ua$ ($6 keV$). En ajustant l'angle d'incidence θ en fonction de l'énergie du projectile E_0 (par ex : 3.1 degrés d'incidence à $1 keV$ et 1.2 degrés à $6 keV$) ces auteurs ont maintenu constante l'énergie perpendiculaire $E_{\perp} = E_0 \sin^2 \theta$. Le temps d'interaction avec la surface est ainsi le même pour toutes les vitesses de collision alors que le nombre de sites rencontrés à une "altitude" donnée croît linéairement avec la vitesse de collision. L'existence d'un plateau suggère une interprétation en termes de taux de neutralisation par unité de temps plutôt qu'en termes de probabilité par site halogène rencontré. Ces auteurs ont donc émis l'hypothèse que la capture procède par neutralisation Auger, ils ont ainsi déduit que ce processus est bien plus lent sur un isolant que sur un métal, plus précisément environ 100 fois plus lent que sur de l'aluminium. En analysant les niveaux d'énergie des ions He^+ et

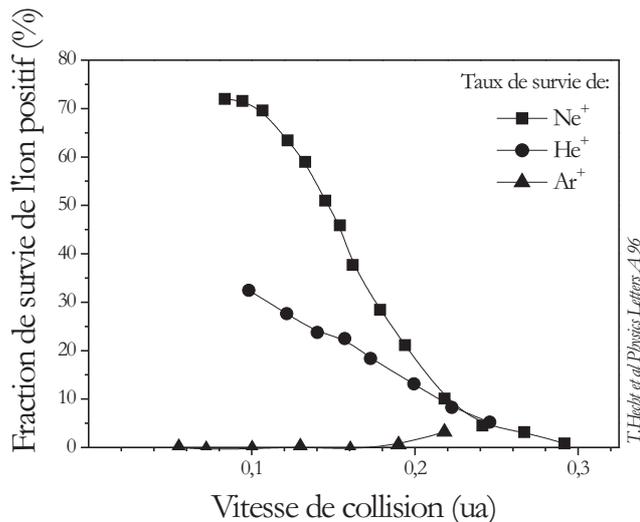


FIG. 4.7 – Fraction de He^+ , Ne^+ et Ar^+ diffusée après collision d'ions positifs sur $LiF(001)$ en fonction de la vitesse de collision. On remarque que pour une vitesse inférieure à $0.11 ua$ la survie du Ne^+ est importante alors que l' Ar^+ est presque totalement neutralisé [54].

Ne^+ par rapport à la position de la bande de valence, ces auteurs ont remarqué que, au moins pour le Néon, l'accord énergétique n'est pas parfait en ce sens que l'énergie potentielle de 21.6 eV associée aux ions Ne^+ est inférieure au double de l'énergie du haut de la bande de valence estimé vers 11.5-12 eV. L'interprétation du faible taux Auger est donc centrée sur le fait que contrairement au cas des métaux il n'existe pas de bande de conduction située sous le niveau du vide et que par conséquent la neutralisation Auger passe nécessairement par l'émission d'un électron. En outre ces auteurs suggèrent que les deux électrons proviennent de sites halogènes différents mais ils négligent explicitement l'énergie qui pourrait être associée à la présence de ces deux trous. Nous avons donc appliqué notre technique de coïncidence à ce système avec

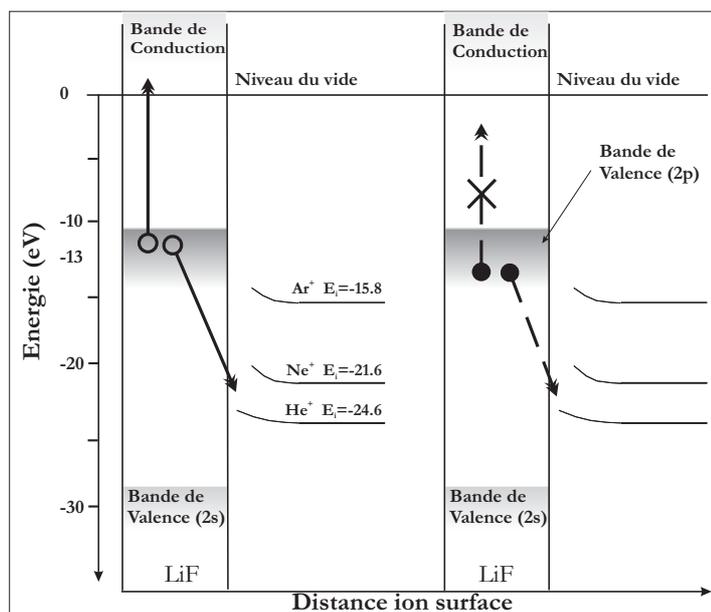


FIG. 4.8 – Représentation schématique des niveaux d'énergie sur le LiF et de la NA des ions Ne^+ , He^+ et la NR de l' Ar^+ .

l'espoir de calibrer ainsi très efficacement notre détecteur d'électrons sans avoir recours à une source extérieure. Pour un faisceau incident de Ne^+ , chaque Ne^0 détecté doit correspondre à un électron émis et un seul. Pour vérifier ce second point, nous nous sommes d'abord assurés qu'un projectile de Ne^0 d'énergie inférieur à 2 keV ne peut pas induire d'émission électronique tout au moins pour des angles d'incidence inférieurs à 3 degrés.

4.3 Neutralisation du Ne^+ : formation du trion

Résultats

En accord avec les résultats de Hecht *et al*, nous observons effectivement une faible neutralisation des ions Ne^+ sur une surface de LiF. A petit angle d'incidence où la probabilité de piégeage par la charge image est élevée, la probabilité de capturer un électron est même

suffisamment faible pour que l'on puisse observer des "ricochets" sur la surface. Ce phénomène connu depuis longtemps sur les métaux est dû à l'effet combiné de l'attraction par la charge image et de la divergence angulaire induite par l'agitation thermique des atomes de la surface lors du processus de diffusion quasi-spéculaire. L'effet de la charge image permet de calculer l'énergie image E_{im} accumulée entre $Z = \infty$ et $Z = Z_{tournant}$ et donc de définir pour chaque énergie un angle critique $\theta_c = \arcsin \sqrt{\frac{E_{im}}{E_0}}$. Si, à cause de la largeur finie du profil de diffusion, une particule chargée quitte la surface avec un angle inférieur à l'angle critique θ_c elle retombe nécessairement sur la surface. Les seules chances de sortie sont soit la neutralisation soit une diffusion à un angle $\theta > \theta_c$ lors du rebond suivant. Ces travaux détaillés dans la thèse de J. Villette [14] n'ont été possibles que parce que les ions Ne^+ se neutralisent très peu à chaque impact (l'énergie perpendiculaire initiale est inférieure à 1 eV) c'est-à-dire tant que les ions Ne^+ ne peuvent s'approcher très près de la surface.

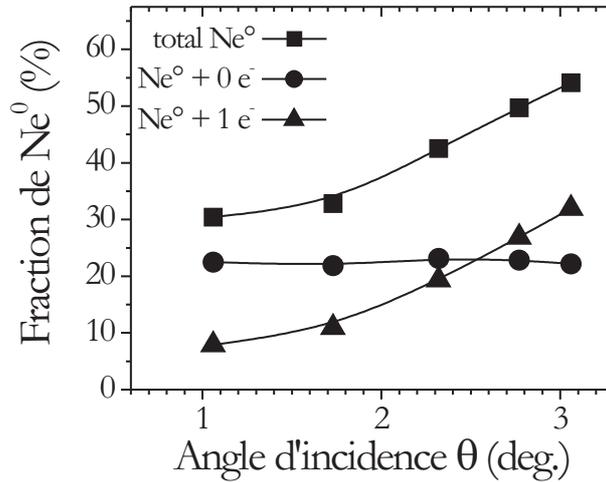


FIG. 4.9 – Fraction de Ne^0 formés sur du $LiF(001)$ en fonction de l'angle d'incidence. Les carrés noirs représentent la fraction totale des Ne^0 diffusés. Les cercles noirs représentent la fraction totale des Ne^0 diffusés en coïncidence avec zéro électron émis alors que les triangles noirs représentent les Ne^0 diffusés en coïncidence avec un électron. (projectiles Ne^+ à 2 keV)

Si on augmente l'angle incidence, la figure 4.9 montre que la fraction de neutre augmente rapidement de 30 à 55% pour des projectiles Ne^+ de 2 keV. Dans ce type de variation, l'énergie perpendiculaire augmente rapidement de sorte que l'ion Ne^+ s'approche de plus en plus de la surface, alors que le temps d'interaction et le nombre de sites visités diminuent. Le taux de neutralisation est donc très sensible à la distance minimale d'approche.

La coïncidence avec l'émission d'électrons révèle un autre aspect plus surprenant. Une fraction des Ne^0 formés (figure 4.9) n'est pas corrélée avec l'émission d'un électron. Il existe donc deux processus de neutralisation, l'un associé à l'émission d'un électron et l'autre non. Tout comme dans le cas des collisions de H^+ de basse énergie où le bilan d'énergie corrélé

à l'absence d'électron émis nous a permis d'identifier le peuplement des excitons de surface, nous verrons plus loin que deux électrons ont été arrachés de la bande de valence mais que l'un de ces électrons est resté sur la surface dans un état excité de la surface qui reste à définir.

La figure 4.9 montre aussi que l'augmentation de la fraction de Ne^0 avec l'angle d'incidence est presque entièrement imputable à la neutralisation accompagnée de l'émission d'un électron tandis que la neutralisation sans émission électronique ne varie que très peu. Ce comportement suggère donc que le processus qui n'est pas associé à l'émission d'électron a lieu plus loin de la surface tandis que celui qui conduit à l'émission d'électron n'a lieu qu'au voisinage du point tournant, plus près de la surface.

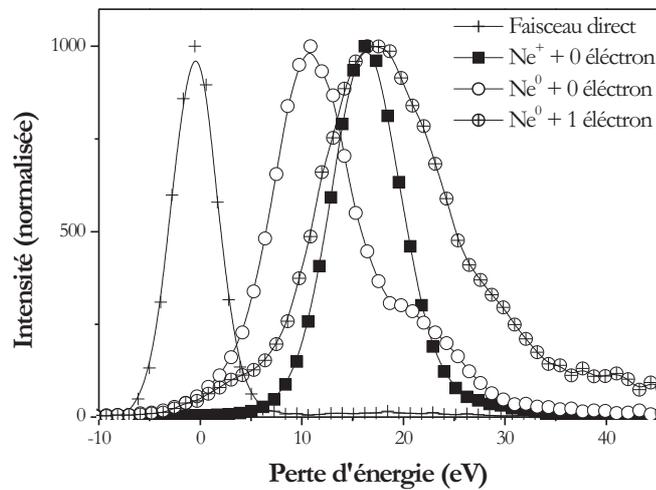


FIG. 4.10 – Perte d'énergie du Ne^+ et du Ne^0 diffusés en fonction du nombre d'électron émis. (projectils Ne^+ 2 keV à 2.7 degrés d'incidence)

On observe donc trois processus : la diffusion quasi-élastique (au sens électronique) des ions Ne^+ et deux processus de neutralisation, l'un associé à l'émission d'électron et l'autre pas. L'information énergétique est reportée sur la figure 4.10. On observe pour les ions Ne^+ diffusés une perte d'énergie de 16.9 eV due principalement au couplage avec les phonons optiques (2.2.2).

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

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

On voit sur ce graphe que les pics des pertes d'énergie associés aux neutres diffusés présentent un excès d'énergie par rapport à la moitié du pic de perte d'énergie associée au Ne^+ diffusé. En effet, puisque la probabilité totale de neutralisation reste faible, les ions sont neutralisés, en moyenne, à l'apex de la trajectoire ; la perte d'énergie par couplage aux phonons optiques est

donc, en moyenne, moitié moindre. La perte d'énergie élastique par collision binaire ΔE_{bin} est évaluée à partir des mesures de la section 2.2.2 (figure DE élastique), celle-ci peut être négligée aux plus petits angles. A chaque angle d'incidence, on déduit le défaut d'énergie *électronique* ΔE_A et ΔE_T associé aux deux processus de neutralisation.

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

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

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

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

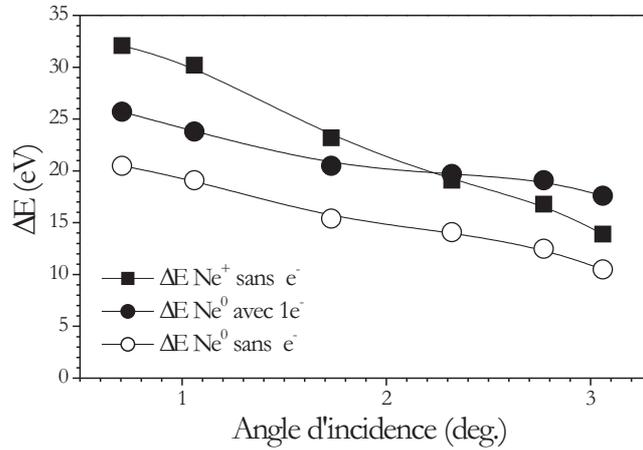


FIG. 4.11 – Perte d'énergie des principales voies de sortie en fonction de l'angle d'incidence

Le comportement angulaire de ces trois pertes d'énergie est reporté sur la figure 4.11.

Pour le processus de transfert où un électron est capturé et un autre est émis (du type Auger), le défaut d'énergie $\Delta E_A = \Delta E_{seuil} + E_e$ contient l'énergie cinétique de l'électron E_e dont on peut s'affranchir facilement en soustrayant l'énergie des électrons émis. Avec ces précautions, la valeur calculée ne dépend pas de l'angle d'incidence comme le montre la figure 4.12. La valeur élevée de $\Delta E_{seuil} = 7.5 \pm 1$ eV signifie que la neutralisation n'est pas résonnante et nécessite un couplage avec l'énergie cinétique du projectile.

On pouvait, en partie, s'y attendre puisque le potentiel d'ionisation du néon ($Ei_{Ne} = 21.6$ eV) est inférieur à deux fois l'énergie de liaison E_{bv} d'un électron de valence ($E_{bv} \simeq 13$ eV mesurée en surface [36]). Par ailleurs il ne faut pas omettre l'énergie E_{tt} d'interaction entre les deux lacunes créées. En réalité, la question n'est pas aussi simple qu'il y paraît. Si on applique la procédure admise sur les métaux, l'énergie à prendre en compte est celle du haut de la bande de conduction (niveau de Fermi) et la répulsion entre trous est négligée car la

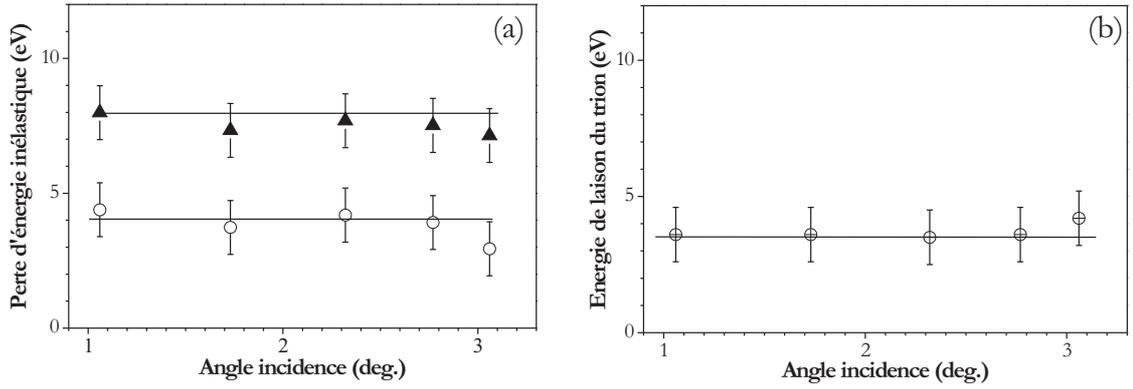


FIG. 4.12 – Pertes d'énergie "électroniques" en fonction de l'angle d'incidence et énergie de liaison du trion.

a) Les triangles pleins correspondent à la perte d'énergie (ΔE_{seuil}) inélastique en coïncidence avec un électron au seuil de l'émission (un électron d'énergie cinétique nulle). Les cercles correspondent à la perte d'énergie (ΔE_T) en coïncidence avec zéro électron émis. b) L'énergie de liaison du trion

mobilité électronique élevée permet un écrantage quasi-instantané. La valeur très élevée du défaut d'énergie mesuré ci-dessus montre bien que la situation est différente sur un isolant tel que LiF. Nous allons d'abord dériver une valeur pour E_{tt} en utilisant l'énergie associée au centre de la bande de valence puis nous nous interrogerons sur la signification de ce choix. En résumé, les contributions qui interviennent dans ce défaut d'énergie électronique ΔE_{seuil} associé à l'émission d'un électron d'énergie cinétique nulle sont :

$$\Delta E_{seuil} = 2 \times E_{bv} + E_{tt} - E_{i_{Ne}} \quad (4.1)$$

Ainsi en prenant $E_{bv} = 13$ eV, on obtient une valeur de 3.1 ± 1 eV pour l'énergie E_{tt} d'interaction des trous [55] :

$$E_{tt} = 3.1 \pm 1 \text{ eV}$$

Cette valeur correspond à la répulsion coulombienne entre deux charges placées dans le vide, séparées d'une distance de $8,5 \text{ ua}$, proche de la valeur du paramètre de maille du LiF. Ici nous avons affaire à une transition du type Auger à trois centres. Il n'est pas totalement hors de propos de considérer que les sites F^- actifs à la surface sont les plus proches possibles, la distance la plus courte séparant deux sites halogènes dans le réseau cristallin étant $5,4 \text{ ua}$. Même si on considère que les électrons sont localisés sur les sites F^- , un Ne^+ passant entre ces deux sites interagit de manière indiscernable avec les électrons des deux sites F^- . La valeur de la répulsion coulombienne trouvée correspondrait alors à une constante d'écran égale à 0.65 qui compte tenue de la constante diélectrique du LiF ($\epsilon_\infty = 1.93$) semble être raisonnable. Il convient d'ajouter pour être tout à fait complet que le fait d'arracher un deuxième électron du même site coûterait environ 10 eV supplémentaires [56]. Nous avons vu cependant que

la détermination de cette valeur dépend fortement de celle retenue pour l'énergie de liaison initiale des électrons, ce qui nous pousse à nous interroger sur la signification de la largeur de la bande de valence dans le cas d'un isolant.

Pour un isolant avec une très faible courbure de la bande de valence, la largeur est donnée principalement par la durée de vie d'un trou. Cette durée de vie est de l'ordre de $10^{-15} s$ pour LiF et correspond à une largeur de bande plutôt étroite (pour un solide) de l'ordre de 2 eV. La durée de vie d'un seul trou est faible car l'énergie associée à ce trou ne dépend pas de sa localisation sur un site ou sur un autre. Comme de plus le recouvrement des fonctions d'ondes électroniques est fort entre deux sites voisins, l'intégrale d'échange est élevée et le trou "saute" rapidement d'un site à l'autre. La situation est bien différente lorsque deux trous sont impliqués car l'énergie du système dépend de la distance entre ces trous. Donc ou bien les deux trous bougent ensemble ou bien ils échangent de l'énergie avec le réseau. Dans les deux cas on voit que l'échelle de temps est nécessairement beaucoup plus longue que celle associée au saut d'un trou unique. En conséquence on ne peut pas invoquer une largeur de bande de 2 eV et choisir le haut de la bande de valence sous prétexte que cette valeur serait plus favorable. D'ailleurs à supposer que les trous soient très mobiles, E_{tt} serait plus faible et impliquerait une valeur plus élevée pour E_{bv} , ce qui serait défavorable à la transition (*cf* équation 4.1). À l'inverse le choix présenté ici de négliger la largeur ($E_{bv} = 13 eV$) conduit à une valeur E_{tt} qui est cohérente avec une paire de trous localisés, au moins pendant le temps de l'interaction.

Pour le processus qui n'est pas corrélé à l'émission d'électron, le défaut d'énergie ΔE_T ne dépend pas non plus de l'angle d'incidence (figure 4.12). La valeur mesurée $\Delta E_T = 4 \pm 1 eV$ permet d'exclure un processus de neutralisation résonnante. Ce défaut ne correspond pas à celui associé à la capture d'un seul électron $2p$ (situé à 13 eV sous le niveau du vide) de la bande de valence car la perte d'énergie associée serait $\Delta E \simeq 13 - 21.6 = -8.6 eV$. Il ne correspond pas non plus à la capture des électrons du coeur ($2s$) [57] du fluor correspondant à une perte d'énergie $\Delta E \simeq 36 - 21.6 = 14.4 eV$. Sachant qu'au moins un électron est capturé depuis la bande de valence on en conclut qu'une énergie supplémentaire de $E_{ex} = 12.6 \pm 1 eV$ ($E_{ex} = I_{Ne} + \Delta E_T - E_{bv}(2p) = 21.6 + 4 - 13$) est déposée sur la surface. Il s'agit donc d'un processus de "transfert-excitation" où un électron est capturé et une excitation de plus de 10 eV est laissée sur la cible. La surprise vient du fait que l'énergie de cette excitation est très proche de l'énergie nécessaire pour arracher un électron supplémentaire de la bande de valence !

On peut aussi aborder le problème en termes d'énergie de liaison en comparant le défaut d'énergie ΔE_T avec ΔE_{seuil} , la valeur mesurée pour le processus de transfert-ionisation (celui associé à l'émission d'un électron). La figure 4.12 montre que cette différence d'énergie $E_t = \Delta E_{seuil} - \Delta E_T$ s'élève à $3.5 \pm 1 eV$ et varie peu avec l'angle d'incidence. Puisqu'on la compare au défaut d'énergie de seuil pour l'émission d'un électron, cette différence d'énergie correspond à l'énergie de liaison de l'état excité en question. Nous avons donc identifié un état de surface dont l'énergie de liaison est $3.5 \pm 1 eV$ mais correspond à une excitation laissée à la surface

de 12.6 eV. Cette contradiction apparente disparaît si on admet que l'électron capturé et l'excitation électronique sont voisins et forment un tout. Il s'agit d'une excitation électronique du système formé de deux trous et d'un électron. Nous avons précédemment évoqué l'existence d'excitons de surface situés à 1 eV sous le niveau du vide. La différence importante entre la valeur moyenne de l'énergie de liaison de l'exciton "simple" identifié alors et celle de l'état qui nous intéresse ici est due au fait que deux électrons ont été arrachés de la bande de valence, l'électron excité peut ainsi être délocalisé sur ces deux lacunes. On peut ainsi parler d'excitons quasi-moléculaires. On trouve mention de cette sorte d'exciton à deux centres dans la littérature sous le nom de *trion* [58]. La seule observation expérimentale provient de l'analyse détaillée des raies satellites dans les spectres de photo-électrons dans des halogénures de cuivre [59]. Le paradoxe initial d'une énergie totale proche de l'énergie nécessaire à l'ionisation d'un électron se retrouve dans l'énergie totale de cet état excité. Le problème devient assez original si on considère ce trion comme une quasi-molécule excitée dont les noyaux sont des lacunes ; l'énergie totale du système est quasi nulle puisque l'énergie de liaison électronique (3.5 ± 1 eV) est voisine de l'énergie de répulsion entre les lacunes (3.1 ± 1 eV). Il s'agit en outre de la première observation de cet état en surface. Pour être tout à fait complet on peut ajouter que cet état excité possède certainement un grand nombre d'états excités, comparable à ceux d'une molécule de H_2^+ . Par conséquent l'énergie moyenne mesurée représente une moyenne de la distribution des états peuplés.

Notons que la valeur du défaut d'énergie des atomes Ne^0 sans émission électronique est identique à celle reportée, sans coïncidence avec les électrons par Borisov *et al* [25] en tant que défaut d'énergie associé à la neutralisation Auger. Comme le processus dominant de neutralisation à petit angle est celui qui n'émet pas d'électron, il est normal que les valeurs soient proches. En revanche, l'interprétation de cette valeur est ici différente.

4.3.1 Spectre d'énergie des électrons

Notre technique de coïncidence

Nous avons vu que notre technique de coïncidence permet d'isoler les particules diffusées associées à l'émission d'électrons. A l'inverse, nous pouvons aussi, pour chaque particule diffusée, sélectionner un pic de perte d'énergie et obtenir le spectre de temps de vol des électrons détectés. Pour les collisions sélectionnées ici, seul un pic du spectre de perte d'énergie des atomes Ne^0 est associé à l'émission d'électrons. (A plus haute énergie, par contre la possibilité de distinguer les électrons associés à différents processus est plus originale). Le spectre de temps de vol des électrons (figure 4.13) ne présente pas de structure marquée. Le diagramme à deux dimensions du temps de vol des ions en fonction du temps de vol des électrons montre une corrélation entre ces deux grandeurs (figure 4.14). Le temps de vol des ions augmente lorsque le temps de vol des électrons diminue. Les électrons les plus énergétiques sont émis par les

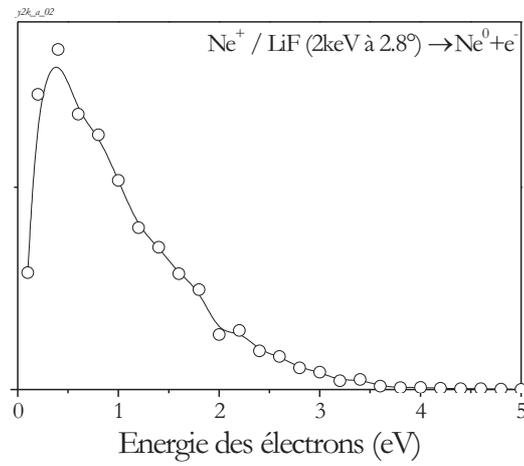


FIG. 4.13 – Spectre d'énergie des électrons mesuré en coïncidence avec les Ne^0 diffusés, pour le système $Ne^+ 2 keV$ en incidence à 2.8 degrés.

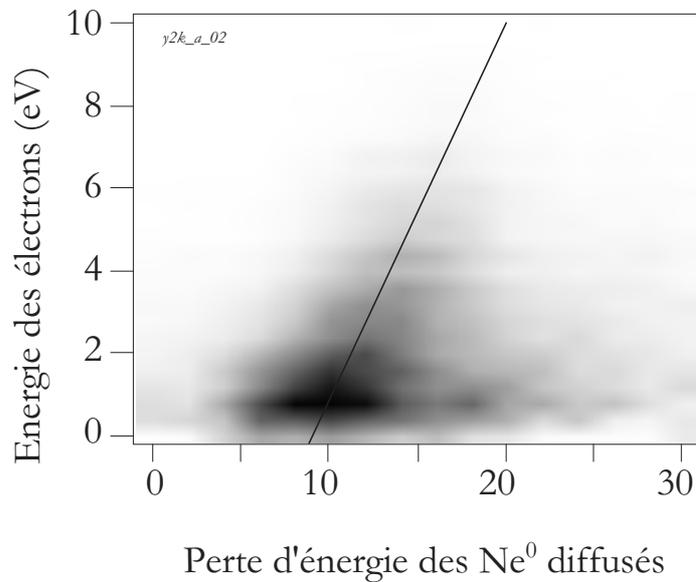


FIG. 4.14 – Spectre bidimensionnel de l'énergie des électrons en fonction de la perte d'énergie des Ne^0 diffusés.

particules diffusées ayant perdu plus d'énergie (la droite sur la figure 4.15). Pour transformer le temps de vol des électrons en spectre d'énergie, il faut maintenant évaluer précisément l'origine du temps de vol des électrons. Pour les ions, une erreur de quelques ns sur un temps de vol de plusieurs microsecondes est sans conséquence, en revanche, le temps de vol d'un électron de 1,10 ou 100 eV d'énergie est de 50, 16 ou 5 ns respectivement. Pour affiner l'évaluation de l'origine du temps de vol nous utilisons le détecteur central (désigné par PÔLE sur la figure 1.6) situé au sommet à 10.5 cm de la cible contre 6 cm pour les autres détecteurs (désigné par HAUT sur la figure 1.6). La valeur précise de l'origine des temps de vol est ajustée de manière à ce que le spectre du temps de vol mesuré par le détecteur central soit identique à ceux issus des détecteurs de la rangée voisine. Le spectre d'énergie des électrons obtenu ainsi montre que la plupart des électrons sont émis avec une énergie inférieure à un eV. Le diagramme de corrélation entre l'énergie des ions et des électrons est difficile à exploiter car l'intensité diminue rapidement pour des énergies d'électrons de quelques eV. Pour mieux faire ressortir la

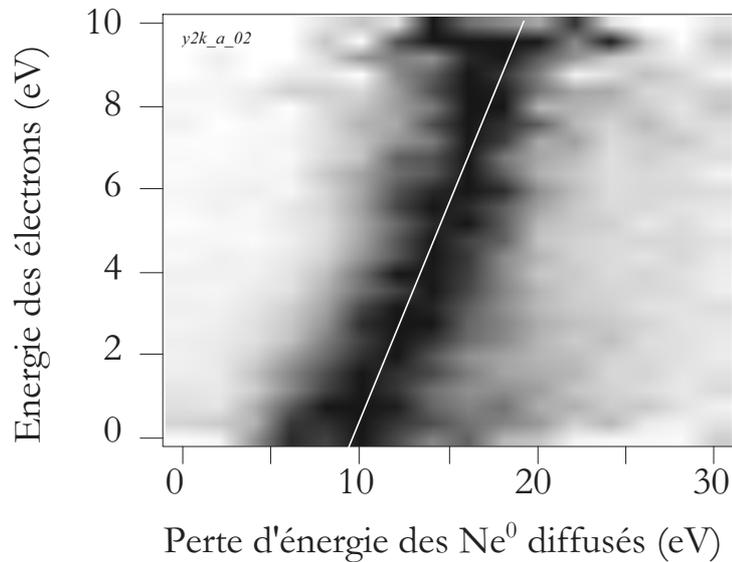


FIG. 4.15 – Spectre bidimensionnel normalisé de l'énergie des électrons en fonction de la perte d'énergie des Ne^0 diffusés, où pour chaque énergie des électrons le spectre de temps de vol des ions est normalisé à une intensité arbitraire.

corrélation entre l'énergie des ions et l'énergie des électrons, la figure 4.15 représente le même diagramme que la figure 4.14 mais, pour chaque énergie des électrons, le spectre de temps de vol des ions est normalisé à une même intensité arbitraire. Cette procédure qui détruit l'information sur l'intensité des électrons, permet en revanche de suivre le déplacement du pic de perte d'énergie des ions en fonction de l'énergie des électrons. La droite représentée correspond à une pente unité, c'est-à-dire à la conservation stricte de l'énergie entre le projectile diffusé et l'électron émis. À la précision expérimentale près, il apparaît alors très clairement que toute l'énergie perdue par les ions, au-dessus d'un certain seuil, est emportée par les électrons.

4.3.2 Interprétation

Modélisation de la neutralisation et distance critique

Les deux processus de neutralisation (avec et sans électron) font intervenir deux lacunes sur la surface. Ils ne diffèrent que par l'énergie de l'électron qui absorbe l'énergie de la transition ; dans un cas celui-ci est émis dans le vide avec une faible énergie cinétique et dans l'autre il se retrouve faiblement lié sur la surface. Dans l'esprit de la théorie du défaut quantique, il ne devrait pas y avoir de discontinuité au voisinage du seuil, les états de Rydberg sous le seuil remplacent efficacement le continuum situé au-dessus du seuil. Il semble alors naturel de penser que les mécanismes de population sont identiques dans les deux cas. Pour étayer cette hypothèse sur des bases quantitatives, nous avons développé une simulation numérique qui tente de reproduire nos observations, à commencer par la dépendance angulaire très différente de ces deux processus. Nous avons donc modifié notre programme de trajectoires classiques sur une surface dont l'orientation cristallographique et l'agitation thermique sont fixées. Les potentiels binaires entre un projectile de Ne^0 et les ions de Li^+ et F^- du réseau avaient déjà été calculés par A.G. Borisov et l'utilisation des mêmes potentiels pour l'interaction binaire avec un projectile de Ne^+ avait donné de très bons résultats sur les simulations de ricochet sur la surface [14, 27]. Rappelons que le programme se contente d'intégrer la trajectoire du projectile dans le champ de force créé par la charge image et par les atomes de la surface déplacés de leur position d'équilibre par l'agitation thermique. Ces déplacements sont tirés au hasard selon une distribution gaussienne donnée par la température. Par contre, leur position reste fixe pendant la collision car le temps de collision est bien plus court que le temps de vibration. Nous sommes donc partis d'un programme qui reproduit correctement le profil de diffusion des ions Ne^+ et la perte d'énergie par interaction avec les phonons optiques. Les trajectoires qui donnent lieu à des ricochets apparaissent naturellement dans ce calcul mais ce phénomène est faible pour des angles d'incidence supérieurs au degré. Il ne reste plus qu'à décrire, tout au long de la trajectoire, l'absorption de la population P de Ne^+ due à la neutralisation : $P(t+dt) = (1 - \Gamma dt)P(t)$. Nous avons pour cela choisi une forme exponentielle locale du taux de neutralisation centrée sur les ions F^- de la cible : $\Gamma(R) = \Gamma_0 \exp(-R/R_0)$. La variation du taux de neutralisation avec l'angle d'incidence est bien reproduite avec les paramètres $\Gamma_0 = 1,1$ au et $R_0 = 0,4$ au. La faible valeur du rayon d'atténuation confirme que la neutralisation augmente très vite lorsque l'on s'approche de la surface et justifie *a posteriori* la forme locale : $\Gamma(R)$ plutôt que planaire $\Gamma(Z)$ du taux de neutralisation, sachant que les électrons sont localisés sur les sites halogènes.

Plutôt que de séparer le taux de neutralisation globale déterminé ci-dessus en deux composantes correspondant aux deux processus observés, nous avons considéré que ces deux processus dérivent d'un même mécanisme mais que l'un a lieu à grande distance et l'autre plus près de la surface, définissant ainsi une distance critique R_c . La figure 4.16 montre que pour une valeur de $R_c = 2.4 u.a.$ l'ajustement sur les données est excellent. A ce niveau, nos me-

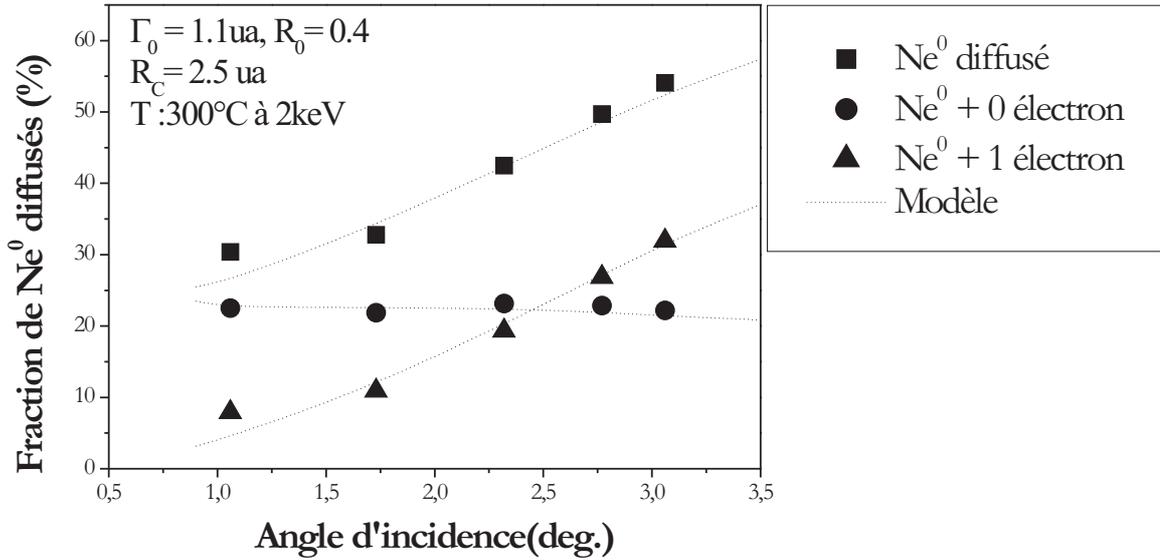


FIG. 4.16 – Fraction de neutre en fonction de l'angle d'incidence. Les pointillés correspondent aux résultats de la simulation avec des potentiels d'interaction provenant des calculs Hartree-Fock (potentiels calculés par AG Borisov).

sures sont donc parfaitement compatibles avec un modèle de neutralisation fixé par une durée de vie $\Gamma(R) = 1.1 \exp(-R/0.4)$ qui varie de manière exponentielle avec la distance aux sites F^- . Pour une distance $R > R_c$ ce couplage peuple les états de type trion tandis que pour $R < R_c$ le système décline par émission d'électrons. Les paramètres obtenus dans cette simulation donnent une vision très locale du processus de neutralisation. La neutralisation est si sensible à la distance minimale d'approche que l'agitation thermique joue un rôle important pour donner une chance aux ions Ne^+ d'approcher plus près des sites F^- . Cette sensibilité est particulièrement visible à $1 keV$ et avec un angle d'incidence de 1 degré. La figure 4.17 suggère que, dans ces conditions, la seule chance de neutralisation provient de la rencontre avec un site F^- particulièrement "sorti" de la surface. Dans la mesure où ce régime est aussi celui pour lequel les ricochets sur la surface sont importants, nous n'avons pas entrepris de simulation. La figure 4.20 montre les résultats obtenus avec des projectiles He^+ de $1 keV$ qui concluent également à une valeur voisine de l'énergie du trion. Le potentiel d'ionisation de l'hélium $Ei_{He} = 24.6 eV$ est plus élevé que celui du néon de $3 eV$, ce qui réduit le défaut d'énergie pour un processus Auger. Nos mesures à $1 keV$ à 1.1 degrés d'incidence indiquent 80% de neutralisation sur une cible de LiF.

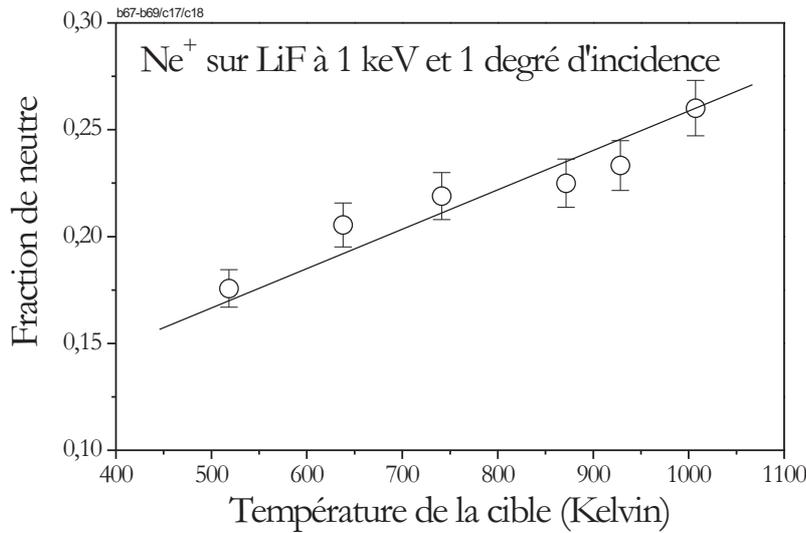


FIG. 4.17 – Évolution de la fraction de neutres diffusés pour des ions Ne^+ 1 keV à 1.1 degrés

Modèle quasi-moléculaire

Il reste maintenant à compléter cette description empirique par une description de l'évolution des niveaux d'énergie du système près de la surface. Autrement dit, nous venons de modéliser la neutralisation par une durée de vie, or nous avons vu que la formation du trion et l'émission d'un électron étaient associées à une perte d'énergie. Il reste à comprendre comment le projectile peut fournir les 7.5 eV nécessaires à l'émission d'électron. On peut dans un premier temps se contenter de remarquer que le potentiel binaire $Ne^0 - F^-$ calculé par Andreï Borisov est a priori compatible avec les pertes d'énergie mesurées puisque les valeurs de répulsion inter-atomique de 4 et 8 eV sont atteintes respectivement pour des valeurs de R égales à 2.5 et 3 au. Pour approfondir cet aspect, Andreï Borisov a détaillé son calcul en faisant apparaître l'évolution de l'énergie des orbitales Hartree-Fock. La figure 4.18 montre que lorsque l'ion Ne^+ s'approche de l'ion F^- (plongé dans le réseau de Madelung de la surface) l'orbitale $2p_z$ du fluor est fortement promue tandis que celle du néon est abaissée. Cet effet est particulièrement important pour les orbitales $2p_z$ qui sont orientées le long de l'axe moléculaire. Dès lors l'énergie gagnée par la capture d'un électron depuis l'orbitale $2p_z$ du fluor sur l'orbitale $2p_z$ du néon augmente rapidement. A l'infini elle vaut approximativement 8.6 eV, puis à $R = 3 \text{ ua}$, 13 eV et enfin vaut 16 eV vers $R = 2.4 \text{ ua}$. A cette dernière distance, l'énergie libérée par la capture est suffisante non seulement pour arracher un deuxième électron sur un site quelconque de la bande de valence (13 eV) mais elle est suffisante pour arracher cet électron d'un site voisin au site où le premier électron a été arraché, ce qui nécessite $E_{tt} = 3.1 \text{ eV}$ supplémentaire. Sachant que le calcul ne contient aucun paramètre ajustable, l'accord avec la distance critique dérivée des simulations est tout à fait remarquable. Même si cet accord est

peut-être le fruit du hasard, la description énergétique produite par la théorie d'une part, et le modèle de neutralisation dérivé de l'expérience d'autre part, sont quantitativement tout à fait cohérents.

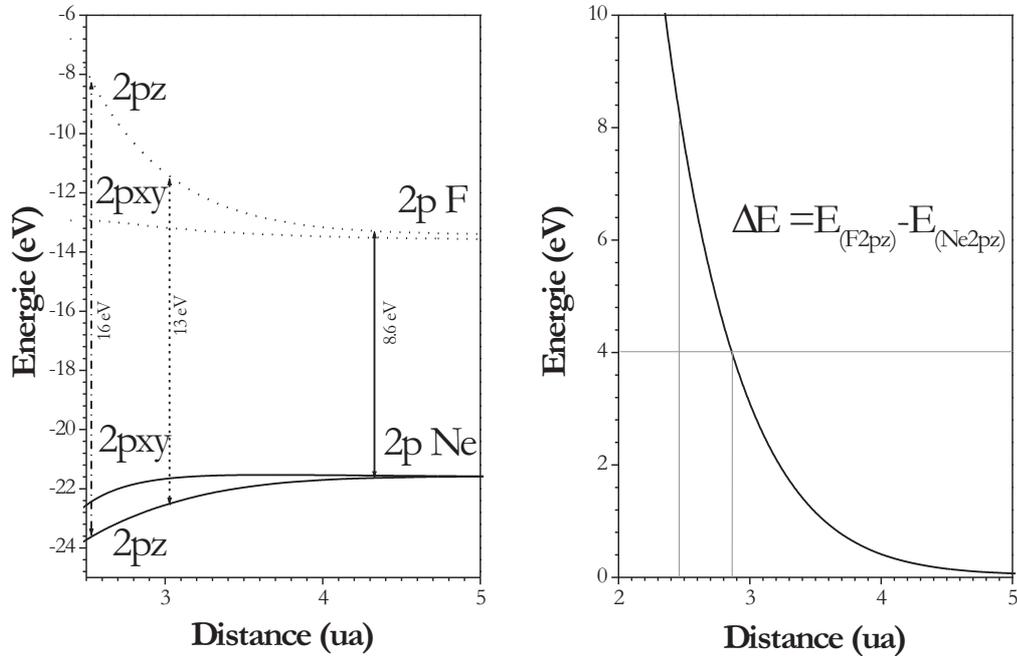


FIG. 4.18 – Évolution des niveaux d'énergie du Ne^0 ($2p_z$ et $2p_{xy}$) et du F^- ($2p_z$ et $2p_{xy}$) en fonction de la distance entre le projectile et la surface (calculés par AG Borisov). Différence des énergies de liaison entre les niveaux du Ne^0 et F^- . Cette différence correspond au gain d'énergie à la distance z . On voit sur la figure de droite que le gain d'énergie potentielle correspondant à la formation du trion est atteint à $z=2.9$ ua et que celui de l'énergie correspondant à l'émission d'un électron de seuil est atteint à $z=2.4$ ua.

La question en suspens est maintenant de nommer ce processus par lequel un électron est capturé tandis qu'un autre est émis ou placé dans un quasi-continuum. En absence de calcul théorique sur le taux de neutralisation Auger, on peut évoquer les analogies avec l'effet Auger quasi-moléculaire observé dans les collisions ions-atomes ou ions-molécules pour suggérer qu'il s'agit d'un processus de neutralisation Auger. La figure 4.18 nous permet aussi de mieux comprendre le partage de l'énergie entre le projectile et l'électron émis. Elle montre bien que l'énergie de cet électron varie exponentiellement avec le paramètre d'impact b tandis que l'énergie de recul (du site F^-) ne varie qu'en $1/b^2$ et est comparativement assez stable. Donc même si l'énergie de recul est du même ordre de grandeur que l'énergie des électrons, nous pouvons négliger sa contribution (de l'énergie de recul) dans la corrélation entre l'énergie des projectiles et celle des électrons.

Il semble que nous aurions pu utiliser un modèle plus simple de neutralisation en considérant le modèle d'une surface parfaitement plane. Les potentiels présentés ci-dessus montrent

qu'il n'en est rien. En effet, dans un modèle de surface plane parfaite, le point de rebroussement est atteint lorsque l'énergie normale initiale augmentée de l'attraction par la charge image est égale au potentiel répulsif plan. C'est là que réside le problème, sachant que l'énergie image vaut environ 1eV, il est impossible d'atteindre des régions où le potentiel dépasse un ou deux eV. En réalité ce potentiel plan est une moyenne sur la cellule unité de sorte que rien n'empêche d'avoir un potentiel qui atteigne localement des valeurs différentes. On peut se demander quel est alors l'intérêt du potentiel plan si l'on doit finir par démontrer qu'en réalité l'énergie est bien conservée en calculant des potentiels binaires.

4.4 L'hélium et la neutralisation

Comme indiqué sur la figure 4.7 Hecht *et al* ont observé que les ions He^+ ne se neutralisent pas complètement sur une surface de LiF(001). La fraction de neutres est cependant plus importante que celle observée pour le néon. Comme les ions He^+ , pour une même énergie, sont plus rapides que les néons, pour éviter les problèmes liés à l'émission électronique à partir du neutre nous avons étudié les collisions à 1 keV d'énergie. Comme pour le Néon, nos mesures montrent qu'il existe également deux processus de neutralisation, l'un associé à l'émission d'électrons et l'autre à l'absence d'émission (figure 4.19).

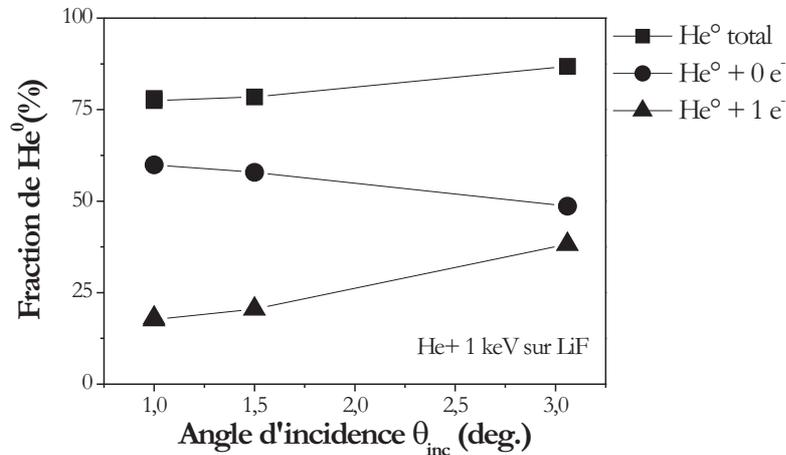


FIG. 4.19 – Fraction de He^0 formés sur du LiF(001) en fonction de l'angle d'incidence. Les carrés représentent la fraction totale des He^0 diffusés, les cercles la fraction de He^0 diffusés en coïncidence avec zéro électron et les triangles représentent les neutres diffusés en coïncidence avec un électron.

La tendance est la même que celle observée pour des projectiles de Ne^+ (figure 4.9), la probabilité de neutralisation augmente avec l'angle d'incidence ainsi que la fraction associée à l'émission d'électron. Par contre, à l'opposé de ce qui est observé pour le Ne^+ , la fraction qui n'est pas associée à l'émission d'un électron a tendance à diminuer légèrement. Les conclusions demeurent les mêmes : plus le projectile s'approche de la surface, plus le taux de neutralisation

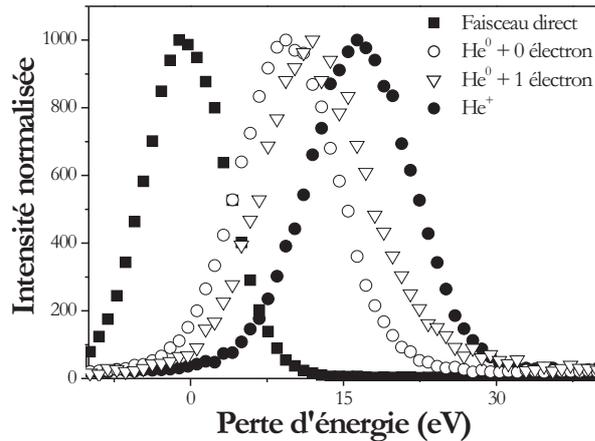


FIG. 4.20 – $He^+ 1keV$ à 1.1 degrés sur LiF . Perte d'énergie pour He^+ et He^0 en coïncidence avec zéro et un électron.

augmente et plus cette neutralisation est accompagnée d'émission électronique. La figure 4.20 montre les spectres de perte d'énergie qui soulignent la même tendance que celle observée avec les ions Ne^+ . La neutralisation est associée à une perte d'énergie, cependant ce défaut d'énergie est maintenant réduit à 4 ± 1 eV et 1.3 ± 1 eV suivant qu'un électron est émis ou pas. Comme le potentiel d'ionisation de l'hélium ($I_p(He) = 24.6eV$) est plus élevé de 3 eV que celui du néon ces valeurs restent compatibles avec la capture de deux électrons sur des sites voisins. La différence importante est que l'énergie de liaison moyenne des trions peuplés est un peu plus faible. Les défauts d'énergie mesurés suggèrent que la neutralisation pourrait avoir lieu à une distance de la cible légèrement plus grande à moins que le potentiel d'interaction ne soit beaucoup plus compact. En première conclusion, les ions He^+ se neutralisent également en faisant intervenir deux électrons de la cible. A noter que la figure 4.19 nous indique maintenant qu'à faible incidence plus de la moitié des ions He^+ donnent lieu à la population d'un trion sur la surface. Il semble dès lors possible d'envisager des expériences plus fines pour étudier le mode de déclin des ces états excités relativement "étranges".

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de la neutralisation d'ions Ne^+ et He^+ sur une surface de LiF . Nous avons montré que cette capture n'est pas obligatoirement accompagnée de l'émission d'un électron comme dans le cas de la neutralisation Auger atomique. Le gain d'énergie ne sert plus à l'émission d'un électron mais à la formation d'une quasi-molécule formée de deux "trous" et d'un électron. Cette quasi-molécule est connue dans la littérature sous le nom de trion. Pour ce système, elle est en fait très peu liée puisque que son énergie de liaison électronique est très proche de l'énergie associée à la répulsion coulombienne

entre deux trous. Les mesures de perte d'énergie soulignent l'importance dans le bilan d'énergie due à la répulsion entre les lacunes laissées sur la surface. Des simulations numériques de trajectoires nous ont permis de souligner le caractère très local de la neutralisation et de quantifier les durées de vie associées. La population des états de type trion ou des états du continuum est traitée avec la même interaction. Finalement une interprétation en termes d'orbitales adiabatiques a permis de mettre en exergue l'importance des promotions de niveaux près de la surface. Les distances inter-nucléaires nécessaires à la population du trion ou du continuum sont remarquablement cohérentes avec les pertes d'énergie mesurées, le lien entre ces mesures étant les potentiels binaires calculés préalablement et sans paramètre ajustable par A.G. Borisov.

Ce processus où deux électrons sont impliqués fait vraisemblablement intervenir l'interaction bi-électronique, il s'agirait alors d'une neutralisation Auger quasi-moléculaire dans la mesure où l'énergie cinétique du projectile est un ingrédient indispensable pour atteindre les distances inter-nucléaires de 2.5-3 a.u. nécessaires à ce processus.

Chapitre 5

Double capture corrélée

Nous avons vu dans les chapitres précédents que l'interaction d'un atome ou d'un ion avec une surface d'isolant ionique peut être décrite comme une suite de collisions binaires avec les atomes halogènes de la surface. Si l'on prend bien en compte les potentiels électrostatiques créés par l'environnement cristallin, la diffusion est une suite de collisions localisées avec les sites actifs du cristal. Nous avons vu lors de la neutralisation du Ne^+ qu'un processus bi-électronique était à l'origine de ces captures. Nous allons voir dans ce chapitre un deuxième exemple où les captures multiples sont corrélées et où les processus du second ordre expliquent les transitions électroniques.

5.1 Résultats expérimentaux

Les collisions d'atomes de Fluor sur une surface de LiF ont été étudiées en détail par l'équipe de H. Winter à Berlin. Historiquement, c'est même le système prototype pour lequel l'importance du mécanisme de paire d'ions décrit à la section 3.2 a été établie.

En effet on peut considérer qu'un système est raisonnablement décrit, dès lors qu'une série de mesures est bien reproduite par un calcul sans paramètre ajustable. On comprend ensuite véritablement lorsqu'une description simplifiée, issue du calcul complet, isole les ingrédients les plus importants du problème. De ce point de vue, la formation des ions F^- à partir de projectiles F^0 est bien comprise. Elle est correctement décrite par un calcul détaillé des fonctions d'ondes électroniques et d'équations couplées du projectile et de la cible [33] et par une description simplifiée de type modèle de Demkov avec comme unique paramètre le défaut d'énergie local du transfert de charge entre le site halogène et le projectile.

L'existence de ce défaut d'énergie de $3.5 eV$ explique la dépendance en vitesse de ce processus. En dessous d'un seuil $v_s=0.07 ua$, la vitesse de collision est trop faible pour permettre une transition électronique "verticale".

Le point de départ de notre étude est donc l'observation d'ions F^- produits par des projectiles F^+ à une vitesse de collision inférieure au seuil de formation des négatifs déterminé par

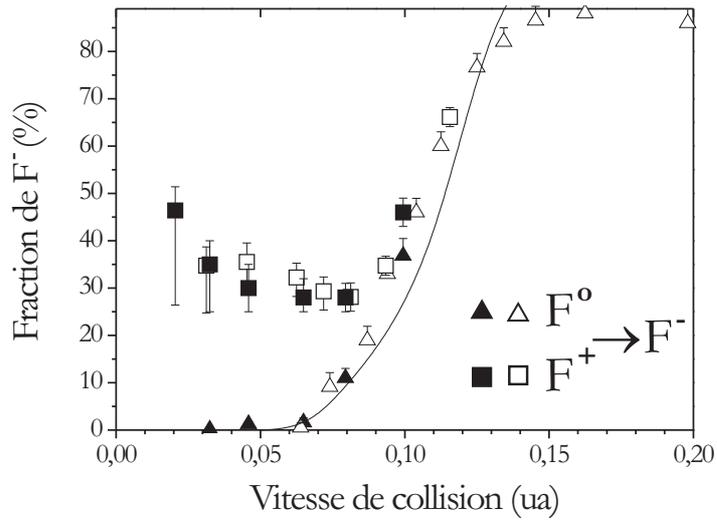


FIG. 5.1 – Fractions d’ions négatifs observés lors de collisions de projectiles F^+ et F^0 en fonction de la vitesse de collision. Les symboles vides correspondent aux données acquises à Berlin et les symboles pleins à ceux obtenus à Orsay.

Auth *et al* pour des neutres [32]. L’effet observé est important puisque la figure 5.1 montre que pour $v < v_s$, les projectiles F^+ donnent lieu à une fraction d’ions F^- comprise entre 30 et 40%. Pour ce régime de vitesse, la figure 5.1 indique clairement que la double capture $F^+ \rightarrow F^-$ ne peut pas être décrite en deux étapes indépendantes $F^+ \rightarrow F^0$ et $F^0 \rightarrow F^-$ puisque cette dernière est inefficace. Nous avons donc identifié un régime où la capture des deux électrons est corrélée, au moins au sens statistique du terme ($P_{12} \neq P_1 * P_2$). Tout se passe comme si la capture du premier électron modifiait la probabilité de la seconde réaction, ce qui n’est pas *a priori* très irréaliste sur un isolant dans la mesure où la capture d’un électron laisse une lacune chargée et localisée sur la surface.

Pour une vitesse de collision plus élevée, les fractions d’ions F^- produites par des projectiles neutres ou positifs se rejoignent indiquant un régime “plus classique” où le projectile semble perdre la mémoire de l’état de charge initial. Cette figure représente deux ensembles de données expérimentales car nous avons entrepris cette étude avec le groupe de H. Winter à Berlin. Pour le reste nous nous sommes concentrés sur l’étude des pertes d’énergie à basse vitesse et sur l’étude des projectiles de F^- .

En plus des ions F^- , la collision avec la surface permet d’observer des ions F^+ , des atomes neutres de Fluor et des électrons secondaires. En dessous de la vitesse seuil v_s , les électrons secondaires sont corrélés exclusivement aux atomes de F^0 que nous étudierons plus loin.

La figure 5.2 représente les spectres de perte d’énergie associés aux particules chargées, produits de la réaction, enregistrés dans la direction de réflexion spéculaire ($\theta_{inc} = \theta_{sortie}$). En étudiant la dépendance angulaire de la perte d’énergie des ions F^+ et par comparaison avec les résultats connus avec des projectiles Ne^+ nous pouvons conclure que la perte d’énergie mesurée

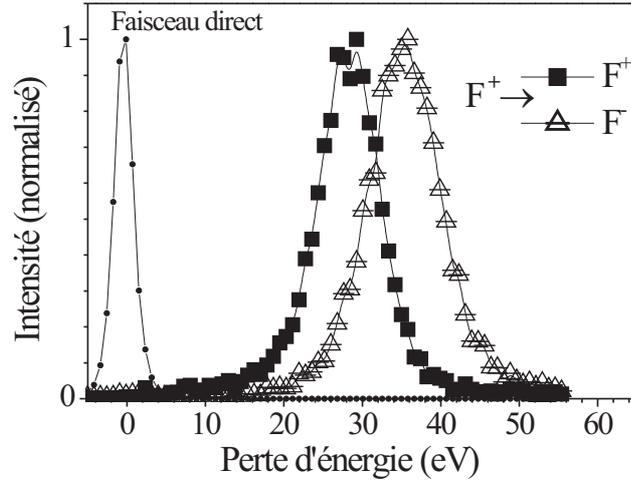


FIG. 5.2 – Spectre de perte d'énergie du F^+ et du F^- diffusés pour un faisceau de F^+ à 1keV sous un angle d'incidence de 1° . Le faisceau direct figure comme origine. Les carrés et les triangles représentent la perte d'énergie subie respectivement par les F^+ et les F^- .

est entièrement due à l'excitation de phonons optiques (section 2.2.2, plus une contribution de 1eV approximativement, due au transfert d'énergie par collisions binaires sur la cible). Puisque le couplage aux phonons optiques ne dépend que de la valeur absolue de la charge du projectile, les pertes d'énergie quasi-élastiques des ions F^- sont les mêmes que celles mesurées sur les ions F^+ . Une simple soustraction nous fournit donc la contribution inélastique associée au processus de double capture. Cette différence de perte d'énergie est de $\Delta E_{exp} = 7.6 \pm 1\text{ eV}$ (figure 5.2) et doit pouvoir se comparer au bilan d'énergie associé à la formation d'un ion F^- à partir d'un ion F^+ que l'on peut décomposer en deux étapes (1) $F^+ \rightarrow F^0$ et (2) $F^0 \rightarrow F^-$.

La première réaction est exothermique dans le sens où la réaction fournit de l'énergie (avec nos notations ceci est décrit par un signe négatif) et s'écrit :

$$\Delta E^{(1)} = -I_F^0 + E_{bv} = -4.4\text{ eV} \quad (5.1)$$

où $E_{bv} = 13\text{eV}$ est la valeur moyenne de la bande de valence [36, 60] (l'énergie à fournir pour arracher un électron de la bande de valence) et $I_F^0 = 17.4\text{eV}$ (l'énergie d'ionisation de l'atome F^0 libre, apporté par le projectile sous forme d'énergie potentielle). La deuxième réaction est endothermique et nécessite donc de l'énergie pour avoir lieu :

$$\Delta E^{(2)} = -I_F^- + E_{bv} = 9.6\text{ eV} \quad (5.2)$$

où $I_F^- = 3.4\text{eV}$ est l'affinité électronique de l'ion négatif formé. La somme des deux contribu-

tions s'écrit donc

$$\Delta E_{2\acute{e}tapes} = \Delta E^{(1)} + \Delta E^{(2)} = -4.4 + 9.6 = 5.2 \text{ eV} \quad (5.3)$$

La comparaison avec la perte d'énergie mesurée expérimentalement $\Delta E_{exp} = 7.6 \pm 1 \text{ eV}$ indique donc un excès de perte d'énergie de 2.4 eV déposée sur la surface! La valeur de cette énergie est trop faible pour qu'il puisse s'agir d'excitation électronique, elle souligne simplement que nous avons oublié de faire figurer dans le bilan d'énergie, celle associée à la répulsion entre les lacunes créées par les deux processus de capture $E_{tt} \sim \frac{1}{\varepsilon_{LiF}d}$ (d est la distance entre les deux lacunes et ε_{LiF} la constante diélectrique)

$$\Delta E = -(I_F^0 + I_F^-) + (E_{bv} + E_{bv} + E_{tt}) \quad (5.4)$$

où I_F^0 , I_F^- , E_{bv} ont été définis précédemment, $E_{tt} = 2.4 \pm 1 \text{ eV}$ représente l'énergie d'interaction entre deux trous laissés à la surface après la capture. Dans la section sur la neutralisation Auger de gaz rares (section 4.3) sur la surface de LiF, nous avons mesuré une valeur de $E_{tt} = 3.1 \pm 1 \text{ eV}$ pour l'interaction entre deux trous adjacents. Même légèrement plus faible, la valeur mesurée ici indique que les deux processus de capture ont eu lieu sur des sites voisins. La corrélation statistique se double d'une corrélation spatiale. Le contraire aurait été surprenant car on imagine mal une corrélation statistique entre deux processus éloignés dans l'espace. La différence avec la valeur de 3.1 eV mesurée précédemment comprise dans la limite des barres d'erreurs n'est en tout cas pas suffisante pour en tirer des conclusions mais cette différence pourrait indiquer une durée de vie finie du système formé par les deux lacunes. En effet puisque le projectile est chargé dans son état final, la dissociation du système de deux trous adjacents pendant la collision pourrait modifier la perte d'énergie du produit F^- .

Examinons maintenant les atomes F^0 diffusés qui constituent 55% des produits de la réaction. On observe deux spectres de perte d'énergie (figure 5.3) selon que ces atomes sont associés ou pas à l'émission d'électrons. A 1 keV et sous 1 degré d'incidence le spectre qui n'est pas associé à l'émission d'un électron est composé de deux pics situés respectivement à 12.4 eV et 22.7 eV. Comme précédemment il faut soustraire toutes les contributions quasi-élastiques (sans transition électronique) pour accéder aux pertes purement inélastiques (avec transitions électroniques). La principale est celle due à l'excitation de phonons optiques qui n'a lieu qu'en phase d'approche avant que l'atome F^0 ne soit formé. En supposant ici aussi que la neutralisation intervient, en moyenne, vers le milieu de la trajectoire, il nous faut soustraire la moitié de la perte d'énergie par couplage aux phonons optiques mesurée sur les ions F^+ diffusés. On déduit pour le premier pic un gain d'énergie de $2 \pm 1 \text{ eV}$ et pour le second pic une perte d'énergie de $8.3 \pm 1 \text{ eV}$. Le premier pic est associé à un gain d'énergie comme on pouvait l'espérer d'un processus exothermique. La valeur mesurée de 2 eV est cependant inférieure à celle attendue de 4.4 eV (voir la formule 5.1). Pour faciliter la discussion, l'explication de cet écart sera détaillée plus loin.

La perte d'énergie associée au second pic indique que $12.7 \pm 1 \text{ eV}$ d'énergie sont déposés

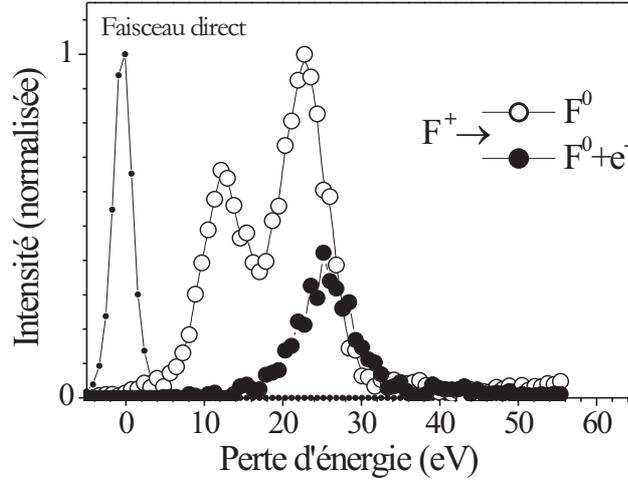


FIG. 5.3 – Spectre de perte d'énergie du $F^0 + 0e^-$ (les symboles creux) et $F^0 + 1e^-$ (les symboles pleins) diffusés pour un faisceau de F^+ à 1keV sous un angle d'incidence de 1degré. Le faisceau direct figure comme origine.

sur la surface. Il s'agit donc, une fois de plus d'un processus de transfert-excitation où un électron de la cible est capturé et un autre est excité. Cette valeur est très proche de celle du trion mesurée lors de la neutralisation Auger des ions Ne^+ et He^+ . Elle est aussi très proche de celle associée à la formation d'un exciton simple ($\Delta E = 12 eV$ [36]). La différence entre ces deux processus tient uniquement à la distance entre le site de capture et le site où est localisé l'excitation. Si ces deux sites sont éloignés, on parle d'exciton, s'ils sont adjacents, on parle de trion. La présence de deux trous voisins fait que l'énergie de liaison électronique est notablement plus élevée pour un trion que pour un exciton (4 eV contre 1 eV approximativement) mais l'énergie de répulsion entre les lacunes $E_{tt} \simeq 3 eV$ doit aussi être prise en compte de sorte que le bilan d'énergie ne permet pas de les distinguer. En réalité, la comparaison avec les résultats connus avec les projectiles F^0 nous permet d'aller plus loin et d'exclure l'hypothèse de la formation de l'exciton au profit de celle du trion. En effet nous avons vu à la section 3.4 que la formation de l'exciton est intimement liée à la formation de l'ion négatif par l'intermédiaire de l'atome de F^0 . En voie de sortie près du site de capture, le niveau d'énergie de l'ion F^- croise le niveau de l'exciton sur ce site et peut lui rétrocéder l'électron. Cependant, à 1 keV l'atome de F^0 ne peut pas former d'ion F^- , en conséquence, le second pic ne provient pas des atomes F^0 formés par simple capture (1^{er} pic) et qui auraient arraché un électron supplémentaire. Par contre le même mécanisme de population de l'exciton peut être transposé pour la population du trion. En voie de sortie du site de double capture, le niveau d'énergie de l'ion F^- nouvellement formé doit aussi croiser le niveau d'énergie du trion, le site de capture étant maintenant formé de deux lacunes. En outre le spectre de perte d'énergie indique qu'il s'agit d'un processus de transfert-excitation lui aussi corrélé puisque l'excitation seule n'est

pas observée dans le spectre de perte d'énergie des ions F^+ . Selon toute vraisemblance la population de cette voie provient donc d'une formation initiale d'ions F^- par double capture simultanée de deux électrons suivie de la perte de l'électron du F^- au profit du trion en voie de sortie du site de double capture.

Nous allons maintenant examiner la possibilité que ce pic provienne du détachement des ions F^- produits sur la surface. Le pic de perte d'énergie associé à l'émission d'électron est centré à 25.5 eV, valeur légèrement supérieure à celle du pic de transfert-excitation. Après soustraction des contributions quasi-élastiques, le défaut d'énergie s'élève à $8.3 \pm 1 \text{ eV}$ (nous y avons soustrait la perte d'énergie par excitation des phonons optiques, binaire et l'énergie cinétique des électrons). Le défaut d'énergie attendu serait de 8.6 eV ($-I_F^0 + 2E_{bv}$) tout à fait compatible avec celui mesuré. Il reste à montrer que l'intensité observée est compatible avec les probabilités de détachement des ions F^- sur la surface.

$F^+ 1keV \rightarrow$	F^+	F^0 1 ^{er} pic	F^0 2 ^{eme} pic	$F^0 + e^-$	F^-
Perte d'énergie (eV)	28.2	12.4	22.7	25.5	36
Intensité (%)	15	17.3	27.2	10.7	29.6

TAB. 5.1 – Tableau des pertes d'énergie et des intensités relatives pour les différents processus observés.

Le tableau 5.1 indique que les intensités $N_{F^0+e^-}$ et N_{F^-} associées aux voies de sortie $F^0 + e^-$ et F^- sont dans un rapport 1/4, 3/4 ce qui suggère une probabilité de détachement $\frac{N_{F^0+e^-}}{N_{F^0+e^-} + N_{F^-}}$ de 25% accumulée sur la trajectoire. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons modifié les conditions de source pour extraire un faisceau d'ions F^- , ce faisceau est envoyé sur la cible dans les mêmes conditions que celles imposées aux ions positifs. La figure 5.4 montre la fraction d'ions F^- observée en sortie. On en déduit qu'une partie importante des ions F^- projectiles détachent leur électron sur la surface. A 1 keV, la probabilité de détachement est proche de 50% soit le double de la valeur estimée à partir de projectiles F^+ . Ce facteur deux se comprend immédiatement si l'on admet qu'en moyenne les ions F^- produits par double capture ne voyagent qu'une demie trajectoire sur la surface (formés en moyenne au point tournant de la trajectoire, ils ne sont négatifs qu'en voie de sortie). La probabilité de détacher leur électron est donc moitié moindre par rapport à des projectiles F^- . En conclusion, aussi bien la perte d'énergie que la probabilité de détachement indiquent que les $F^0 + 1e^-$ produits proviennent du détachement des ions F^- produits sur la surface.

En résumé, on observe donc 5 voies différentes :

- (1) une voie de diffusion quasi-élastique des projectiles F^+
- (2) une voie de simple capture sans excitation de la surface ni émission d'électron : (1^{er} pic de $F^0 + 0e^-$)
- (3) une voie de simple capture avec excitation de la surface (2nd pic $F^0 + 0e^-$)
- (4) une voie de simple capture avec émission d'électron ($F^0 + 1e^-$)
- (5) une voie de double capture sans excitation de la surface ni émission d'électron : F^- .

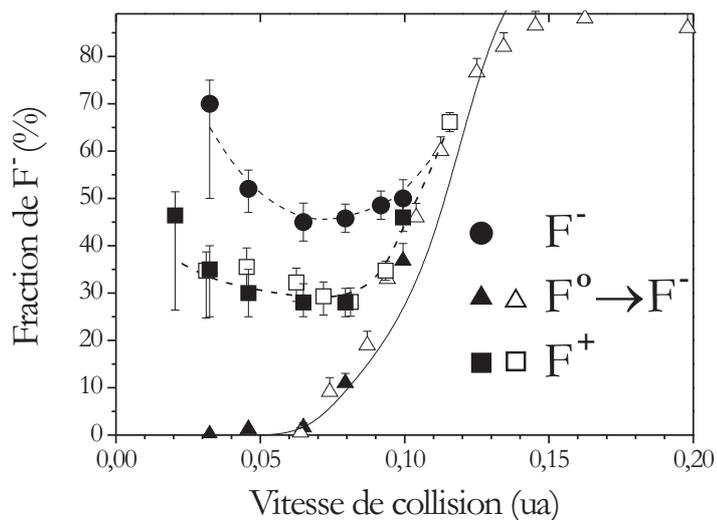


FIG. 5.4 – Fractions d'ions négatifs observés lors de collisions de projectiles F^+ et F^0 en fonction de la vitesse de collision (idem figure 5.1). La fraction d'ions négatifs pour des projectiles F^- a été ajoutée.

L'analyse suggère que 5 voies dérivent seulement de deux processus inélastiques primaires :

- un processus de simple capture (SC) quasi-résonnant : $F^+ \rightarrow F^0$ observé en voie (2)
- un processus de double capture (DC) simultanée : $F^+ \rightarrow F^-$ qui donnent lieu aux voies (3, 4 et 5)

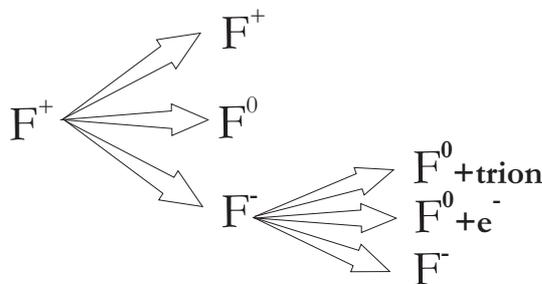


FIG. 5.5 – Produits détectés et processus mis en évidence lors d'interaction d'ion F^+ 1 keV avec du $LiF(001)$

Cette analyse suggère donc que le processus de double capture simultanée est notablement plus important que ne le laisse supposer les 30-40% d'ions F^- observés. A 1 keV et à 1 degré d'incidence 70% des ions F^+ projectiles subissent une double capture (Tab. 5.1)!

A ce moment de l'étude on peut légitimement se poser la question suivante : la première capture est-elle le précurseur de la deuxième ? ou encore la lacune créée par la première capture favoriserait-elle la capture du deuxième électron en créant un environnement électrostatique favorable ? En effectuant cette fois une analyse en fonction du paramètre d'impact nous allons tenter d'y apporter une réponse.

5.2 Spectre d'énergie des électrons

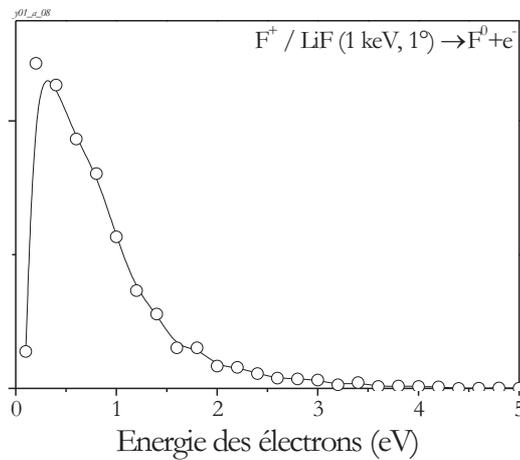


FIG. 5.6 – Spectre d'énergie des électrons mesuré en coïncidence avec les atomes de fluor diffusés, pour le système F^+ 1 keV en incidence à 1 degré.

Le spectre de temps de vol des électrons ne présente pas de structure particulière. La figure 5.6 montre une distribution d'énergie rapidement décroissante avec une énergie moyenne d'environ 1 eV. Comme dans la section précédente, le diagramme 5.7 représente la corrélation

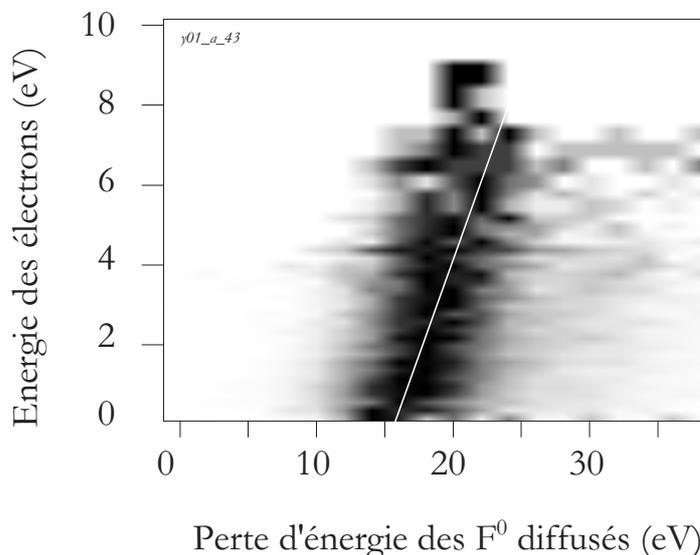


FIG. 5.7 – Spectre bidimensionnel normalisé de l'énergie des électrons en fonction de la perte d'énergie des F^0 diffusés. La droite blanche est ici de pente 1 indiquant la conservation de l'énergie entre la particule diffusée et l'électron émis. Elle reproduit correctement la corrélation pour des électrons d'énergie ≤ 2 eV. Au-delà la part importante du bruit brise cette corrélation.

entre l'énergie des électrons et celle des particules F^0 diffusées et enregistrées en coïncidence

avec un électron. On note ici encore que l'évolution est compatible avec une droite de pente unité indiquant que l'énergie est conservée entre la particule diffusée et l'électron émis. Ce résultat simple n'était pas évident *a priori* puisque la collision implique une dizaine de sites.

5.3 Étude en fonction du paramètre d'impact

Nous avons vu que le paramètre important dans les collisions en incidence rasante est l'énergie perpendiculaire du projectile et celle-ci est donnée par : $E_{\perp} = E_0 \sin^2 \theta_{inc}$. On voit donc qu'à un angle donné correspond une seule énergie perpendiculaire et par conséquent une seule distance minimale d'approche (le paramètre d'impact).

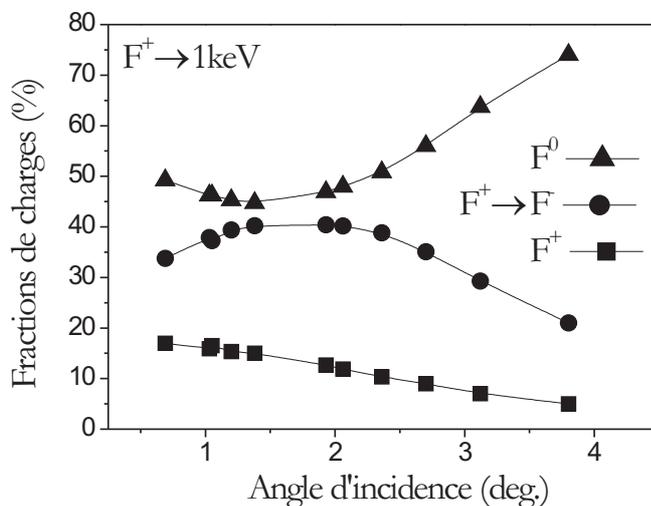


FIG. 5.8 – Évolution des fractions de charges F^+ , F^0 et F^- en fonction de l'angle d'incidence pour des projectiles F^+ 1 keV.

Pour une énergie de collision de 1 keV, la figure 5.8 reporte l'évolution des fractions de charges en fonction de l'angle d'incidence. La fraction d'ions F^+ diffusés de manière quasi-élastique diminue indiquant que la probabilité totale de réaction (SC+DC) augmente lorsque le projectile s'approche de la surface. Le comportement des fractions d'ions F^- et des atomes F^0 ne permet pas de conclure si cette augmentation est due au processus de double ou de simple capture. Cette question est rapidement tranchée en étudiant l'évolution des cinq composantes identifiées précédemment dans les spectres de perte d'énergie. La contribution de la voie numéro 2 (associée au processus de simple capture sans excitation ni émission d'électrons) diminue régulièrement avec l'angle d'incidence. A l'opposé, si l'on regroupe les voies 3, 4 et 5 issues du processus de double capture leur contribution respective augmente régulièrement avec l'angle d'incidence (figure 5.9).

La diminution de la fraction d'ions F^- à grand angle doit donc provenir d'une augmentation

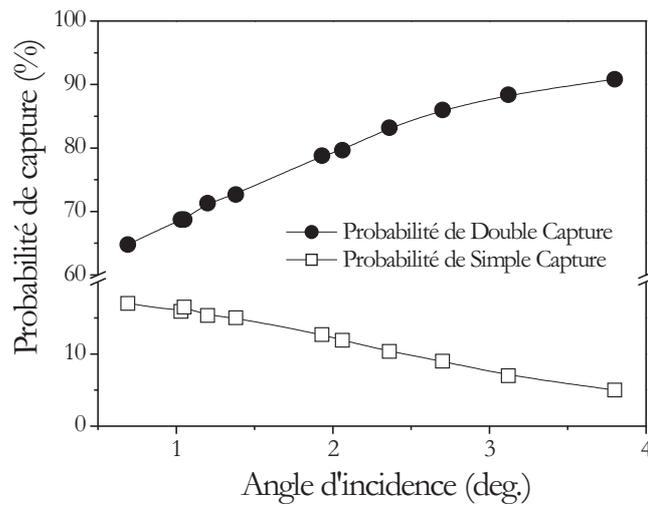


FIG. 5.9 – Évolution des probabilités de double capture et de simple capture en fonction de l'angle d'incidence pour des projectiles F^+ de 1keV.

rapide de la probabilité de détachement avec l'angle d'incidence. C'est en tout cas ce que

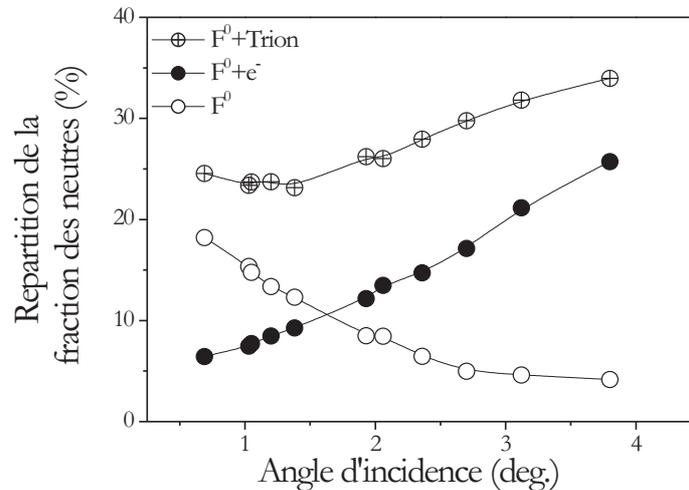


FIG. 5.10 – Composition de la fraction des neutres en fonction de l'angle d'incidence selon qu'ils sont détectés sans émission d'électron (\circ), avec un électron (\bullet) et avec une excitation de la surface (\oplus).

suggère l'augmentation importante de la voie numéro 4 où l'on observe des atomes F^0 associés à l'émission d'électrons (figure 5.10). Ici encore nous avons confirmé cette hypothèse à l'aide d'un faisceau d'ions F^- dont on mesure la probabilité de survivre à l'impact sur la surface. Comme précédemment nous observons une probabilité de détachement $\frac{N_{F^0+e^-}}{N_{F^0+e^-} + N_{F^-}}$ deux fois plus élevée pour les projectiles F^- que celle mesurée lors de l'impact des ions F^+ . Pour des

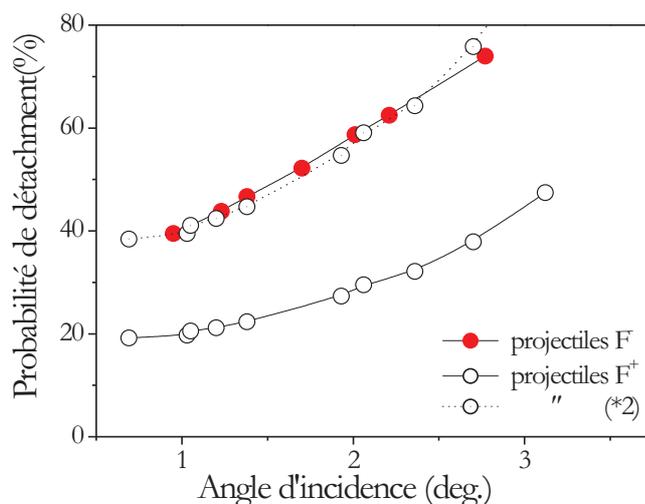


FIG. 5.11 – Probabilité de détachement des électrons, mesurée à partir de la probabilité de destruction des ions négatifs de 1 keV (●) comparé à la même probabilité lorsque les projectiles sont des F^+ (○), la même probabilité que précédemment mais multipliée par deux (⊙). (voir texte)

projectiles positifs, ce rapport est évalué à partir des produits de réaction des ions incidents F^+ . En admettant que les ions F^- sont formés, en moyenne, au milieu de la trajectoire, ils ont donc deux fois moins de chance de perdre leur électron que les ions négatifs projectiles. En multipliant par deux cette probabilité on doit retrouver la même que celle mesurée avec des projectiles négatifs (figure 5.11).

Ces courbes indiquent que la double capture est favorisée aux faibles paramètres d'impact (grands angles) alors que la simple capture semble avoir lieu plutôt loin de la surface (petits angles). La figure 5.9 indique surtout que vers 3.5 degrés près de 90% des projectiles F^+ participent à un processus de double capture. Cette observation rend plus hasardeuse l'hypothèse initiale selon laquelle la capture d'un premier électron favorise la capture du deuxième car la double capture, vue comme un mécanisme primaire, est beaucoup plus importante que la simple capture. On pourrait naïvement croire que cette situation résulterait en une dépendance azimutale marquée. Il n'en est rien car les 2 sites actifs ne sont pas obligatoirement alignés le long de la trajectoire. La réponse à la question posée à la fin de la section 5.1 semble donc être la suivante : il est nécessaire de considérer ce processus de double capture dans son ensemble plutôt que d'envisager une approche "perturbative" où un processus de simple capture en "favorise" un autre.

5.4 Détails sur le processus de simple capture.

Nous avons vu que l'hypothèse selon laquelle la neutralisation a lieu, en moyenne, au milieu de la trajectoire simplifie considérablement les évaluations de la valeur de la perte d'énergie quasi-élastique, et donc, par soustraction la valeur de la perte d'énergie inélastique. Appliquée au processus de simple capture directe identifié par le 1^{er} pic dans le spectre de perte d'énergie (figure 5.2) cette hypothèse nous avait conduit à une estimation du défaut d'énergie plus faible que celle attendue (environ 2eV alors qu'on s'attend plutôt à 4.4 eV *cf* eq. 5.1). Nous allons voir que cette hypothèse simplificatrice selon laquelle la capture aurait lieu au point tournant de la trajectoire n'est pas justifiée ici pour ce processus particulier. En effet, l'étude de l'évolution avec l'angle d'incidence détaillée ci-dessus suggère que ce processus de simple capture semble avoir lieu à plus grande distance de la surface. Nous allons maintenant examiner les informations fournies par les angles de diffusion.

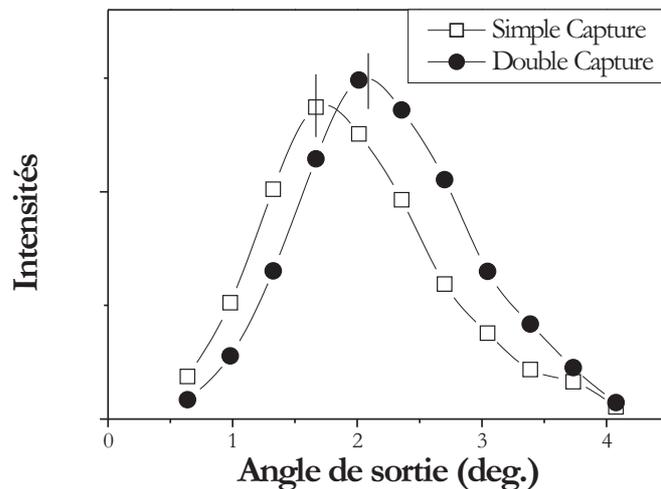


FIG. 5.12 – Profils de diffusion des Ne^0 sans émission d'électron provenant de la simple capture et de la double capture.

En sélectionnant une bande d'énergie autour des pics identifiés dans les spectres de perte d'énergie (figures 5.3 et 5.2), il est possible d'obtenir l'évolution angulaire associée à un processus donné. La figure 5.12 reporte les profils de diffusion associés au processus de simple capture directe et au processus de transfert-excitation identifié comme le produit d'une double capture suivie de la perte d'un électron au profit du trion. Le profil de la SC a un maximum à 1.7 degrés alors que le maximum de la DC est vers 2.1 degrés ce qui, en termes d'énergie perpendiculaire, représente une différence de 0.4 eV. Sans entrer trop dans les détails (ce qui nécessiterait un potentiel d'interaction fiable) cette différence d'énergie normale pourrait correspondre à une différence de distance de capture d'environ 0.5 à 1 *ua* soit une capture ayant lieu, en moyenne, plusieurs sites avant le point tournant. La perte d'énergie associée au couplage avec les phonons

optiques se trouve donc réduite. Si l'on utilise le même potentiel d'interaction que celui dérivé pour les ions Ne^+ (figure 5.13), près du point tournant de la trajectoire suivie par des ions de 1 keV envoyés à 1 degré d'incidence, le coefficient de couplage aux phonons optique vaut environ 0.5 eV par maille. Dans notre cas l'écart d'environ 2 eV pourrait donc indiquer que le

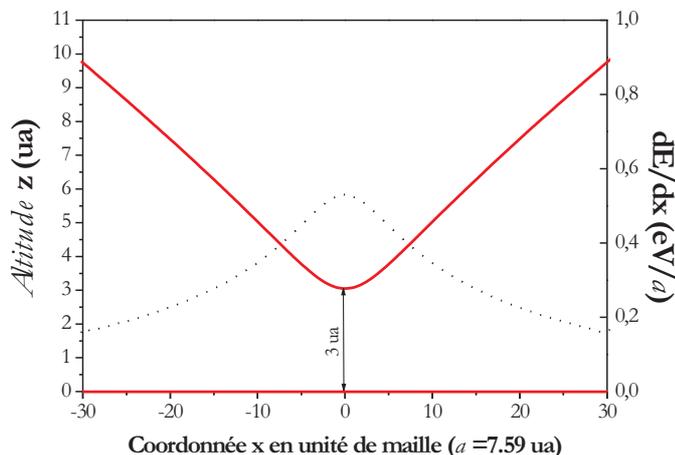


FIG. 5.13 – Trajectoire d'un Ne^+ 1 keV à 1 degré d'incidence (axe de gauche) et la perte d'énergie par excitation des phonons optiques cumulée sur une demi-trajectoire (en pointillés, axe de droite). La surface correspond à l'altitude $z=0$.

processus de simple capture a lieu en moyenne environ quatre sites avant la double capture. Ces données sont bien sûr purement qualitatives, mais elles semblent indiquer au moins que la simple capture commence plus tôt que la double capture.

5.5 Calcul du défaut d'énergie local pour la formation d'ions F^- sur la surface

L'expérience montre donc, qu'à faible vitesse de collision, la double capture d'électrons à partir d'ions F^+ est plus probable qu'une simple capture à partir de projectiles F^0 . Dans le cas de la double capture, l'expérience permet d'affirmer que les deux électrons proviennent de sites voisins. En outre, l'analyse des résultats démontre que pour un ion incident F^+ , le processus de double capture (vu comme processus primaire et non comme voie de sortie produisant les ions F^-) est plus probable que le processus de simple capture.

Le point de départ de l'interprétation, suggérée par Andreï Borisov est de nature énergétique : si la capture de deux électrons par un ion F^+ est plus probable que la capture d'un seul par un atome F^0 , c'est sans doute que le bilan d'énergie local est favorable à la double capture. Deux arguments vont dans cette direction :

- le premier processus $F^+ \rightarrow F^0$ est exothermique de près de 4.4 eV donc peu probable, le deuxième processus $F^0 \rightarrow F^-$ est endothermique de 10 eV (localement réduit à 3.5 eV cf section 3.2). Si les deux processus avaient lieu simultanément, le défaut d'énergie global serait fortement réduit.
- Pour le processus de simple capture $F^0 \rightarrow F^-$, nous avons vu que le bilan d'énergie local était très différent du bilan d'énergie évalué à l'infini car, entre ces deux positions, l'attraction coulombienne entre la lacune et l'ion négatif déplace le niveau d'affinité du F^- . Par comparaison, l'attraction coulombienne exercée par les deux lacunes associées à la double capture doit être plus élevée et abaisser encore plus le niveau d'affinité du produit F^- .

En revanche nous avons vu que le fait de créer deux lacunes voisines augmentait le bilan d'énergie de près de 3 eV, puisqu'il faut tenir compte de la répulsion coulombienne entre ces lacunes.

Pour évaluer le défaut d'énergie ΔE pendant la réaction de transfert de charge (le défaut d'énergie local) Andreï Borisov et Victor Sidis ont entrepris un calcul de type chimie quantique. Ils considèrent les orbitales du projectile et celles de deux sites actifs F^- de la surface en fonction de la position du projectile et le reste de la surface est décrit par des charges ponctuelles. Ce programme calcule tous les états électroniques de la molécule tri-atomiques "projectile + deux fluors voisins" sur la surface. La localisation des électrons et des trous sur les différents sites et avec différents spins conduit déjà à un nombre d'états proche d'une centaine. Le plus intéressant, pour nous, est que les résultats de ce calcul complexe sont eux mêmes bien reproduits par un modèle beaucoup plus simple où l'on considère uniquement les effets électrostatiques. Les orbitales des états F^0 et F^- de la cible sont considérées identiques à celles de l'atome isolé et on néglige les termes d'échange ; par contre, l'effet de l'environnement électrostatique est pris en compte par un réseau de charges ponctuelles.

L'état initial, d'énergie E_I , correspond au projectile F^+ à la position \vec{R} face au cristal de LiF neutre. L'état final, d'énergie E_{II} , représente l'ion F^- à la même position \vec{R} , mais face à un cristal doublement chargé, où les trous sont situés à \vec{r}_n et \vec{r}_m . Tous les autres ions du réseau cristallin sont considérés comme étant spectateurs. On néglige l'effet de la réponse de l'environnement en disant qu'au moment du transfert de charge, l'ensemble "sites actifs + projectile" ne change pas de charge puisque seule la répartition des charges change. En négligeant aussi les effets de la polarisation des deux sites F^- et du projectile F^- , on obtient le défaut d'énergie local en fonction de \vec{R} ,

$$\Delta E(\vec{R}) = E_{II} - E_I = - \{I_F^0 + I_F^-\} + 2 [V_{mad} + I_F^-] + \frac{1}{|\vec{r}_m - \vec{r}_n|} - \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}_m|} - \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}_n|} - 2 \sum_i \frac{q_i}{|\vec{R} - \vec{r}_i|} \quad (5.5)$$

où $q_i = \pm 1$ est la charge de l'ion situé à la position \vec{r}_i . Le terme entre les crochets correspond

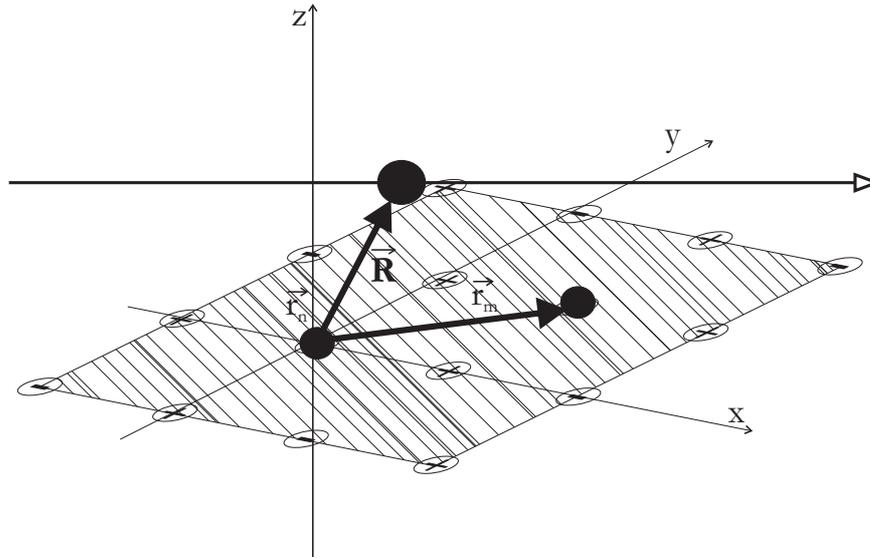


FIG. 5.14 – Schéma du système considéré. Le plan hachuré représente une partie de la surface de $LiF(001)$ avec les ions F^- (-) et Li^+ (+). Les trois cercles noirs représentent le projectile et les deux sites F^- actifs de la surface. Le vecteur \vec{R} donne la position du projectile, un des sites est placé à l'origine du repère et l'autre F^- est situé sur le site le plus proche ($a/\sqrt{2}$) à \vec{r}_m . La flèche parallèle à la surface représente la trajectoire du projectile en incidence rasante.

à l'énergie de liaison de l'ion F^- plongé dans le potentiel de Madelung du réseau cristallin. Le terme $\frac{1}{|\vec{r}_{m-} - \vec{r}'_n|}$ correspond à l'interaction non écrantée entre les deux trous. Les troisième et quatrième termes correspondent à l'interaction de l'ion négatif formé avec les trous de la surface. Le dernier terme correspond quant à lui, à l'interaction d'une charge externe avec les différents ions d'une surface neutre.

Les calculs de A.G Borisov montrent (équation 5.5) que le défaut d'énergie pour la double capture est considérablement abaissé si les trous sont sur des sites voisins et que le projectile passe entre ces deux derniers. La figure 5.16 montre une carte 2D du défaut d'énergie en fonction de la position du projectile au-dessus des deux sites actifs et à une "altitude" $Z=3 \text{ ua}$. La zone de minimum d'énergie entre les sites F^- est en fait assez étendue pour que toutes les trajectoires passent suffisamment près de cette zone (un minimum local).

Puisque la formation de l'ion négatif à partir d'un projectile neutre est bien comprise, l'idée la plus simple consisterait à la comparer directement à la situation où on se retrouve avec deux trous dans l'état final. Nous avons vu que le mécanisme électrostatique de la "paire d'ions" (l'interaction coulombienne entre le trou et l'ion négatif) abaisse le bilan d'énergie de 6.5 eV entre l'infini et 3 ua au-dessus du site actif. Si le point tournant de la trajectoire est situé vers 3 ua de la surface, nous devons comparer l'interaction électrostatique non écrantée en $1/R$ représentée par $\Delta W_{SC} = 1/3 \text{ ua}$ (9 eV dans le cas de la simple capture) et $\Delta W_{DC} = 2/\sqrt{3^2 + \left(\frac{5.4}{2}\right)^2} = 0.496 \text{ ua}$ (13.5 eV , dans le cas de la double capture) soit un abaissement du niveau d'affinité de F^- de 4.4 eV supplémentaire (figure 5.15).

Cet abaissement compense ainsi largement l'augmentation du défaut d'énergie lié à la

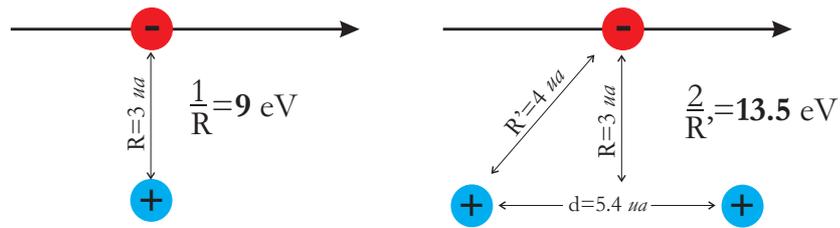


FIG. 5.15 – Figure schématique comparant les interactions coulombiennes entre le projectile dans son état final (ion négatif) à une altitude de 3 ua et les lacunes laissées sur la surface (trous vus comme des charges positives) dans la simple capture (à gauche) et la double capture (à droite).

répulsion entre les lacunes voisines. Ces trois approches montrent toutes la même tendance

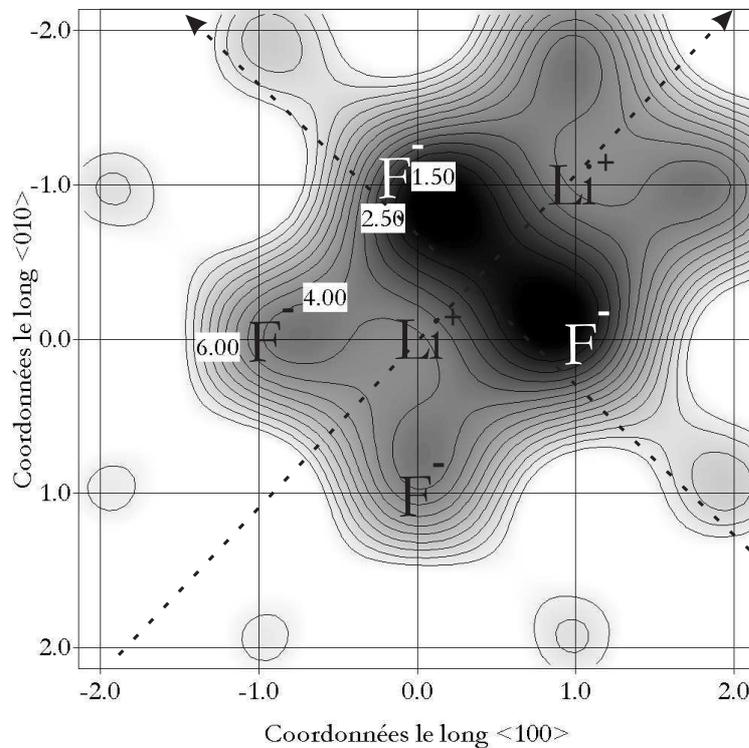


FIG. 5.16 – Carte 2D du défaut d'énergie (eV) local pour la double capture $F^+ \rightarrow F^-$ à $Z=3 \text{ ua}$ de la surface. Une unité de la grille correspond à la moitié d'une maille ($a/2$). Les ions Li^+ et F^- sont situés à chaque croisement de la grille. Un Li^+ est placé aux coordonnées $(0,0)$ et les deux trous sont créés aux positions $(-1,0)$ et $(0,1)$. Les flèches en pointillés représentent deux trajectoires typiques pour un projectile.

prouvant ainsi que l'évolution des niveaux d'énergie est dominée par les effets électrostatiques. Tous indiquent que le défaut d'énergie local est au plus de 1-2 eV pour les trajectoires considérées. A basse vitesse de collision où le défaut d'énergie lié à la simple capture est trop important pour autoriser une transition "verticale" de 3-5 eV, le processus de double capture est le seul moyen de former des ions F^- .

5.6 Mécanisme responsable des transitions électroniques

Les arguments présentés ci-dessus expliquent bien l'origine de la corrélation observée. Aucun des processus de capture ne peut avoir lieu séparément avec une forte probabilité car les défauts d'énergie associés sont trop importants. Par contre pris ensemble, ces deux processus donnent lieu à un défaut d'énergie de l'ordre de l'électron-volt. On peut maintenant se poser la question du mécanisme à l'origine de cette double capture. Autrement dit quelles sont les interactions responsables de la transition (de deux électrons) entre l'état initial et l'état final. S'agit-il d'un couplage bi-électronique du type Auger (dû à l'interaction en $1/r_{12}$ entre les deux électrons), ou s'agit-il de la combinaison de deux termes "d'échange" associés aux deux processus de simple capture ? L'expérience ne permet pas de "voir" les interactions ; pas plus que les résultats bruts du calculs si ceux-ci sont réalisés en base adiabatique où toutes les interactions ont été diagonalisées. Il est difficile de supprimer brutalement les contributions bi-électroniques c'est-à-dire les interactions en $1/r_{12}$ entre les électrons, car pour l'essentiel, elles produisent un écrantage moyen de la charge du noyaux. Supprimer ces termes modifierait fortement l'énergie des états propres. Par contre dans la situation où les contributions à l'énergie sont surtout de nature électrostatique, supprimer les termes d'échange entre la cible et la surface n'altère pas les énergies des états impliqués. Ces termes d'échanges sont les termes mono-électroniques de recouvrement entre les orbitales impliquées, F^0 face à une surface une fois chargée et F^- face à une surface doublement chargée, qui décrivent la probabilité pour un électron de passer d'un état initial à un état final. En développant le calcul sur une base diabatique et mettant arbitrairement ces termes à zéro, la fraction d'ions F^- produite est de 2 ordres de grandeurs plus faible que dans le cas où les termes d'échange mono-électronique sont non nuls. Ces résultats suggèrent donc qu'il ne s'agit pas d'une transition bi-électronique mais plutôt d'un effet du second ordre impliquant les transitions mono-électroniques. On parle d'effet du deuxième ordre car l'état initial et final ne sont pas couplés directement par des termes mono-électroniques, il faut donc appliquer la théorie des perturbations au deuxième ordre pour voir apparaître une probabilité de transition non nulle entre l'état initial et l'état final. Dans une représentation adiabatique, la diagonalisation inclut tous les ordres de perturbation et ce langage devient inapproprié. Pour que les effets du deuxième ordre soient importants, il faut que les interactions du premier ordre le soient aussi. C'est le cas ici, puisque ce n'est pas la valeur de l'interaction qui limite ici les processus de simple capture mais le défaut d'énergie.

Pour comprendre pourquoi l'état intermédiaire (F^0) n'est pas peuplé, on peut risquer une analogie avec les processus d'absorption à deux photons (figure 5.17) Dans le cas A) l'état intermédiaire est résonnant et la transition de $|0\rangle$ vers $|2\rangle$ peuple également l'état intermédiaire $|1\rangle$. Dans le cas B) l'écart à la résonance ε (le "detuning") fait que l'état intermédiaire n'est plus résonnant et la transition de $|0\rangle$ vers $|2\rangle$ ne peuple pas nécessairement l'état intermédiaire $|1\rangle$. On parle alors de "transition virtuelle" par l'état intermédiaire $|1\rangle$ dans la mesure où la suppression de cet état fait chuter la probabilité de transition de $|0\rangle$ vers $|2\rangle$.

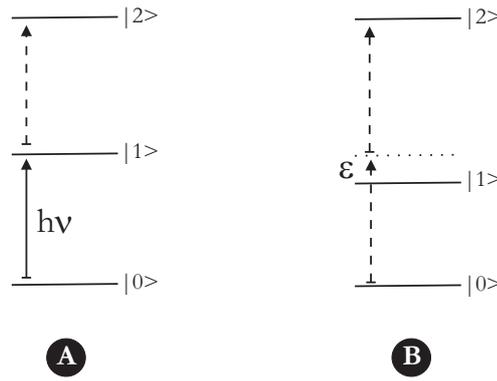


FIG. 5.17 – Schéma de transition à 2 photons entre les états $|0\rangle$ et $|2\rangle$. A) transition à 2 photons de même longueur d'onde entre $|0\rangle$ et $|2\rangle$ par l'intermédiaire de l'état $|1\rangle$. B) transition à 2 photons entre $|0\rangle$ et $|2\rangle$ par l'intermédiaire de l'état virtuel $|1\rangle$.

Ce type de situation où les effets du second ordre peuvent dominer a été observé et largement étudié dans les collisions impliquant des ions multichargés en phase gaz [61].

5.7 Contribution des états métastables du projectile

Les projectiles F^+ ont une configuration électronique $2p^4$ qui, comme les atomes d'oxygène (ou de carbone $2p^2$), donne lieu à deux états électroniques 1D et 1S au-dessus du fondamental 3P . L'énergie d'excitation de ces états vaut respectivement 2.59 et 5.59 eV avec une durée de vie de l'ordre de la milliseconde, bien plus grande que le temps de vol entre la source et la cible. Dès les premiers résultats, Victor Sidis avait souligné que ces états pouvaient influencer le processus de double capture. En effet, puisque l'état final est unique (1S), le défaut d'énergie de la réaction est diminué de la valeur de l'énergie d'excitation. En revanche le très fort taux de double capture observé (entre 70% et 80%) montre que la double capture ne concerne pas spécifiquement les états excités car leur poids statistique est de 5/15 (1D) et 1/15 (1S) contre 9/15 pour le 3P . Cette question a été abordée dans le traitement théorique détaillé, réalisé par A.G.Borisov et V.Sidis [62]. Les résultats montrent que l'énergie d'excitation déplace la région de résonance énergétique plus loin de la surface alors que les valeurs des interactions avec la surface, elles, dépendent peu de l'état interne de l'ion. Les ions F^+ dans l'état 1D rencontrent la résonance plus tôt que les ions 3P , ce qui est particulièrement favorable à très faible vitesse de collision. Le calcul suggère que cet état serait le seul à réagir en-dessous de 300 eV d'énergie incidente. En revanche, l'état 1S rencontre la résonance si loin de la surface que la valeur de l'interaction y est trop faible pour autoriser un taux de réaction significatif. Ils ne réagissent pas, ce qui expliquerait que le taux de réaction soit limité à 14/15 à grand angle (figure 5.9). Cette hypothèse pourrait en outre expliquer que l'énergie entre trous voisins, évaluée à la section 4.3 $E_{tt} = 2.4 \text{ eV}$ soit légèrement plus faible que celle observée avec des ions Ne^+ (3.1 eV). En effet cette valeur dérive de la différence entre le défaut d'énergie associé aux seuls états 3P et la perte d'énergie mesurée c'est-à-dire $E_{tt} = \Delta E_{exp} - \Delta E_{2\text{étapes}}(^3P)$. Si

on tient compte du poids statistique des états triplet et singulet respectivement $9/15$ et $5/15$, on peut réécrire le bilan d'énergie pour chaque état séparément. Pour le triplet on obtient toujours un défaut de 5.2 eV et pour le 1D on obtient un défaut de 2.6 eV . Ceci conduit au bilan énergétique suivant pour l'énergie d'interaction entre 2 lacunes laissées à la surface : $E_{tt} = \frac{14}{15}\Delta E_{exp} - \left(\frac{9}{15}5.2\right) - \left(\frac{5}{15}2.6\right) = 3.1 \pm 1 \text{ eV}$. On retrouve exactement la même énergie de liaison trou-trou que celle observée lors de l'étude de la NA du Ne^+ . En résumé, l'hypothèse d'une population statistique des états 1S , 1D et 3P suggérée par la théorie est tout à fait compatible avec nos résultats expérimentaux. Elle est également plausible compte tenu de la température électronique dans une source ECR.

5.8 Mono-électronique contre bi-électronique

Dans le présent chapitre et le chapitre précédent nous avons identifié deux processus (la neutralisation Auger du Ne^+ et une double capture par le projectile F^+) pour lesquels deux électrons de deux sites voisins de la surface sont impliqués. Sur le plan théorique, ces deux processus sont décrits soit comme un processus bi-électronique (Ne^+) soit comme un processus mono-électronique du second ordre (F^+). Nous pouvons présenter ces résultats de manière très simple en invoquant le fait que le système Ne^+/LiF conduit à la population d'un continuum et d'un quasi-continuum (les trions) tandis que le système F^+/LiF peuple, au moins au départ, un état lié, à savoir l'ion F^- . Vu sous cet angle, il paraît assez naturel de conclure que l'interaction bi-électronique est à l'oeuvre dans le premier mais pas dans le deuxième. Même s'il est clair que l'expérience ne permet pas d'identifier la nature des interactions mises en jeu, on peut *a posteriori* se poser la question de savoir ce qui au delà des nombreuses ressemblances différencie les deux systèmes. Commençons donc par les similitudes :

- tous deux sont associés à une forte population de trions et à l'émission d'électrons.
- les spectres d'énergie des électrons sont voisins.
- les corrélations indiquent que l'énergie de ces électrons provient de l'énergie cinétique des ions.
- Ces deux processus sont favorisés près de la surface (leur importance augmente avec l'angle d'incidence).

Les ressemblances deviennent troublantes si l'on suppose en outre que localement l'ion Ne^- existe bel et bien. Après tout nous avons expliqué l'émission électronique à partir de projectile de Ne^0 en invoquant l'existence temporaire d'ion Ne^- , au moins tant que le projectile est au dessus d'un site halogène. On devrait d'ailleurs plutôt parler de complexe $(Ne-F)^-$ ou même, par analogie aux centres colorés, de défaut de surface $(Ne-F)^-$ ou $(Ne-F)^{--}$. Cette notation indique simplement que le potentiel de Madelung est bien plus élevé que l'affinité électronique (positive ou négative) du projectile libre. Dès lors plus rien ne distingue fondamentalement les deux systèmes sur le plan expérimental.

La différence essentielle entre les deux cas vient tout simplement du fait que le défaut

d'énergie de la double capture est quasi nul alors que le défaut d'énergie pour la neutralisation du Ne^+ est de l'ordre de -5 eV. Ce défaut d'énergie non nul même pour des vitesses plus élevées explique entre autre que la neutralisation du Ne^+ ne se fait probablement pas par une double capture.

5.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de la conversion “directe” d'ions F^+ en ions F^- sur une surface de $LiF(001)$. Nous avons montré que les deux électrons étaient capturés sur des sites voisins. Nous avons observé une forte population de trion sur la surface ainsi qu'un processus d'émission d'électrons lents. Nous avons montré que les ions F^- formés par le processus de double capture étaient les précurseurs de l'émission électronique et nous avons suggéré qu'ils étaient aussi responsables de la population des trions. La population initiale des ions F^- est bien reproduite par les calculs de AG. Borisov et V. Sidis qui montrent bien l'importance des effets électrostatiques. Par analogie avec le mécanisme de paire d'ions bien connu $A^0 + B^0 \rightarrow A^- + B^+$ le défaut d'énergie associé à la double capture est très fortement réduit par un effet de double paire d'ion $A^+ + B^0 \rightarrow A^- + B^{++}$. Ces calculs suggèrent en outre que l'interaction responsable de la transition est plutôt de nature mono-électronique que bi-électronique.

Conclusion

Cette thèse s'inscrit dans la suite logique des travaux de l'équipe "ions multi-chargés" du Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires (LCAM). Cette équipe s'est attachée à mieux décrire et comprendre les processus d'interaction d'ions et d'atomes sur les surfaces isolantes. Ces travaux ont tout d'abord conduit à une relativement bonne maîtrise des processus élastiques en incidence rasante. Par exemple la perte d'énergie élastique montre une dépendance cubique en fonction de l'angle d'incidence et non une dépendance au carré comme le laisserait penser l'expression de la perte binaire, processus simple qui curieusement n'avait pas encore été totalement décrit. Par ailleurs, le choix de projectiles ioniques ayant une faible probabilité de neutralisation a permis d'isoler et de caractériser les pertes d'énergie par excitation des phonons optiques. La bonne compréhension de ces processus élastiques a permis d'aller plus loin dans la description des processus mono-électroniques. En particulier les mécanismes de formation d'ions négatifs, d'émission électronique et de formation d'excitons de surface ont été l'objet d'études détaillées.

C'est dans un deuxième temps que nous avons exploré les systèmes plus complexes où les processus dominants n'étaient plus les processus mono-électroniques. Il en est ainsi de la neutralisation du Ne^+ par une transition du type Auger, bien connue sur les métaux. Par notre technique de coïncidence, nous avons pu mettre en évidence un autre type de processus Auger dans lequel l'état final correspond toujours au transfert d'un électron de la surface vers l'ion incident, mais sans l'émission d'un autre électron vers le vide. Ce deuxième électron peuple le niveau d'un complexe à trois corps : deux lacunes et un électron connu sous le nom de trion.

Les collisions d'ions F^+ sur LiF(001) ont permis de mettre à jour un mécanisme de conversion de charge de F^+ vers F^- par une double capture simultanée. Les processus responsables de la formation de l'ion F^- ne sont plus des processus bi-électroniques mais plutôt un couplage du second ordre des processus mono-électroniques.

Les résultats de la neutralisation Auger du Ne^+ et ceux obtenus par l'étude de l'interaction des ions H^+ montrent, s'il fallait encore le démontrer, à quel point la puissance de la technique des coïncidences associée à la mesure des pertes d'énergie est indispensable pour mettre en évidence les excitations de la surface, excitons et trions identifiés par collisions de particules lourdes.

Cette thèse est un exemple typique d'une collaboration réussie entre théoriciens et expérimentateurs au cours de laquelle les échanges permanents entre ces deux communautés au sein

du LCAM ont abouti à une bonne compréhension des processus d'échange de charge traités dans ce manuscrit. Les théories sur la formation des ions négatifs et la conversion de F^+ vers F^- (A.G. Borisov et V. Sidis) et les calculs de potentiels HF (A.G Borisov) sont autant de preuves allant dans ce sens.

Jusqu'à présent nous pensions qu'une maîtrise des processus impliquant des ions simplement chargés permettrait de mieux progresser sur l'étude des interactions des ions multichargés en incidence rasante sur les isolants. Dans cette optique nous avons commencé à étudier l'interaction des ions Ne^{2+} sur le LiF, système dans lequel la problématique du "goulot d'étranglement" (l'interaction de l'ion Ne^{2+} produit plus de neutre que l'interaction de l'ion Ne^+) suggère que la neutralisation court-circuite au moins partiellement le passage par l'état Ne^+ . On s'aperçoit finalement qu'une bonne connaissance des processus élémentaires n'est pas suffisante. Les résultats du dernier chapitre laissent penser que les transitions d'ordres supérieurs jouent un rôle majeur.

Chapitre 6

Annexes

6.1 Annexe I : Les unités atomiques (*ua*)

Les unités atomiques sont fondées sur les propriétés de l'électron dans l'orbitale de l'état fondamental (1s) de l'atome d'hydrogène. Ces unités et leur équivalence en unités du système international (SI) sont rappelées dans le tableau suivant [26] :

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

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

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

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

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

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

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

6.2 Annexe II : Calibration, efficacité angulaire [14, 63]

Afin de collecter un maximum de particules secondaires, le détecteur “2II” dispose de 16 unités de détection. Dans le but de tester l’homogénéité de l’efficacité de détection de ce dispositif, Jérôme Villette et Philippe Roncin ont développé une procédure de calibration *in situ* qui utilise la bouffée d’électrons générée par la traversée d’une feuille de Mylar aluminisée par une particule α de 5.4 MeV .

Les 16 unités de détection (ud) sont composées de 2 galettes microcanaux et montées sur une demi-sphère (voir 1.7.3). Chaque ud recouvre approximativement un angle solide de 0.2 sr , excepté le détecteur de PÔLE qui ne couvre qu’un angle solide de 0.067 sr . Ceci conduit à un recouvrement total de 48.7% sur une demi-sphère. Les particules émises de la surface dérivent librement vers les 16 ud du détecteur “2II”. Leurs énergies sont déterminées d’après leurs temps de vol mesurés à travers un convertisseur temps-numérique (TDC). Durant la calibration seul le détecteur “2II” est utilisé. L’échantillon est remplacé par une source radioactive scellée d’américium 241. Cette source est placée au fond d’un puits et une feuille de Mylar épaisse de $1.5 \mu\text{m}$, recouverte d’une couche d’aluminium de $0.1 \mu\text{m}$, le recouvre. ^{241}Am a une activité de $2000 \pm 1000 \text{ Bq}$ et émet principalement des particules α de 5.4 MeV et un rayonnement gamma de 59.5 keV . Le choix de cette source se justifie par le fait que les noyaux radioactifs issus de la désintégration ne sont pas assez énergétiques pour traverser la feuille de Mylar et ainsi contaminer l’enceinte de collision. De plus la demie-vie relativement longue (432.7 ans) permet une reproductibilité de la calibration. Les particules α ne sont pas arrêtées par la feuille de Mylar et peuvent alors donner le signal de départ lorsqu’elles atteindront l’ud PÔLE. Les électrons secondaires dérivent librement vers le détecteur où ils sont postaccélérés juste avant de toucher l’ud polarisé à 400 V [13].

Distribution angulaire

La figure 6.1 représente les spectres des temps de vol mesurés pour les trois séries de détecteurs. Tous les spectres sont presque identiques et présentent 3 pics dénommés A,B et C. Le dernier correspond aux électrons de basses énergies et les deux premiers à la désexcitation de résonance atomique. Ce spectre montre que les temps de vol de tous les ud pour chaque rangée se superposent simplement sans aucune correction d’intensité. Toutefois il est possible de déterminer l’efficacité relative de chaque ud en améliorant le recouvrement des spectres par un facteur correctif. Il est à noter que cette uniformité n’est observée que lorsque les taux de comptage sont analysés en coïncidence avec les particules α , c’est-à-dire lorsque le bruit de chaque détecteur est complètement éliminé. Cette première constatation sur l’efficacité des détecteurs d’une même rangée permet dès lors d’effectuer des études de distributions de dépendances azimutales. On ne peut extraire de cette calibration qu’une mesure des efficacités relatives dans une même rangée. Cependant la très faible dispersion observée ($< 10\%$) parmi

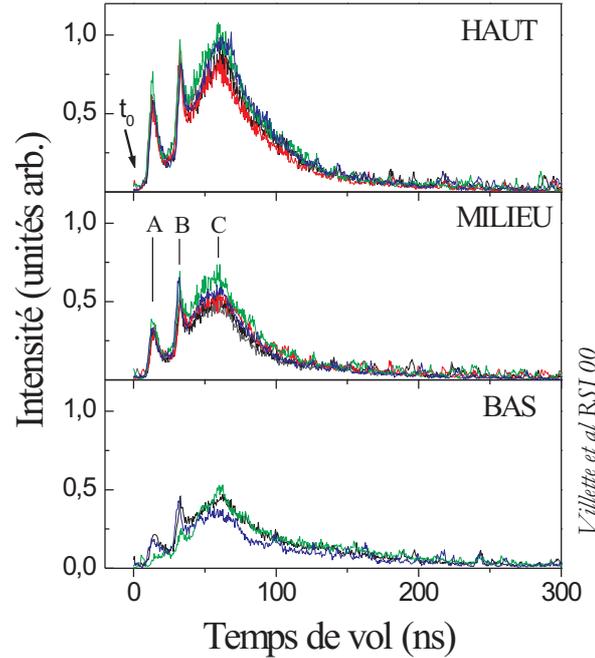


FIG. 6.1 – Temps de vol des électrons enregistrés sur les rangés haute (HAUT), intermédiaire (MILIEU) et basse (BAS) du détecteur 2II. Chaque tableau contient les spectres superposés associés aux cinq détecteurs de chaque rangée.

les détecteurs des trois rangées est encourageante et a permis de penser que celle-ci pouvait raisonnablement s'étendre à des détecteurs n'appartenant pas aux mêmes rangées. On suppose une efficacité absolue de 80% pour la meilleure unité de chaque rangée. Cette valeur est arbitrairement fixée, mais semble raisonnable si on applique un champs de rétention (1.7.3). Elle n'est pas très différente de celle habituellement trouvée dans la littérature [11, 13]. Cela permet donc de remonter au nombre de particules secondaires effectivement émises. Une représentation de la distribution angulaire pour les trois structures présentes dans le spectre du temps de vol est donnée sur la figure 6.2. Pour les trois pics A, B et C un taux d'émission absolu de 0.3, 0.3 et 8 électrons a été mesuré en considérant une incertitude de 15%. Les distributions observées ne reflètent pas les distributions angulaires initiales dans le volume puisque le transport des électrons et la réfraction sur la surface affectent les trajectoires des électrons [64, 65]. Pour des électrons créés dans le solide, une distribution ayant une dépendance en cosinus est communément rencontrée [66, 67]. Celle-ci est due aux différences de distances pour atteindre la surface. L'observation de la distribution en cosinus pour les électrons associés aux pics A et B semble valider notre calibration inter-rangées. La trajectoire pour des électrons dont l'énergie est comparable au travail de sortie est encore plus lourdement affectée par la réfraction sur la barrière de surface. Les angles de sortie les plus normaux seront plus favorisés comme c'est le cas pour les électrons de basses énergies (pic C).

En conclusion, en exploitant la symétrie spécifique du processus d'émission, l'efficacité re-

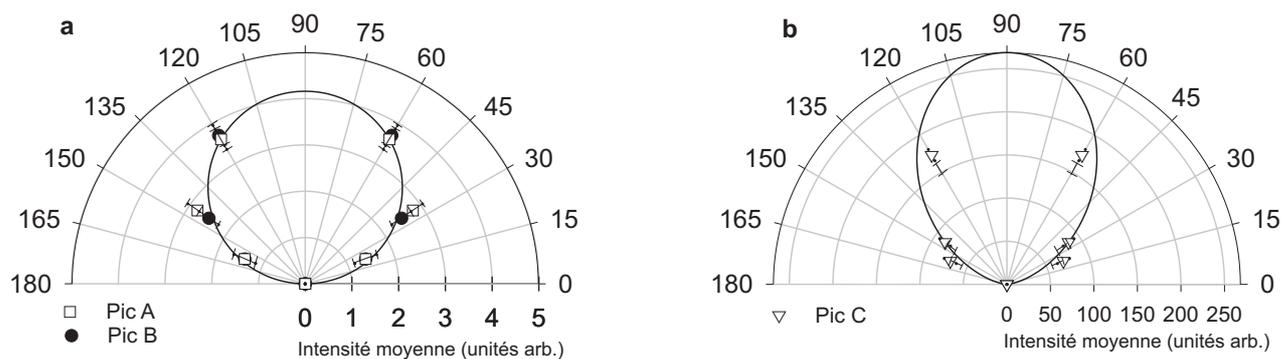


FIG. 6.2 – Distributions angulaires correspondant aux trois structures présentes dans les spectres de temps de vol.

a) Pic A et Pic B : électrons “rapides” b) Pic C : électrons de basses énergies. Pour une lecture plus facile des distributions typiques en cosinus (a) et en cosinus carré (b) sont également représentées.

lative des trois groupes a été déterminée. A partir de l’uniformité de détection intra-rangée, la calibration a été étendue aux différentes rangées, cette approche semble être validée par l’observation de distribution angulaire typique associée à certains processus. Bien que la détermination de l’efficacité absolue de détection repose sur un paramètre de normalisation, ce type d’expérience permet simplement de vérifier l’homogénéité de notre système de détection.

6.3 Annexe III : Structure cristallographique du LiF

La surface (001) du cristal de LiF correspond à un réseau alterné d'anions F^- et de cations Li^+ (le vecteur normal à la surface est la direction $\langle 001 \rangle$). Plus précisément, la maille cubique d'un cristal de LiF peut être représentée par le recouvrement de deux mailles cubiques faces centrées (cfc : de paramètre de maille $a=7.6\text{ua}$), l'une contenant les sites anioniques F^- et la seconde contenant les sites cationiques Li^+ . Ces deux mailles élémentaires sont décalées d'une demi-maille ($a/2$) suivant une direction parallèle au bord du cube (figure 6.3).

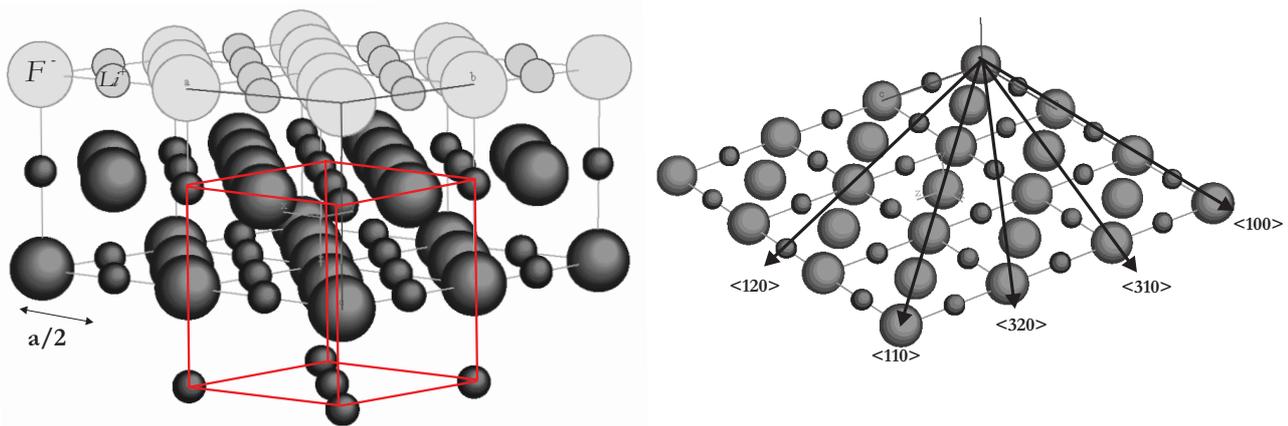


FIG. 6.3 – *A gauche : structure cristallographique du LiF définie par deux mailles cubiques faces centrées (contenant respectivement les sites anioniques F^- et les sites cationiques Li^+) décalées l'une de l'autre de $a/2$, où a représente le paramètre de maille, pour LiF $a = 7,6$ u.a.. Cette figure permet également de définir la face (100) du cristal. A droite : définition de certains axes cristallographiques par les indices de Miller sur une surface (100) de LiF.*

Les dimensions des rayons ioniques de F^- et Li^+ dans le solide peuvent être évaluées à partir des fonctions d'ondes calculées par Shibata [58]. Pour $F^-(2p)$ le rayon est de l'ordre de 1,3 u.a. et pour Li^+ de l'ordre de 0,8 u.a.

Définition du Potentiel de Madelung

Les interactions électrostatiques dans un cristal ionique résultent de la somme de potentiels coulombiens entre les ions négativement et positivement chargés. La principale contribution à l'énergie de liaison des cristaux ioniques est électrostatique, elle est appelée potentiel de Madelung.

Si U_{ij} est l'interaction entre un ion i et un autre ion j , on définit une somme U_i qui prend en compte toutes les interactions impliquant l'ion i : $U_i = \sum_j' U_{ij}$ où la somme prend en compte tous les ions sauf $j = i$. On peut définir U_{ij} comme une somme d'un potentiel répulsif de forme $\lambda \exp(-r/\rho)$ où λ et ρ sont des paramètres empiriques, et d'un potentiel coulombien $\pm q^2/r$. Alors cette énergie s'écrit :

$$U_{ij} = \lambda \exp(-r_{ij}/\rho) \pm q^2/r_{ij}$$

où le signe + correspond aux atomes de même charge que i et le signe - aux charges opposées. En cristallographie on distingue les voisins les plus proches des autres ions, car pour les premiers seulement, l'interaction répulsive est importante. Dans ce cas cette énergie s'écrit :

$$U_{ij} = \begin{cases} \lambda \exp(-R/\rho) \pm q^2/R & (\text{voisins les plus proches}) \\ \pm \frac{1}{p_{ij}} \frac{q^2}{R} & (\text{sinon}) \end{cases}$$

si on note $r_{ij} = p_{ij}R$ où R est la distance entre les plus proches voisins. Alors l'énergie totale s'écrit :

$$U_{tot} = NU_i = N(z\lambda \exp(-R/\rho) - \alpha q^2/R)$$

où N est le nombre de paire d'ions, z est le nombre de plus proches voisins et

$$\alpha = \sum_i' \frac{(\pm)}{p_{ij}} = \text{Constante de Madelung}$$

Cette constante est d'une importance capitale dans les cristaux ioniques. Elle est spécifique de la structure cristalline et vaut pour les cristaux du type de LiF 1,75. Des méthodes de calcul pour cette constante pourront être trouvées dans [26]. La distance R correspond à la demi maille du réseau c'est à dire 3.8ua.

Pour reproduire les valeurs expérimentales des propriétés thermodynamiques obtenues à l'équilibre des halogénures d'alcalin, Wang et collaborateurs ont introduit la notion de charge fractionnelle ($q < 1$) [68]. Pour LiF ils conclurent que $q \simeq \pm 0.86$. On obtient un potentiel de Madelung pour le LiF égal à 8.9eV. On peut noter que si on additionne cette valeur à l'affinité électronique de l'ion F^- dans le vide ($\sim 3.4eV$), on obtient une énergie totale nécessaire pour extraire un électron de LiF (12.3eV) proche de la valeur expérimentale du travail de sortie [33].

Bibliographie

- [1] W. Uytterhoeven et M.C. Harrington *Physical Review* **35** (1930) 438
- [2] W. Uytterhoeven et M.C. Harrington *Physical Review* **36** (1930) 709
- [3] Homer Hagstrum *Physical Review* **89** (1953) 244
- [4] Homer Hagstrum *Physical Review* **96** (1954) 336
- [5] M.Vana et al *Nuclear Instr. and Methods in Phy. Res. B* **100** (1995) 284
- [6] J.P Briand, L de Billy, P. Charles et S. Essabaa *Physical Review Letters* **65** (1990) 159
- [7] R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, T. Aizawa et Y. Ishizawa *Physical Review B* **51** (1995) 4463
- [8] R. Geller et al *Proceeding of the Second International Conference of Ion Sources, Vienne* (1971)
- [9] R. Geller et B. Jacquot *Nuclear Instr. and Methods in Phys. Res.* **202** (1982) 399
- [10] G.A. Somerjai *Chimie des surfaces et catalyses, Edisciences international Paris* (1995)
- [11] Joseph Ladislav Wiza *Nuclear Instruments and methods* **162** (1979) 587
- [12] V.A Morosov, A. Kalinin, Z. Szilagyi, M. Barat et P. Roncin *Rev. Sci. Instrument.* **67** (1996) 2163
- [13] M.Galanti, R. Gott et J.F. Renaud *The Review of Scientific Instruments* **42** (1971) 1818
- [14] Jérôme Villette *Étude expérimentale de l'interaction rasante d'atomes et d'ions sur des surfaces Thèse de doctorat es sciences 27 octobre 2000*
- [15] P. Varga et U.Diebold *Low Energy Ion-Surface Interactions J.W Rabalais (1994) J. Wiley and Sons Ltd New York*
- [16] W. Eckstein *Computer Simulation of Ion-Solid Interactions. Springer, Berlin* (1991)
- [17] G. Caraccialo, S. Iannotta, G. Scoles et U.Valbusa *Journal of Chem. Phys.* **72** (1980) 4491
- [18] E.D Palik et W.R Hunter *Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press N.Y* (1985)
- [19] H.Winter *Physics Reports* **367** (2002) 387

- [20] J.F Ziegler, J.P Biersack et U.Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, New York (1985)
- [21] R. Pfandzelter *Physical Review B* **57** (1998) 15497
- [22] S. Winecki, M.P. Stöckli et C.L. Cocke *Physical Review A* **55** (1997) 4310
- [23] J.D Jackson *Classical Electrodynamics* (1975) 2nd edition J.Wiley and Sons Ltd New York (page 54)
- [24] P.M. Echenique, A. Howie *Ultramicroscopy* **16** (1985) 269
- [25] A.G. Borisov, A. Mertens, H.Winter, et A. Kazansky *Physical Review Letters* **83** (1999) 5378
- [26] C. Kittel *Introduction to Solid State Physics* (sixth edition) J.Wiley and Sons Inc (1986)
- [27] J. Villette et al *Physical Review Letters* **85** (2000) 3137
- [28] A. Mertens et al *Physical Review A* **55** (1997) 846
- [29] J.P Gauyacq, A.G. Borisov et H. Winter *Comments on Atomic and Molecular Physics, Comments on Modern Physics Vol. 2 Part D pp 29-47* (2000) Overseas Publishers Association
- [30] M. Maazouz, S. Ustaze, L.Guillemot et V. Esaulov *Surface Science* **409** (1998) 189
- [31] C. Auth, A.G. Borisov et H. Winter *Physical Review Letters* **75** (1995) 2292
- [32] C. Auth, A. Mertens, H.Winter et A.G. Borisov *Physical Review A* **57** (1998) 351
- [33] A. G Borisov et V. Sidis *Physical Review B* **56** (1997) 10628
- [34] Y.N Demkov *Sov. Phys. Journal of Exp. and Theo. Phys.* **18** (1964) 138
- [35] C. Auth, A. Mertens, H. Winter et A.G. Borisov *Physical Review Letters* **81** (1998) 4831
- [36] P. Roncin, J. Villette, J.P Atanas et H.Khemliche *Physical Review Letters* **83** (1999) 864
- [37] P. Wurz, J. Sarnthein, W. Husinsky, G. Betz, P. Norlander et Y. Wang *Physical Review B* **43** (1991) 6729
- [38] P.A. Cox et A.A. Williams *Surface Science* **175** (1997) 162
- [39] A. Mertens, S. Lederer, K. Maass, H. Winter, J. Stöckl, H.P. Winter et F. Aumayr *Physical Review B* **65** (2002) 132410
- [40] Pierre Auger *Compt. Rend. (Paris)* **177** (1923) 169
- [41] Pierre Auger *Ann. Phys. (Paris)* **6** (1926) 183
- [42] G.Wentzel *Z. Physik* **43** (1927) 524
- [43] Cermàk *Journal of Chem. Phys.* **44** (1966) 3774
- [44] M. Barat, D. Dhuicq, R. François, R. McCaroll, R.D. Piacentini et A. Salin *Journal of Physics B : Atom. Molec. Opt. Phys.* **5** (1972) 1343
- [45] W. Lichten *Physical Review* **161** (1963) 229

- [46] U. Fano et W. Lichten *Physical Review Letters* **14** (1965) 627
- [47] M. Barat et W. Lichten *Physical Review B* **6** (1972) 211
- [48] R. Shanker *Physical Review A* **40** (1989) 2335
- [49] H. Hagstrum et G. Becker *Physical Review B* **4** (1971) 4187
- [50] W. Sesselman, B. Woratschek, J. Küppers, G. Ertl et H. Haberland *Physical Review B* **35** (1987) 8348
- [51] M. Canepa, P. Cantini, L. Mattera, E. Narducci, M. Salvietti et S. Terrini *Surface Science* **322** (1991) 271
- [52] H. Winter *Nuclear Instr. and Methods in Phys. Res. B* **78** (1993) 38
- [53] H. Winter, G. Siekmann, H.W. Ortjohann, J.C. Poizat et J. Remillieux *Nuclear Instr. and Methods in Phys. Res. B* **135** (1998) 372
- [54] T. Hecht, C. Auth, A.G. Borisov et H. Winter *Physics Letters A* **220** (1996) 102
- [55] H. Khemliche, J. Villette, A.G. Borisov, A. Momeni et P. Roncin *et al Physical Review Letters* **86** (2001) 5699
- [56] T.A. Green et D.R. Jennison *Physical Review B* **36** (1987) 6112
- [57] A. Zunger et A.J. Freeman *Physical Review B* **16** (1977) 2901
- [58] M. Shibata, Y. Kuramoto et T. Watanabe *Physical Review B* **42** (1990) 2432
- [59] T. Ishii, M. Taniguchi, A. Kakizaki, K. Naito, H. Sugawara et I. Nagakura *Physical Review B* **33** (1986) 5664
- [60] V.E. Puchin, A.L. Schluger, D. Ochs, M. Brause, P. Starcke, S. Krischok, W. Maus-Friedrichs, V. Kempfer et F. Wieggershaus *Surface Science* **383** (1997) 162
- [61] M. Barat et P. Roncin *Journal of Physics B : Atom. Molec. Opt. Phys.* **25** (1995) 2205
- [62] A.G. Borisov, V. Sidis, P. Roncin, A. Momeni, H. Khemliche, A. Mertens et H. Winter *Physical Review B* (Accepté en janvier 2003, publié le 15ème du mois dans le prochain numéro)
- [63] J. Villette, M. Barat et P. Roncin *Review of Sci. Instr.* **71** (2000) 2367
- [64] C.G. Drexler et R.D. Dubois *Physical Review A* **53** (1996) 1630
- [65] P. Sigmund et S. Tougaard *Inelastic Particle-surface Collisions, Springer Series in Chemical Physics* **17** (1981) 2
- [66] B.L. Doyle, G. Vizkelenty, D.S. Walsh, B. Sentfinger et M. Mellon et al *Nuclear Instr. and Methods in Phys. Res. B* **158** (1999) 6
- [67] A. Jablonski, I.S. Tilinin et C.J. Powell *Physical Review B* **54** (1996) 10927
- [68] Y. Wang, P. Norlander et N.H. Tolk *et al Journal of Chem. Phys.* **89** (1988) 4163
- [69] P.M. Echenique, F. Flores et R.H. Ritchie *Solid State Physics* **43** (1990) 229

Etude expérimentale des processus multi-électroniques lors de collisions d'ions en incidence rasante sur une surface de LiF(001)

Ce manuscrit présente différentes études expérimentales des collisions en incidence rasante (< 3 degrés) sur LiF(001) d'ions simplement chargés tels que le néon et le fluor de basses énergies (< 3 keV). Le faisceau incident est pulsé. Le produit de la diffusion après une analyse en charge entre des plaques électrostatiques est détecté sur un détecteur sensible en position. Les particules secondaires (électrons ou ions) sont recueillies sur un détecteur composé de 16 unités de détection (2 galettes microcanaux) couvrant 2π stéradian au dessus de la surface. La technique de mesure de perte d'énergie (spectroscopie de translation) associée à la détection des particules diffusées en coïncidence avec les électrons émis de la surface lors de la collision d'ions néons simplement chargés, a permis de mettre en évidence des états excités de la surface. Ces états excités, localisés sur les ions fluors négatifs de la surface, sont soit centrés autour d'une seule lacune (les excitons), soit autour de 2 lacunes, ce dernier, complexe à 3 corps est connu dans la littérature sous le nom de trion. On trouvera dans ce manuscrit la première caractérisation de ces états par impact d'ions. Dans le cas du néon la capture correspond à une neutralisation Auger

Les collisions d'atomes de fluors ont confirmé l'existence d'un seuil en vitesse, lors de la formation des ions négatifs. La formation de ces ions à partir d'ions positifs sous ce seuil, donne une preuve expérimentale d'une double capture simultanée. La valeur de la perte d'énergie s'explique correctement si l'on tient compte de l'interaction entre les deux lacunes voisines. La corrélation statistique se double donc d'une corrélation spatiale où les captures d'électrons s'effectuent sur deux sites halogènes voisins. Dans ce cas l'expérience ne permet pas de différencier un processus di-électronique d'un processus mono-électronique du second ordre alors que la théorie semble indiquer qu'il s'agit de processus du second ordre.

Mot clés: Interaction ion surface, spectroscopie de translation, exciton, trion, LiF(001), neutralisation Auger, double capture, transitions mono-électroniques du second ordre.

Experimental study of multi-electronic processes on grazing incidence ions collision with LiF(001) surface

This manuscript deals with different experimental studies on grazing incidence (< 3 degrees) collisions of monocharged ions at low energies (< 3 keV). The incident beam is chopped. Deflection plates allow a charge analysis of scattered particles after collision detected on a position sensitive detector. Secondary particles (electrons and ions) are collected on a 2π detector made of 16 detection units (2 microchannel plates) Energy loss measurement (translational spectroscopy) associated to the detection of scattered particles in coincidence with secondary electrons emitted during the collision of neon lead to characterization of excited states of the target. These excited surface states, when localised at one halogen site are namely excitons and when localised at two holes are known as trions. This is the first characterisation of these states by ion impact at surfaces. For neon ions the capture is mediated by Auger neutralisation.

Fluorine atoms collision confirmed the established threshold behaviour for the formation of negative fluorine ions. For positive incident fluorine, observation of negative ions under this threshold is an experimental evidence that double capture occurs at least under this threshold. According to the energy loss, interaction between two holes left at neighbouring sites on the surface is obvious. The statistical correlation is accompanied by spatial correlation where electron captures are made into neighbouring halogen sites. There is no experimental evidence to distinguish between bi-electronic capture and second order mono-electronic capture. A theoretical study seems to indicate that second order transition dominates the interaction.

Keywords: Ion surface interaction, Translational spectroscopy, exciton, trion, LiF(001), Auger neutralization, double capture, Second order mono-electronic transitions.