



**HAL**  
open science

## Les ions émis de la surface : messagers du processus initial de la nano-structuration

Ibrahim Alzaher

► **To cite this version:**

Ibrahim Alzaher. Les ions émis de la surface : messagers du processus initial de la nano-structuration. Physique [physics]. Université de Caen, 2011. Français. NNT : . tel-00637223

**HAL Id: tel-00637223**

**<https://theses.hal.science/tel-00637223>**

Submitted on 31 Oct 2011

**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.

# UNIVERSITE de CAEN BASSE-NORMANDIE



université de Caen  
Basse-Normandie



Ecole Doctorale  
SIMEM

ENSICAEN

Université de Caen Basse-Normandie

U.F.R des Sciences  
Ecole Doctorale SIMEM

## THESE

Présentée par

**Mr Ibrahim Alzaher**

Et soutenue

Le 26 Septembre 2011

En vue de l'obtention du

**DOCTORAT de l'UNIVERSITE de CAEN**

**Spécialité : Milieux denses, Matériaux et Composants**

Arrêté du 07 Août 2006

## **Les ions émis de la surface : messagers du processus initial de la nano-structuration**

### **MEMBRES du JURY**

Mr. Ian Vickridge, Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Paris VI, France

**(rapporteur)**

Mr. Bruno Manil, Professeur à l'Université de Paris 13, France

**(rapporteur)**

Mme. Marika Schleberger, Professeur à l'Université de Duisburg-Essen, Allemagne

Mme. Brigitte Ban d'Etat, Chargée de Recherche, Caen, France

Mr. Henning Lebius, Ingénieur CEA, Caen, France

**(directeur de thèse)**



# Dédicace

*A ma mère,  
A mon père*



# Remerciements

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire (CIMAP, Caen, France) en collaboration avec l'Université de Duisburg-Essen, à Duisburg, en Allemagne. Je remercie Monsieur Serge Bouffard, directeur du CIMAP, pour m'avoir permis de réaliser mes études au sein de son laboratoire. Je remercie Madame Marika Schleberger, responsable du Groupe (AG Schleberger de l'Université de Duisburg-Essen) pour ses suggestions scientifiques et son support technique pour la préparation des échantillons.*

*Je remercie mon directeur de thèse Monsieur Henning Lebius, pour sa disponibilité dans tous les instants et pour son attention pendant l'encadrement de ma thèse.*

*J'adresse également mes remerciements à Madame Brigitte Ban d'Etat, pour toute son aide scientifique, technique et sa grande disponibilité pendant la correction de ce mémoire.*

*Je remercie l'ensemble des membres du jury, et plus particulièrement Monsieur Bruno Manil (Université de Paris 13) et Monsieur Ian Vickridge (Université Paris VI), qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire.*

*Je remercie :*

*Messieurs Thierry Been, Jean-Marc Ramillon et Philippe Leprince du CIMAP, pour avoir mené à bien toutes mes demandes techniques.*

*le groupe AoDo : le groupe responsable de la réussite de mes expériences (Hermann Rothard, Philippe Boduch, Amine Cassimi, Hussein Hijazi, Frédéric Ropars).*

*L'équipe d'acquisition et de programmation du GANIL, plus particulièrement Messieurs Luigi Martina et Luc Legeard.*

*Les théoriciens du CIMAP, Messieurs Erik Giglio et Benoît Gervais, pour avoir enrichi mon esprit théorique en physique.*

*Monsieur Alain Mery pour toute son aide pendant les traitements de données sur le logiciel ROOT.*

*Mes remerciements vont aussi à mes amis, qui m'ont toujours soutenu et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire. Je souhaite enfin remercier, Mlle Aude Ventura, Madame Martine Rameaux et Messieurs Christophe Pierret, Bassem Fahs, Khalil Hijazi, Hussein Hijazi, Ali Mouawia et Hussein El-Siblani, lors de ce séjour à Caen.*

*Pour terminer, je tiens à remercier mes parents et mon frère, qui de près ou de loin, ont toujours su m'offrir leur soutien, leur patience et leurs encouragements. Je n'oublie pas non plus de remercier ma tante Rouba Sleiman, et mon Oncle Hassan Sleiman, pour leurs encouragements.*







# Table des matières

<b>Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Interaction ion-matière</b> .....	<b>5</b>
<b>I.1 Perte d'énergie</b> .....	<b>6</b>
I.1.1 Perte d'énergie nucléaire.....	8
I.1.2 Perte d'énergie électronique.....	9
I.1.2.1 Vitesse du projectile supérieure à celle de ses électrons.....	10
I.1.2.2 Vitesse du projectile inférieure à celle de ses électrons.....	10
I.1.2.3 Vitesse de projectile équivalente à celle de ses électrons.....	11
<b>I.2 Modèles d'interaction Ion-Matière</b> .....	<b>11</b>
I.2.1 Modèle de la pointe thermique.....	11
I.2.2 Modèle de l'explosion coulombienne.....	12
I.2.3 Modèle de la dynamique moléculaire classique.....	12
<b>I.3 Endommagements</b> .....	<b>14</b>
I.3.1 Endommagement induit par des ions lents.....	14
I.3.1.1 Endommagement par perte d'Energie nucléaire.....	14
I.3.1.2 Endommagement induit par des ions lents hautement chargés positivement : effet de la charge.....	15
I.3.2 Endommagement induit par des ions rapides.....	17
I.3.2.1 Modèle excitonique.....	17
I.3.2.2 Effet de l'angle d'incidence.....	17
<b>I.4 Pulvérisation</b> .....	<b>19</b>
I.4.1 Pulvérisation induite par des ions lents.....	19
I.4.1.1 Pulvérisation induite par des ions lents hautement chargés : effet de la charge.....	19
I.4.1.2 Pulvérisation induite par collisions nucléaires.....	20
I.4.1.3 Résultats expérimentaux.....	21
I.4.2 Pulvérisation induite par des ions rapides.....	22
I.4.2.1 Modèle de la pointe thermique.....	23
I.4.2.2 Modèle de la pulvérisation par onde de choc.....	24
I.4.2.3 Résultats expérimentaux.....	25
<b>Chapitre II : Matériaux sous irradiations</b> .....	<b>27</b>
<b>II.1 Graphite</b> .....	<b>27</b>
II.1.1 Structure du graphite.....	27
II.1.1.1 SCG : Graphite monocristallin.....	29
II.1.1.2 Highly Oriented Pyrolytic Graphite : HOPG.....	29
II.1.2 Graphite sous irradiation.....	31

<b>II.2</b>	<b>Le dioxyde Titane, TiO<sub>2</sub></b> .....	<b>32</b>
II.2.1	Structure du Dioxyde de Titane.....	32
II.2.2	Le dioxyde de Titane sous irradiation .....	33
<b>II.3</b>	<b>Le silicium</b> .....	<b>34</b>
II.3.1	Structure du silicium .....	34
II.3.2	Irradiation du silicium par des ions rapides.....	37
II.3.2.1	Endommagement dans le volume du Silicium .....	37
II.3.2.2	Endommagement de la surface du silicium.....	38
<b>II.4</b>	<b>Fluorure de Calcium et Silicium</b> .....	<b>40</b>
II.4.1	Structure du Fluorure de Calcium .....	40
II.4.2	Couches minces du CaF <sub>2</sub> /Si(111).....	40
II.4.3	CaF <sub>2</sub> sous irradiations par des ions lourds rapides .....	41
<b>Chapitre III : Endommagements des surfaces cristallines par des ions lents .....</b>		<b>43</b>
<b>III.1</b>	<b>Méthode d'analyse et choix des matériaux</b> .....	<b>43</b>
<b>III.2</b>	<b>Dispositif expérimental</b> .....	<b>44</b>
III.2.1	La diffraction à électrons lents (LEED).....	46
III.2.1.1	Principe du LEED .....	46
III.2.1.2	Descriptif du LEED .....	47
III.2.1.3	Construction de l'image LEED .....	49
<b>III.3</b>	<b>TiO<sub>2</sub> sous irradiation</b> .....	<b>51</b>
III.3.1	Préparation de la cible TiO <sub>2</sub> (100).....	51
III.3.2	Endommagement du TiO <sub>2</sub> .....	53
III.3.2.1	Mesure de la section efficace d'endommagement.....	54
III.3.2.2	Normalisation de l'intensité .....	56
III.3.2.3	Spot 1 : Intensité et section efficace d'endommagement .....	57
III.3.2.4	Spot 2 : Intensité et section efficace d'endommagement .....	59
<b>III.4</b>	<b>SCG sous irradiation</b> .....	<b>60</b>
III.4.1	SCG : Structure vierge.....	60
III.4.2	Irradiation du graphite(0001) par des ions Xe <sup>14+</sup> et Xe <sup>26+</sup> .....	61
<b>III.5</b>	<b>Mesure des sections efficaces d'endommagements</b> .....	<b>62</b>
III.5.1	Pourcentage de microcristaux à la surface.....	64
III.5.2	Spot 1 : Intensité et section efficace d'endommagement.....	66
III.5.3	Spot 2 : Intensité et section efficace d'endommagement.....	68
III.5.4	Spot 3 : Intensité et section efficace d'endommagement.....	69
III.5.5	Spot 4 : Intensité et section efficace d'endommagement.....	70
<b>III.6</b>	<b>Création du polycristal (polygonisation)</b> .....	<b>71</b>
III.6.1	Anneau1 : la section efficace de polygonisation .....	71

III.6.2	Anneau 2 : la section efficace de polygonisation .....	74
<b>III.7</b>	<b>Résumé et discussions .....</b>	<b>74</b>
<b>Chapitre IV : Etude de l'endommagement du silicium par des ions rapides.....</b>		<b>77</b>
<b>IV.1</b>	<b>Préparation du silicium cristallin en ligne du faisceau.....</b>	<b>78</b>
IV.1.1	Dispositif expérimental .....	78
IV.1.2	Principe de la STM.....	81
<b>IV.2</b>	<b>Préparation du Si(111)-7x7 par chauffage direct .....</b>	<b>83</b>
<b>IV.3</b>	<b>Irradiation par des ions Xe à (0,6 MeV/u).....</b>	<b>86</b>
IV.3.1	Incidence normale .....	86
IV.3.2	Incidence rasante .....	87
<b>IV.4</b>	<b>Irradiation par des ions Xe à (0,9 MeV/u).....</b>	<b>88</b>
<b>IV.5</b>	<b>Résumé et discussion.....</b>	<b>89</b>
<b>Chapitre V : Etude de pulvérisation des ions secondaires induits par des ions rapides.....</b>		<b>93</b>
<b>V.1</b>	<b>Préparation des couches minces de CaF<sub>2</sub>/Si .....</b>	<b>95</b>
V.1.1	Dispositif expérimental de préparation de couches minces de CaF <sub>2</sub> /Si.....	96
V.1.1.1	La balance à quartz (en anglais : Quartz Crystal MicorBalance : QCMB) .....	98
V.1.2	Procédure de la préparation de CaF <sub>2</sub> /Si.....	99
V.1.2.1	Dépôt du CaF <sub>2</sub> .....	100
V.1.3	Evolution de la structure cristalline avec l'épaisseur .....	101
V.1.4	Qualité des surfaces préparées .....	102
<b>V.2</b>	<b>Dispositif expérimental pour identifier les ions émis par la technique SIMS.....</b>	<b>105</b>
V.2.1	Dispositif expérimental "AoDo" .....	105
V.2.1.1	Le détecteur de projectiles .....	107
V.2.1.2	La chambre de préparation.....	108
V.2.1.3	La chambre d'irradiation.....	108
V.2.1.3.1	Spectromètre de temps de vol (technique SIMS).....	108
V.2.2	Méthode de détection des ions secondaires.....	113
V.2.2.1	Visualisation du temps de vol .....	117
V.2.2.2	Effet de la multiplicité <i>i</i> sur la visualisation de spectre de temps de vol.....	118
V.2.3	Méthode d'étalonnage .....	120
V.2.3.1	Cible gazeuse .....	120
V.2.3.2	Cibles solides .....	121
V.2.3.3	Méthode d'étalonnage avec la ligne de gaz.....	122
V.2.3.4	Etalonnage par calcul de temps de vol .....	124
<b>V.3</b>	<b>Résultats et discussions.....</b>	<b>125</b>
V.3.1	CaF <sub>2</sub> (111) massif.....	125

V.3.2	CaF <sub>2</sub> /Si(111).....	126
V.3.3	Rendement de pulvérisation .....	127
<b><i>Conclusion et perspectives</i></b> .....		<b>129</b>
<b><i>Références</i></b> .....		<b>135</b>

# Introduction

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

Les faisceaux d'ions délivrés par le GANIL couvrent une très large gamme d'énergie, pouvant aller de l'eV jusqu'au GeV. Nous citerons ici les faisceaux d'ions utilisés pour notre étude, soit les faisceaux produits par la ligne de Sortie Moyenne Energie (SME) ayant une énergie allant de 3,6 MeV/u à 13 MeV/u, les faisceaux délivrés par la ligne nommée « IRRSUD » où les énergies des ions vont de 0,3 MeV/u à 1 MeV/u et enfin les faisceaux délivrés par l'Accélérateur de Recherche sur les Ions de Basse Energie (ARIBE). Les faisceaux d'ions lents et multichargés fournis par ARIBE permettent d'accéder à un nouveau domaine d'étude, où l'excitation électronique n'est plus induite par le ralentissement des ions dans le solide mais lors de leur neutralisation au voisinage immédiat de la surface. Cette particularité, associée à la faible profondeur de pénétration des ions dans le solide aux énergies considérées, suscite un intérêt croissant, notamment dans le domaine de la micro-électronique en ouvrant de nouvelles perspectives de structuration des surfaces à l'échelle nanométrique.

Le travail présenté ici, réalisé au CIMAP, a pour objectif l'étude expérimentale des endommagements de surface induits par des ions lents (produits par ARIBE) et rapides (délivrés par IRRSUD), ainsi que la pulvérisation des ions secondaires lors d'irradiation avec des ions rapides (produits par la ligne SME). Dans ce travail, nous avons utilisé exclusivement des ions positifs. Un projectile chargé positivement est caractérisé par son énergie potentielle  $E_p$  liée à sa charge, et par son énergie cinétique  $E_c$  liée à sa vitesse.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente quelques rappels généraux sur l'interaction ions-surface, permettant de distinguer les différents processus d'interaction en fonction de l'énergie cinétique  $E_c$  du projectile. Nous présentons les processus de transfert

## Introduction

d'énergie avec des ions lents et rapides, ainsi que les modèles expliquant l'endommagement de surface et l'émission de particules secondaires induit lors de l'interaction.

Suite au deuxième chapitre consacré à la présentation de la structure et du comportement des matériaux sous irradiation, nous présentons ce mémoire en deux parties :

- Une première partie est dédiée à l'étude d'endommagement surfacique de différents matériaux.
- Une deuxième, dédiée à l'étude de la pulvérisation des ions secondaires sur des cibles multi-couches en vue de déterminer la profondeur à laquelle a lieu cette pulvérisation.

L'étude de l'endommagement en surface a été réalisée avec des ions positifs de basse énergie délivrés par ARIBE ainsi qu'avec des ions de plus haute énergie produits en IRRSUD, en utilisant différentes techniques de mesure.

Le Chapitre III, présente des mesures d'endommagement induites par des ions de 200 keV sur des surfaces cristallines : le dioxyde de Titane ( $\text{TiO}_2$ ), surface isolante, et le graphite sous la forme SCG, Single Crystal Graphite, surface conductrice. Ces deux matériaux ont été irradiés à basse énergie ( $E_c = 200$  keV) avec des ions Xe de charges différentes afin d'étudier l'influence de l'énergie potentielle  $E_p$  sur l'endommagement. Cette mesure a été réalisée par diffraction aux électrons lents, ou Low-Energy Electron Diffraction (LEED).

Dans le chapitre IV, nous présentons également une étude d'endommagement surfacique, mais cette fois à plus haute énergie. L'ion projectile pénètre dans la cible en produisant une haute densité d'ionisation et d'excitation des atomes tout au long de son trajet. Dans les métaux, le processus de recombinaison suivant l'ionisation est suffisamment rapide qu'aucun endommagement ne soit observable. Dans les isolants et semi-conducteurs, l'irradiation conduit à une modification structurale au-delà d'un seuil d'énergie déposée par l'ion projectile. Nous avons étudié l'endommagement surfacique du Si induit par une irradiation aux ions Xe, grâce à la microscopie à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscopy STM), in situ, sous ultra vide.

De plus le dépôt d'énergie induit une émission des particules secondaires, chargées et neutres. Les particules chargées renseignent sur l'ionisation des atomes au cours du trajet de l'ion. Des modèles tels que la dynamique moléculaire, l'explosion coulombienne ou encore la pointe thermique, décrivent ce processus d'éjection d'ions secondaires. Ces derniers restent insuffisants pour fournir des explications quantitatives détaillées du processus de

## Introduction

pulvérisation. Notamment, ils ne permettent pas de déterminer la profondeur maximale d'éjection des ions secondaires.

La deuxième partie de cette thèse, dédiée à l'étude de la pulvérisation des ions secondaires, est présentée en un seul chapitre, le chapitre V. L'objectif de ce dernier est de déterminer la profondeur maximale d'éjection des ions secondaires. A cet effet, nous proposons d'irradier aux ions rapides délivrés par la ligne SME du GANIL ( $3,6 \text{ MeV/u} < E_c < 8,5 \text{ MeV/u}$ ) une cible composée d'une couche mince, d'épaisseur variable, de Fluorure de Calcium déposée sur un substrat du Si. La détection des ions secondaires est réalisée à l'aide de la technique SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry). Alors, en fonction de l'épaisseur des couches du  $\text{CaF}_2$  et de l'identification des ions secondaires éjectés, nous sommes en mesure de déterminer la profondeur maximale d'éjection des ions secondaires.

Enfin, ce manuscrit se termine par une brève conclusion dédiée aux nouvelles perspectives induites par ce travail.



## Introduction

# Chapitre I : Interaction ion-matière

Nous présentons ici les processus auxquels un ion projectile est soumis lors de son passage dans la matière ainsi que les phénomènes d'endommagement et de pulvérisation.

L'étude d'une irradiation implique une analyse du projectile ainsi que de la cible irradiée. Si l'étude du projectile ne renseigne pas directement sur les transformations du matériau irradié, il est toutefois nécessaire de comprendre la façon dont l'énergie est déposée pour en corrélérer l'endommagement induit.

Lors de l'irradiation d'un solide, le projectile transfère son énergie au milieu par une succession d'interactions. Les effets subits par une cible irradiée sont principalement dus au dépôt de l'énergie cinétique du projectile. Le dépôt d'énergie potentielle ne joue un rôle que dans le cas de projectiles de charge élevés.

Dans la language de l'interaction ion-matière, l'énergie cinétique de projectile est exprimée en MeV/u (unité d'énergie par nucléon). Suivant la manière de dépôt d'énergie cinétique, nous pouvons distinguer deux régimes de collisions, le régime de collisions élastiques et le régime de collisions inélastiques :

**Le régime de collisions élastiques (ou régime nucléaire) :** Une collision élastique entre deux particules repose sur la conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement des deux particules avant et après la collision. La structure électronique de l'atome ne change pas lors d'une collision élastique. Ceci implique que le projectile dépose son énergie par une principale interaction avec les noyaux de la cible. Au cours de cette collision, l'interaction est de type coulombien, plus ou moins écrantée. Ces transferts d'énergie conduisent à un endommagement pour tous les types de matériau (isolants et conducteurs).

**Le régime de collisions inélastiques (ou régime électronique) :** Ce régime est lié aux ionisations et aux excitations électroniques des atomes de la cible. L'ion pénètre dans le matériau en ionisant et en excitant les atomes tout au long de son trajet. L'énergie du projectile est déposée sous forme d'ionisation et d'excitation des atomes. Dans ce cas, les défauts sont produits par conversion indirecte de l'énergie déposée dans le système électronique vers le réseau atomique de la cible. L'endommagement induit par ce type d'interaction dépend de la nature isolante ou conductrice du matériau irradié.

La quantité d'énergie perdue par l'ion lors de son parcours dans la cible constitue un paramètre du processus d'endommagement, et est appelé « pouvoir d'arrêt ». Ce dernier est caractéristique du milieu traversé, de la nature et à l'énergie de l'ion incident. Il est noté comme une perte d'énergie linéique du projectile ( $-dE/dx$ ) et s'exprime en keV/nm.

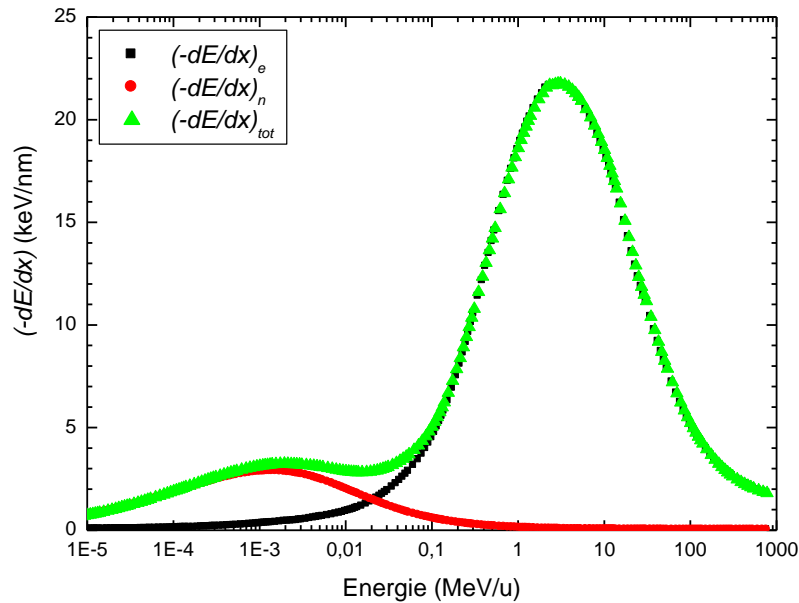
## **I.1 Perte d'énergie**

Selon le processus collisionnel (interactions élastiques ou inélastiques), une perte d'énergie nucléaire ou électronique sera définie. Lors d'une irradiation, la perte d'énergie totale du projectile  $(dE/dx)_{tot}$  est la somme de la perte d'énergie nucléaire  $(dE/dx)_n$  et électronique  $(dE/dx)_e$ .

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{tot} = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_e$$

**Equation I- 1: La perte d'énergie totale.**

La figure I- 1 ci-dessous présente un exemple de l'évolution de la perte d'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique du projectile.



**Figure I- 1 :** Variation de la perte d'énergie électronique  $(-dE/dx)_e$  (en noir), de la perte d'énergie nucléaire  $(-dE/dx)_n$  (en rouge) et de la perte d'énergie totale  $(-dE/dx)_{tot}$  (en vert) en fonction de l'énergie cinétique  $E_c$  du projectile, dans le cas d'une cible de  $\text{CaF}_2$  irradiée avec du Xénon [SRIM 2008].

Il s'agit d'une simulation obtenue grâce au code SRIM [SRIM 2008] dans le cas d'une cible de Fluorure de Calcium  $\text{CaF}_2$  irradiée par un faisceau du Xe. Avec des projectiles de basse énergie ( $E_c < 8 \cdot 10^{-5}$  MeV/u), la perte d'énergie nucléaire forme plus de 95 % de la perte d'énergie totale, la perte d'énergie électronique  $(-dE/dx)_e$  est alors négligeable, l'interaction est alors essentiellement nucléaire.

Pour un faisceau de haute énergie ( $E_c > 0,2$  MeV/u), la perte d'énergie électronique  $(-dE/dx)_e$  contribue à plus de 95 % à la perte d'énergie totale  $(-dE/dx)_{tot}$ . L'interaction est alors essentiellement électronique. Désormais, nous définissons les projectiles lents comme ayant une perte d'énergie nucléaire beaucoup plus importante que la perte d'énergie électronique dans le matériau irradié ( $(dE/dx)_n \gg (dE/dx)_e$ ). Les projectiles rapides sont définis comme ayant une perte d'énergie électronique beaucoup plus importante que la perte d'énergie nucléaire dans la cible ( $(dE/dx)_e \gg (dE/dx)_n$ ).

Dans le chapitre III, nous avons utilisé des ions lents ayant une perte d'énergie nucléaire supérieure ou égale à 77 % de la perte d'énergie totale.

En revanche, dans les chapitres IV et V nous avons utilisé des ions rapides caractérisés par une perte d'énergie électronique supérieure à 99 % de la perte d'énergie totale.

L'endommagement induit par des ions rapides dans la matière est produit par un processus électronique : le projectile dépose son énergie dans le système électronique de la cible, puis une partie de cette énergie est transférée au système atomique conduisant à la production d'endommagements. Il existe toutefois des cas particuliers, [Benyagoub 2009], tel que l'irradiation du SiC (Carbure de Silicium) par des ions de quelques MeV/u qui conduit à la production des défauts attribués à des collisions nucléaires directes entre le projectile et les atomes de la cible.

### **I.1.1 Perte d'énergie nucléaire**

Dans ce régime, les interactions entre l'ion incident et les atomes de la cible sont traitées comme des chocs élastiques entre deux particules dans un champ de force coulombien. L'énergie totale du projectile est transférée aux atomes de la cible, ce qui induit des endommagements dans tous les types de matériaux (isolants, semi-conducteurs et métaux...). Le paramètre décrivant le transfert d'énergie est la section efficace  $\sigma$ , celle-ci dépend de l'énergie cinétique, de la masse et de la charge du projectile  $E_1, M_1, Z_1$ , et de la masse et charge de l'atome cible  $M_2, Z_2$  et s'écrit :

$$\sigma(E_1; E_t) = \frac{2\pi M_1 (Z_1 Z_2 e^2)^2}{M_2 E_1 E_t^2}$$

**Equation I- 2 : Section efficace  $\sigma$  du transfert d'énergie du projectile à l'atome cible.**

Cette équation, déduite de la diffusion classique de Rutherford [Lehmann 1977], est connue sous le nom de formule de *Thompson*.

Suivant la conservation des énergies cinétiques et des quantités de mouvement lors de la collision, on peut déduire l'énergie transférée  $E_t$  à l'atome cible par collision.

$$E_t = \frac{(4M_1 M_2)}{(M_1 + M_2)^2} E_1 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

**Equation I- 3 : Energie transférée  $E_t$  à un atome par une collision.**

Avec  $\theta$  l'angle de déviation du projectile après le choc. A  $\theta=180^\circ$ , l'énergie transférée  $E_t$  est maximale, le terme  $\sin^2(\theta/2)=1$ . L'énergie maximale transférée  $E_{tmax}$  à un atome de la cible par une collision est :

$$E_{tmax} = \frac{(4M_1M_2)}{(M_1 + M_2)^2} E_1$$

**Equation I- 4 : Energie maximale transférée à un atome de la cible par une collision.**

Pendant l'irradiation d'un ensemble d'atomes, la densité volumique des atomes est approximée par un nombre moyen d'atomes par unité de volume  $N$ . L'énergie déposée dans ce système par des collisions nucléaires s'écrit :

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_n = N \int_{E_{tmin}}^{E_{tmax}} E_t \sigma(E_1; E_t) d E_t$$

**Equation I- 5 : La perte d'énergie d'un projectile par une collision nucléaire**

Lors de l'irradiation d'un système atomique, l'énergie déposée dans le système par collisions nucléaires s'écrit :

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_n = 2\pi N \frac{M_1 Z_1^2 Z_2^2 e^4}{M_2 E_1} \int_{E_{tmin}}^{E_{tmax}} \frac{dE_t}{E_t} = 2\pi N \frac{M_1 Z_1^2 Z_2^2 e^4}{M_2 E_1} \ln\left(\frac{E_{tmax}}{E_{tmin}}\right)$$

**Equation I- 6 : Perte d'énergie nucléaire.**

Avec  $N$  le nombre d'atomes par unité de volume dans le système irradié,  $E_{tmax}$  l'énergie maximale fournie lors de la collision,  $E_{tmin}$  est l'énergie minimale de liaison d'un électron de valence (celle-ci est introduite afin d'éviter la divergence de l'intégrale) et  $\sigma$  la section efficace donnée dans l'équation (Equation I- 2).

## I.1.2 Perte d'énergie électronique

La description des interactions inélastiques est complexe, le projectile interagit avec plusieurs électrons de la cible simultanément, eux-mêmes liés aux noyaux. L'ion projectile

transfère son énergie au système électronique, introduisant des ionisations et des excitations des atomes tout au long de son parcours. Puis, les électrons libres transfèrent à leur tour une partie de l'énergie déposée dans le système électronique au réseau atomique. Lors du parcours de l'ion dans la cible celui-ci subit une succession de captures électroniques, il y a alors excitation et ionisation du projectile, modifiant son état de charge  $Z_I$  vers une charge effective  $Z_I^*$ , ceci dépendant de sa vitesse  $v_I$ .

On distingue trois régimes de perte d'énergie électronique selon la valeur de la vitesse du projectile  $v_I$  par rapport à la vitesse de ses électrons ( $v_e = Z_I^{2/3} v_0$ ) où  $v_0$  est la vitesse de Bohr ( $v_0 = 2,2 \cdot 10^6$  m/s),  $Z_I$  est le numéro atomique du projectile.

### I.1.2.1 Vitesse du projectile supérieure à celle de ses électrons

Le projectile est alors complètement épluché de ses électrons et peut être considéré comme un ion de charge ponctuelle  $Z_I e$ . L'expression utilisée dans ce cas est donnée par la formule de Bethe [Bethe 1933].

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_e = 4\pi N Z_2 \frac{Z_1^2 e^4}{m_e v_1^2} \ln\left(\frac{2m_e v_1^2}{I}\right) = 2\pi N Z_2 \frac{Z_1^2 e^4}{E_1} \ln\left(\frac{4m_e E_1}{M_1 I}\right)$$

**Equation I- 7 : Formule de Bethe.**

Où  $v_I$  est la vitesse du projectile,  $N Z_2$  la densité électronique de la cible,  $m_e$  est la masse de l'électron et  $I$  le potentiel d'ionisation moyen ( $I/Z_2 \approx 10$  eV).

Dans ce domaine, la perte d'énergie est proportionnelle à  $(\ln E_I)/E_I$  où  $E_I$  est l'énergie initiale du projectile, la perte d'énergie diminue lorsque l'énergie du projectile augmente. Notons que cette formule est valable pour les ions de très grande vitesse.

### I.1.2.2 Vitesse du projectile inférieure à celle de ses électrons

A faible vitesse le projectile possède suffisamment de temps pour interagir avec les électrons de la cible, il y a capture des électrons par le projectile, modifiant son état de charge. Il a été montré que la perte d'énergie électronique est proportionnelle à la vitesse du projectile  $v_I$  [Lindhard 1961].

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_e = \xi_\varepsilon 8\pi e^2 a_0 \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}})^{3/2}} \frac{v_1}{v_e}$$

**Equation I- 8 : Perte d'énergie électronique.**

Cette équation est caractérisée par une vitesse de projectile  $v_I$  plus petite que la vitesse de ses électrons  $v_e$ , avec  $a_0 = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  et  $v_e$  est la vitesse de l'électron.  $\xi_\varepsilon$  varie entre 1 et 2 et il est approximé par  $Z_I^{1/6}$ .

### **I.1.2.3 Vitesse de projectile équivalente à celle de ses électrons**

Ce régime est intermédiaire entre les deux régimes présentés ci-dessus. L'ion projectile n'est pas totalement épluché, il capture des électrons et son état de charge diminue. La perte d'énergie électronique devient ainsi plus faible que celle prévue par la formule de Bethe. Dans ce domaine de vitesse, à cause des effets opposés entre variation de vitesse et charge effective, la perte d'énergie électronique ( $\sim \text{Ln}(E_I/E_I)$ ) passe par maximum, appelé « pic de Bragg ».

## **I.2 Modèles d'interaction Ion-Matière**

L'endommagement des matériaux et la pulvérisation des particules secondaires sont les conséquences directes du dépôt d'énergie dans un matériau sous irradiation. Afin d'expliquer les processus conduisant à ces phénomènes, différents auteurs ont proposé des modèles tels que le modèle de la pointe thermique, de l'explosion coulombienne et le modèle de la dynamique moléculaire.

### **I.2.1 Modèle de la pointe thermique**

Le modèle de la pointe thermique adapté à l'interaction ion-matière est proposé par M. Toulemonde [Toulemonde 1992]. Ce modèle est basé sur la succession de deux types d'interactions, le premier est l'interaction de l'ion avec les électrons de la cible conduisant à la création d'électrons libres et le deuxième est l'interaction des électrons avec le réseau atomique de la cible.

Lorsque l'ion projectile pénètre dans la cible il y a excitation électronique et ionisation, sur un temps très court, inférieur à  $10^{-15} \text{ s}$ , après formation et thermalisation des électrons libres ( $10^{-14} \text{ s} - 10^{-13} \text{ s}$ ) [Schlutig 2001, page 131], ces derniers transfèrent une partie de leur énergie au réseau atomique. La quantité d'énergie transmise au réseau atomique est gouvernée par un couplage électron-phonon [Toulemonde 1992]. Le transfert d'énergie aux atomes, autour de la trajectoire de l'ion, conduit à un échauffement du réseau atomique dans cette région. Si la densité d'énergie transférée au réseau atomique est suffisante pour une élévation de température plus grande que la température de fusion  $T_f$  du matériau, le réseau atomique



devient plus fluide dans cette région, toute contrainte induite va alors relaxer. Cette fusion est suivie par un phénomène de trempe rapide, conduisant à un refroidissement de cette zone pour revenir à la température ambiante dans une phase différente de l'initiale menant ainsi à la création d'une trace latente.

## **I.2.2 Modèle de l'explosion coulombienne**

En 1965, le modèle de l'explosion coulombienne a été proposé [Fleischer 1965]. Celui-ci est basé sur le fait que lorsqu'un ion pénètre dans la matière il crée un cylindre d'atomes ionisés tout au long de sa trajectoire. Suivant ce modèle il est difficile de préciser le diamètre de trace du fait de la force répulsive entre les ions. Le diamètre maximal de la trace est estimé à 50 Å, dans les isolants.

La présence d'une large densité de charge dans la trace du projectile conduit à la conversion de l'énergie électrostatique des atomes chargés en une énergie cinétique. Cette conversion a lieu lorsque la force de répulsion entre les ions est supérieure à la force élastique de liaison entre les atomes du matériau (constantes élastiques). Cette conversion d'énergie provoque alors une éjection d'ions secondaires de la cible. Dans le cas d'ionisation d'un isolant, la densité d'électrons libres est faible, la neutralisation des ions par les électrons libres est donc faible et l'explosion coulombienne est efficace.

Ce modèle a été développé par la suite [Lesueur 1993], par l'addition de calculs quantitatifs sur la déformation du matériau par les ondes de phonons et la dilatation du matériau. A ce jour, ce modèle ne fournit pas d'aspect quantitatif aux processus d'éjection des ions secondaires, tel que la localisation initiale de la pulvérisation et le rendement de pulvérisation des ions secondaires.

## **I.2.3 Modèle de la dynamique moléculaire classique**

Le modèle de la dynamique moléculaire classique consiste à des simulations décrivant le mouvement des atomes au cours du temps, pendant l'irradiation. La simulation commence par la définition de nombre d'atomes dans une boîte d'une taille définie.

La description de mouvement des atomes repose sur la résolution de l'équation de mouvement (*Newtonienne*) des atomes en introduisant le potentiel de Lennard-Jones  $V_{LJ}$ . Ce potentiel représente une approximation de l'interaction entre les atomes dans un réseau cubique à face centré [Bringa 1998, Mookerjee 2008].

$$V_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \text{ Avec, } r < r_{cut}$$
$$V_{LJ}(r) = 0 \text{ si } r > r_{cut}$$

**Equation I- 9 : Potentiel de Lennard-Jones.**

Dans ce cas,  $\varepsilon$  et  $\sigma$  sont les paramètres de potentiel Lennard-Jones, nous présenterons dans le chapitre III un paramètre  $\sigma$  qui sera la section efficace d'endommagement.

Le terme  $\left( \frac{\sigma}{r} \right)^6$  est un terme de potentiel attractif et sera dominant à grande distance, il s'agit alors d'une interaction de Van der Waals. En opposition à ce dernier le terme  $\left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12}$  est un terme répulsif résultant de la répulsion des électrons entre deux atomes, il est dominant aux courtes distances.

Les paramètres de *Lennard-Jones*  $\sigma$  et  $\varepsilon$  ne sont connus que pour les gaz rares. Par exemple, les valeurs typiques pour l'Argon sont :  $\sigma = 3,4 \text{ \AA}$ .  $\varepsilon = 0,01 \text{ eV} = 1,65 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ .  $r_{cut}$  est approximé par  $2,5 \cdot \sigma$  [Bringa 1998].

Le potentiel  $V_{LJ}$  peut être utilisé dans le cas des solides dont les atomes sont liés par des liaisons covalentes. En revanche, pour des matériaux ioniques, l'interaction entre les atomes ne peut être décrite par ce potentiel. De plus, pendant l'excitation et l'ionisation des atomes dans le solide, le potentiel (L-J) ne décrit plus l'interaction entre les différents atomes ionisés. La validité des simulations de dynamiques moléculaires est liée à celle de potentiel (L-J). Le modèle de la dynamique moléculaire reste incomplet pour décrire les mouvements des atomes ionisés dans des cristaux ioniques.

Par ailleurs, les mouvements des atomes ont été étudiés dans une boîte fictive d'une taille limitée équivalente à (50 nm x 50 nm x 24 nm), dimension finie liée à la puissance limitée des ordinateurs [Mookerjee 2008]. Ce type de simulations ne permet pas de décrire les phénomènes se produisant le long du trajet d'un projectile rapide (quelque dizaine de  $\mu\text{m}$  pour des ions rapides où  $(dE/dx)_e \gg (dE/dx)_n$ ).

Les trois modèles présentés ci-dessus ne sont pas suffisamment complets et quantitatifs pour expliquer en détail l'interaction des ions avec la matière, notamment le processus d'éjection des ions secondaires lors l'irradiation avec des ions rapides ( $(dE/dx)_e \gg (dE/dx)_n$ ).

## **I.3 Endommagements**

Lorsqu'ils sont soumis à l'irradiation, les atomes d'une réagissent avec le projectile en gagnant de l'énergie, conduisant à la production d'endommagement dans la cible. La réaction des atomes à l'irradiation, et par conséquent la nature de l'endommagement, dépend du processus par lequel l'énergie est transférée. En fonction de l'énergie cinétique et/ou potentielle des projectiles, on distingue deux types d'endommagements : celui induit par des ions lents d'une part et d'autre part celui induit par des ions rapides.

### **I.3.1 Endommagement induit par des ions lents**

L'endommagement induit par des ions lents est principalement dû au dépôt d'énergie cinétique sous forme de collisions nucléaires entre le projectile et les atomes de la cible. L'énergie potentielle est déposée dans une région proche de la surface, ce qui entraîne une légère modification à la surface. L'effet dû à l'énergie potentielle de projectile ne devient remarquable que dans le cas d'irradiations avec des ions positifs hautement chargés.

#### **I.3.1.1 Endommagement par perte d'Énergie nucléaire**

Un ion incident transfère par choc élastique une énergie  $E_t$  à un atome de la cible. Dans le cas où  $E_t$  est supérieure à l'énergie seuil pour déplacer un atome  $E_s$ ,  $N_d$  étant le nombre d'atomes déplacés par un noyau primaire ayant reçu l'énergie  $E_t$ .  $N_d$  suit la loi de Kinchin et Pease. Trois différents cas se présentent [Kinchin 1955].

- $E_t < E_s$ , l'énergie transférée à l'atome cible n'est pas suffisante pour déclencher un déplacement,  $N_d = 0$ . Ce transfert d'énergie peut créer une agitation thermique du noyau.
- $E_s < E_t < 2E_s$ , le nombre de noyaux déplacés est  $N_d = 1$  [Kinchin 1955]. Le noyau cible se déplace en position interstitielle.
- $E_t > 2E_s$ , le nombre de noyaux déplacés est  $N_d = (E/2E_s)$  [Kinchin 1955]. Le noyau cible est déplacé et devient à son tour projectile, la création de cascades de déplacement n'est alors plus négligeable.

La section efficace de déplacement de  $n$  atomes est donnée par :

$$\sigma_{dpa}(E_1) = \int_{E_s}^{E_{tmax}} n(E_t) d\sigma(E_1, E_t)$$

**Equation I- 10 : Section efficace de déplacement du  $n$  atome.**

Avec  $n(E_t)$  le nombre de noyaux déplacés et  $E_t$  l'énergie cinétique du projectile.

Le nombre de noyaux déplacés  $n(E_t)$  dépend de l'énergie  $E_t$ . Le nombre moyen d'atomes déplacés  $\langle n_d \rangle$  par un projectile est :

$$\langle n_d \rangle = \frac{\sigma_{dpa}(E_1)}{\int_{E_s}^{E_{tmax}} d\sigma(E_1, E_t)}$$

**Equation I- 11 : Valeur moyenne du nombre des noyaux déplacés.**

Le déplacement de l'atome de son site conduit à la présence d'un défaut ponctuel (interstitiel, lacune, etc...). Quand la densité d'atomes déplacés devient grande, le matériau perd sa structure initiale, le matériau devient amorphe.

### **I.3.1.2 Endommagement induit par des ions lents hautement chargés positivement : effet de la charge**

L'énergie potentielle  $E_p$  d'un ion positif est l'énergie nécessaire pour ioniser un atome jusqu'à un certain état de charge. L'énergie  $E_p$  est donc la somme des potentiels d'ionisations successifs depuis l'atome neutre jusqu'à l'ion dans son état de charge final. La figure I-2 présente un exemple de l'évolution de l'énergie  $E_p$  des ions Xénon en fonction de leur état de charge.

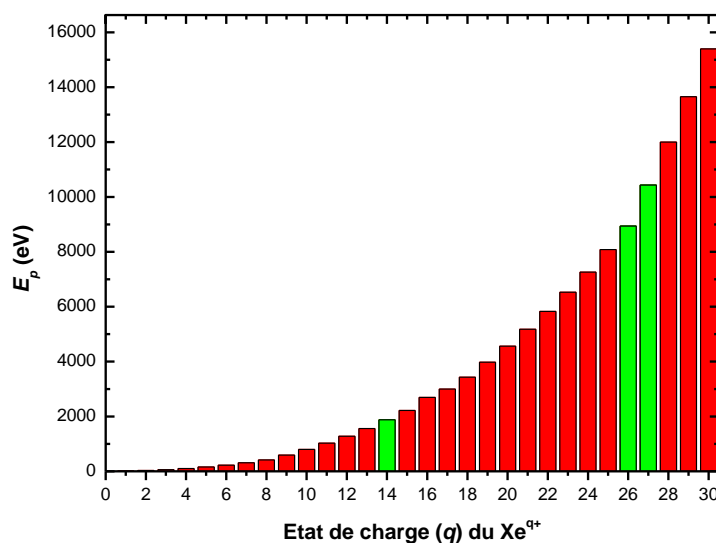


Figure I- 2 : Evolution de l'énergie potentielle  $E_p$  des ions Xe en fonction de leur état de charge [Dreebit].

Dans le cadre de notre étude sur l'effet de l'énergie potentielle sur l'endommagement de surface (Chapitre III), nous avons utilisé des ions  $\text{Xe}^{14+}$ ,  $\text{Xe}^{26+}$  et  $\text{Xe}^{27+}$ , d'énergies potentielles respectivement égales à 1875 eV, 8937 eV et 10431 eV.

Lorsqu'un ion positif lent hautement chargé approche la surface, il subit un grand nombre de processus de neutralisation et de désexcitation [EL-Said 2008]. Lorsque l'ion positif s'approche de la surface, avant même de la toucher il capture des électrons de celle-ci. Ces électrons sont essentiellement capturés dans des états peu liés de l'ion (couches externes), formant ainsi un atome creux [Briand 1996 et Briand 2000]. L'état hautement excité du projectile décroît par des processus radiatifs et des processus Auger [El-Said 2008]. Le projectile retourne à son état de charge initial en libérant un électron suivant le processus Auger, il conserve son potentiel et stimule une autre capture électronique. Cette capture électronique multiple par le même projectile conduit à l'ionisation d'un grand nombre d'atomes à la surface. Les atomes ionisés à la surface subissent alors des répulsions coulombiennes, les forces répulsives entre les ions à la surface sont suffisantes pour produire un désordre des atomes. Lors de l'impact de l'ion avec la surface, l'énergie  $E_p$  de l'ion projectile est déposée à la surface par des processus inélastiques, ce dernier peut conduire à la création des nano-îlots [Lemell 2007, El-Said 2007, El-Said 2008 et Aumayr 2008]. Ces

auteurs ont démontré que l'énergie potentielle  $E_p$  des ions lents hautement chargés est déposée à la surface dans une région de diamètre plus petit que 10 nm [Aumayr 2008].

## **I.3.2 Endommagement induit par des ions rapides**

La création d'endommagements par des ions rapides est essentiellement due aux ionisations et excitations électroniques des atomes autour du sillage du projectile, plus les excitations et ionisations sont denses plus la probabilité de création d'endommagements devient importante. La neutralisation des ions étant très faible dans les isolants du fait de basse conductivité, ce phénomène aura lieu exclusivement sur ce type de matériau.

Les processus qui conduisent à la production d'endommagements peuvent être expliqués par différents modèles: le modèle de la pointe thermique (paragraphe I.2.1), de l'explosion coulombienne (paragraphe I.2.2) et le modèle excitonique. Dans les deux paragraphes suivants nous parlerons du modèle excitonique et de l'effet de l'angle d'incidence sur l'endommagement des matériaux.

### **I.3.2.1 Modèle excitonique**

L'excitation électronique générée au passage du projectile peut conduire à la création d'une paire électron-trou, ou "exciton", dans un atome proche du sillage [Itoh 1996]. La relaxation des excitons conduit à la rupture des liaisons interatomiques et par conséquent à une fracture dans le cristal [Itoh 1996]. Ce modèle ne décrit que l'endommagement induit dans les isolants et les semi-conducteurs. Il est appliqué aux irradiations du  $\text{SiO}_2$  et du  $\text{CaF}_2$  par des ions rapides.

L'endommagement du Fluorure de Calcium ( $\text{CaF}_2$ ), induit par irradiation aux ions rapides a déjà été étudié [Boccanfuso 2001]. Les résultats obtenus montrent qu'un mécanisme de fracture se produit à une perte d'énergie électronique de 5 keV/nm, et conduit à la production des polycristaux. Cet endommagement, lié à un phénomène de cassure, introduit un désordre dans la structure, induisant alors un gonflement du matériau irradié.

### **I.3.2.2 Effet de l'angle d'incidence**

D'une part en incidence rasante, l'irradiation avec des ions rapides peut produire des défauts étendus (ou traces) à la surface [Akcöltekin 2007]. Ce type d'endommagements est dû à la fusion du solide autour le sillage de projectile.

D'autre part en incidence normale, il est possible que chaque ion rapide produise une bosse à la surface [Akcöltekin 2008]. Ces structures peuvent être observées par microscopie à force atomique (AFM) et par microscopie à effet tunnel (STM) [Akcöltekin 2008, Akcöltekin 2009a et Akcöltekin 2011].

La figure I- 3.a présente une image AFM d'une surface de  $\text{SrTiO}_3$  irradiée par des ions rapides à une incidence normale, et à une incidence rasante de  $1^\circ$  avec la surface (figure I- 3.b).

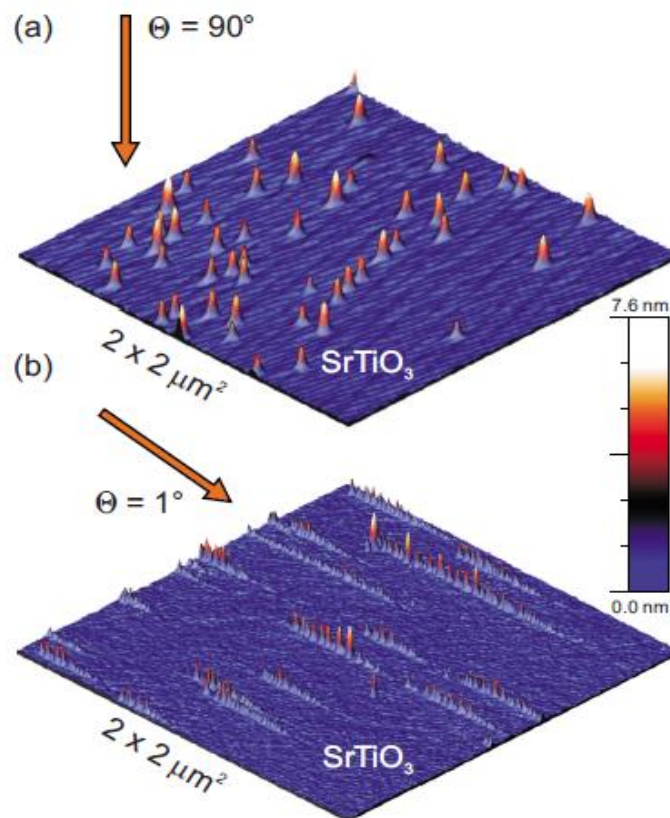


Figure I- 3 : Image AFM ( $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ) d'une surface de titanate de strontium ( $\text{SrTiO}_3$ ), irradiée par des ions rapides. a) Irradiation à une incidence normale. b) Irradiation à une incidence rasante de  $1^\circ$  [Akcöltekin 2011].

D'après la forme des défauts sur la surface, nous pouvons déduire que les défauts sont attribués à la perte d'énergie électronique du projectile. En effet, les défauts créés par la perte d'énergie électronique ont la forme d'une chaîne d'îlots alignés selon la direction du faisceau (Figure I- 3). La longueur des chaînes dépend du matériau et de l'angle d'incidence rasante [Akcöltekin 2009a]. Elle ne dépend pas de l'énergie  $E_c$  de projectile [Akcöltekin 2009a]. La chaîne est caractérisée par une périodicité de la distance entre deux bosses consécutives, elle

dépend de l'angle d'incidence [Akcöltekin 2009]. Des calculs théoriques montrent que la distance entre deux bosses à la surface dépend de la localisation de la densité électronique [Osmani 2008]. Ces modèles théoriques ne sont appliqués que sur les isolants dont la densité d'électrons à la surface peut être déterminée, néanmoins on trouve des chaînes des bosses aussi sur les conducteurs [Akcöltekin 2009a et Carvalho 2007].

## **I.4 Pulvérisation**

La pulvérisation de particules secondaires chargées et neutres est induite par le transfert d'énergie entre projectile et atomes de la cible. En fonction de l'énergie du projectile, on peut distinguer deux types de pulvérisation : La pulvérisation induite par des ions lents (où  $(dE/dx)_n \gg (dE/dx)_e$ ) et celle induite par des ions rapides (où  $(dE/dx)_e \gg (dE/dx)_n$ ).

### **I.4.1 Pulvérisation induite par des ions lents**

Lors de l'irradiation d'un matériau par des ions lents positifs, deux mécanismes de dépôt d'énergie responsables de la pulvérisation coexistent : le transfert d'énergie cinétique induit par collisions nucléaire, et le transfert d'énergie potentielle induit par capture électronique.

Dans le cas d'irradiation avec des ions lents hautement chargés, la pulvérisation est majoritairement induite par le mécanisme de capture électronique. Dans les deux paragraphes suivants nous décrivons, d'une part la pulvérisation induite par l'effet de la charge, et d'autre part la pulvérisation induite par des collisions nucléaires. Le troisième paragraphe présente quelques résultats.

#### **I.4.1.1 Pulvérisation induite par des ions lents hautement chargés : effet de la charge**

Ce type de pulvérisation est basé sur le fait que le projectile chargé positivement capture des électrons provenant de la surface avant même qu'il ne pénètre dans la cible. Cette capture induit une ionisation des atomes de la surface, le projectile étant hautement chargé, il peut subir plusieurs captures électroniques, conduisant à une forte ionisation de la surface [El-Said 2008 et Aumayr 2004]. Si la densité d'énergie déposée à la surface est plus grande que l'énergie de liaison entre les atomes ionisés, une émission de particules de la surface sera possible. L'énergie  $E_p$  déposée à la surface dépendant de la charge des ions



projectiles, le rendement de pulvérisation des particules secondaires augmente avec la charge du projectile [Sporn 1997].

### **I.4.1.2 Pulvérisation induite par collisions nucléaires**

Lorsqu'un projectile lent pénètre dans un solide, il est ralenti par collisions directes avec les noyaux de la cible, au cours desquelles il leur transfère de l'énergie cinétique. Si l'énergie reçue par un atome-cible est plus grande que l'énergie de liaison des atomes de la surface, l'atome mis en mouvement peut être éjecté du matériau. En fonction de nombre d'atomes mis en mouvement, on peut distinguer trois régimes : le régime de simples collisions, le régime de cascades linéaires, et le régime de cascades non linéaires (ou régime de pointe).

- Régime de simples collisions : Le nombre d'atomes mis en mouvement par une collision est faible, ce régime se manifeste dans le cas d'une irradiation avec des projectiles de faible énergie cinétique (0,5 keV) [Falcone 1987]. La pulvérisation se produit quand l'énergie reçue par un atome-cible est suffisante pour franchir l'énergie de liaison entre les atomes de la surface.
- Régime de cascades linéaires : L'énergie reçue par un atome-cible est suffisante pour qu'il se transforme en un autre projectile et effectue des collisions avec un atome voisin. La densité d'atomes impliquée dans une cascade est suffisamment faible pour que les collisions entre les atomes mis en mouvement soient très rares. Cette cascade se produit avec des projectiles d'énergie cinétique comprise entre 1 keV et 100 keV [Sigmund 1969].

Dans le cas de régime de collisions simples et collisions de cascades linéaires, la distribution en énergie des particules émises est :

$$N(E) \propto \frac{E}{(E + U_s)^{3-2m}}$$

**Equation I- 12 : Distribution en énergie suivant le modèle des collisions linéaire [Sigmund 1981a].**

Où  $m = 0$  pendant les diffusions de type Rutherford, et  $U_s$  est l'énergie de liaison d'atomes à la surface.

- Régime de cascades non linéaires (ou régime de pointe) : Si la densité d'énergie déposée par le projectile dépasse un certain seuil, un grand nombre d'atomes se met en mouvement, conduisant à des collisions entre eux. Il n'existe plus d'une séquence de collisions entre un atome au repos et un atome en mouvement pour définir une cascade linéaire [Sigmund 1981b], on a alors un effet non linéaire. Les mesures expérimentales montrent que cet effet se manifeste lors d'irradiation avec des ions lourds d'énergie égale à 100 keV [Sigmund 1981b]. La distribution en énergie des particules émises a la forme suivante :

$$N(E) \propto E \cdot e^{-\beta E}$$

**Equation I- 13 : Distribution en énergie suivant le modèle des collisions non linéaires [Thompson 1987].**

Où  $\beta = (1/k_B T)$ ,  $k_B$  est la constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ) et  $T$  est la température lors de l'éjection.

### **I.4.1.3 Résultats expérimentaux**

Plusieurs expériences ont été menées sur l'étude de la pulvérisation avec des projectiles lents hautement chargés. L'étude sur la pulvérisation des atomes neutres éjectés du dioxyde d'uranium ( $\text{UO}_2$ ), a montré que le rendement de pulvérisation augmente linéairement avec l'état de charge du projectile [Haranger 2006].

Dans le cas de projectiles de basse énergie, des mesures de distributions angulaires ont été effectuées sur l'émission des particules neutres [Matsuda 1986, Haranger 2006 et Andersen 1985]. La distribution angulaire  $dY/d\Omega$  des particules neutres émises est donnée dans l'équation suivante :

$$dY/d\Omega = A \cdot [\cos(\theta)]^n$$

**Equation I- 14 : Distribution angulaire des particules neutres émises.**

Avec  $\theta$  l'angle d'émission des particules par rapport à l'axe normale à la surface de la cible,  $A$  une constante et  $n$  le paramètre d'ajustement linéaire qui dépend de l'état de charge du projectile,  $1 < n < 2$  [Haranger 2006].

A partir de ces mesures de distributions angulaires, le rendement de pulvérisation des particules neutres a été déduit, et trouvé proportionnel à la perte d'énergie nucléaire [Haranger

2006 et Sporn 1997]. Ce rendement augmente avec l'état de charge, et par conséquent avec l'énergie  $E_p$  du projectile (Figure I- 4).

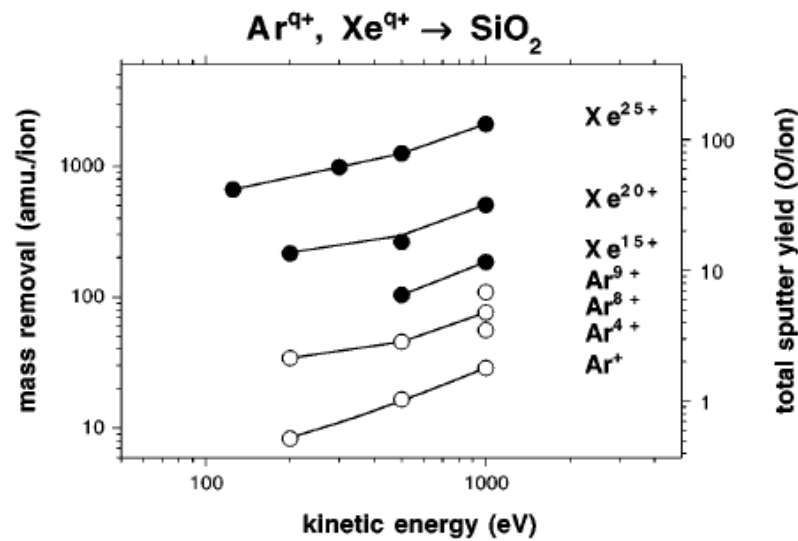


Figure I- 4 : Rendement de pulvérisation de SiO<sub>2</sub>, irradié par des ions Ar<sup>q+</sup> (1 < q < 9) et Xe<sup>q+</sup> (15 < q < 25) d'énergie  $E_c$  comprise entre 100 et 1000 eV [Sporn 1997].

Dans le cas de l'émission d'ions secondaires de UO<sub>2</sub>, le rendement de pulvérisation des ions émis augmente aussi avec l'état de charge du projectile. La contribution des ions secondaires par rapport aux atomes neutres émis est de 0,03% [Boudjadar 2005].

#### I.4.2 Pulvérisation induite par des ions rapides

La pulvérisation induite par des ions rapides est essentiellement due au dépôt d'énergie électronique ( $dE/dx_e$ ), d'où le nom de pulvérisation électronique.

Contrairement à la pulvérisation nucléaire, la pulvérisation électronique résulte d'une conversion indirecte de l'énergie déposée par ionisations et excitations électroniques en énergie mécanique. Si l'énergie mécanique reçue par un atome est plus grande que l'énergie de liaison de la surface, une émission peut se produire.

Plusieurs modèles décrivent les processus de transfert d'énergie du projectile aux atomes-cibles, conduisant à la pulvérisation électronique : le modèle de la pointe thermique et le modèle de l'onde de choc. Dans les deux premiers paragraphes nous décrivons ces deux modèles. Le troisième est consacré à quelques résultats expérimentaux de la pulvérisation induite par des ions rapides.

### I.4.2.1 Modèle de la pointe thermique

Lors de la pénétration du projectile dans la cible, le transfert de l'énergie du projectile aux électrons de la cible constitue une étape préliminaire. Le transfert d'énergie des électrons aux atomes du solide est décrit par le modèle de la pointe thermique. Ce modèle peut être utilisé afin de déterminer la température des atomes dans une région cylindrique autour du trajet du projectile, ainsi que pour calculer le rendement de pulvérisation et la distribution angulaire des particules secondaires.

Lors de la pénétration du projectile dans le solide, il dépose son énergie dans le système électronique de la cible. Des électrons secondaires sont créés, puis thermalisés si le dépôt d'énergie est très local. Les électrons chauds interagissent avec les atomes par couplage électron-phonon. Cette interaction se produit dans une région cylindrique autour du trajet du projectile. Les atomes autour de la trajectoire du projectile sont portés à une température élevée. L'évolution de la température au cœur du cylindre va dépendre de la quantité d'énergie déposée, de son extension spatiale, de la diffusion des électrons et bien sûr des propriétés thermiques du matériau. En fonction de l'évolution de la température, on distingue deux régimes de pulvérisation : le régime de pulvérisation par évaporation et le régime de pulvérisation par flux gazeux.

- Régime de pulvérisation par évaporation : Les atomes au cœur du cylindre sont émis un par un, suite à une évaporation très locale dans le cœur du cylindre [Andersen 1998]. Suivant cette approche, l'évolution de la température dans la région de symétrie cylindrique est calculée par la formule de conduction de la chaleur (Equation I- 15).

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r K(T) \frac{\partial T}{\partial r} \right) = C(T) \frac{\partial T}{\partial t}$$

**Equation I- 15 : L'équation de conduction de la chaleur.**

$K(T)$  et  $C(T)$  représentent respectivement la conductivité thermique et la chaleur spécifique de la cible. Ces deux quantités sont fonction de la température qui dépend elle-même de la distance à l'axe du cylindre  $r$  et du temps  $t$ .

Dans une géométrie de trace cylindrique, la solution de la température  $T(r,t)$  a la forme gaussienne suivante :

$$T(r, t) = \frac{T_0}{1 + \frac{4\delta t}{r_0^2}} e^{-\frac{r^2}{r_0^2 + 4\delta t}}$$

**Equation I- 16 : L'équation de la température  $T$  dans une symétrie cylindrique.**

Avec  $\delta = K/C$  la diffusivité thermique,  $T_0$  et  $r_0$  respectivement la température et le rayon initial de la trace. Si la température devient supérieure à la température d'évaporation de la cible, la pulvérisation se produit par évaporation.

Le rendement de pulvérisation  $Y$  est dans ce cas :  $Y \propto [(dE/dx)_e]^n$ , avec  $n$  varie entre 1 et 2 [Johnson 1987]

- Régime de pulvérisation par flux gazeux : Quand les électrons chauds transfèrent brutalement leur énergie aux atomes du cylindre, ces derniers atteignent la température de sublimation du solide. Plusieurs atomes sont évaporés simultanément [Sunner 1988]. Les mesures expérimentales de la pulvérisation par flux gazeux présentent un jet dans la distribution angulaire des particules émises [Toulemonde 2002]. Le rendement de pulvérisation est aussi proposé comme étant proportionnel au cube de la perte d'énergie électronique  $Y \propto [(dE/dx)_e]^3$  [Urbassek 1987].

#### **I.4.2.2 Modèle de la pulvérisation par onde de choc**

L'onde de choc résulte d'un gradient de la densité d'énergie déposée dans le matériau irradié. Plus l'énergie déposée est locale et importante, plus le gradient de densité d'énergie est important et peut déclencher une onde de choc dans le matériau. L'onde de choc se propage depuis le milieu de forte densité d'énergie vers le milieu de faible densité d'énergie. Après son passage, l'onde de choc peut conduire à des changements significatifs dans les paramètres thermodynamiques du matériau : la température, la pression et la densité. Lorsque la pression appliquée sur les atomes est suffisamment forte, une fracture est déclenchée dans le matériau, ce qui conduit à l'éjection des particules secondaires [Hayashiuchi 1977 et Kitazoe 1981].

La forte ionisation provoquée par le passage du projectile peut être considérée comme une source d'onde de choc [Hayashiuchi 1977]. En effet, lors du passage du projectile dans un matériau isolant, une partie de son énergie  $E_c$  est transférée aux atomes par ionisation. Une forte ionisation se produit dans le trajet du projectile, conduisant à une forte densité d'énergie

locale au cœur de la trace du projectile. Ceci provoque un gradient de densité d'énergie entre le cœur de la trace et les atomes plus éloignés, ce gradient est responsable de la création de l'onde de choc.

Ce modèle a été appliqué sur l'émission des gros agrégats [Bitensky 1987], le rendement de pulvérisation selon ce modèle est proportionnel à  $[(dE/dx)_e]^{3/2}$ .

### **I.4.2.3 Résultats expérimentaux**

Dans ce paragraphe, nous abordons quelques résultats expérimentaux concernant le rendement de pulvérisation et la distribution angulaire des particules émises.

L'irradiation avec des ions rapides peut conduire à la pulvérisation des matériaux isolants (LiF, CaF<sub>2</sub> et UO<sub>2</sub>) [Lenoir 2007, Kumar 2010 et Schlutig 2001], semi-conducteurs (Si et Ge) [Qiu 1983] et conducteurs (Zr, W et Ti) [Mieskes 1998]. Le rendement de pulvérisation des conducteurs est beaucoup plus bas que celui des isolants [Toulemonde 2003].

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le rendement de pulvérisation est proportionnel à la puissance  $n$  de la perte d'énergie électronique ( $Y \propto [(dE/dx)_e]^n$ , avec  $n$  variant entre 1 et 3 [Johnson 1987 et Urbassek 1987]).

Expérimentalement, le rendement de pulvérisation des ions secondaires est proportionnelle à la perte d'énergie électronique [Neugebauer 2003].

Le rendement de pulvérisation des ions secondaires suit la loi :  $Y \propto [(dE/dx)_e]^n$  [Håkansson 1982]. Il existe deux régimes dépendants de la valeur  $n$ , le premier pour  $n = 2$ , est défini pour des pertes d'énergie électronique inférieures à 2 keV/nm. Le second est défini pour des vitesses élevées du projectile, correspondant à des pertes d'énergie électronique supérieures à 2 KeV/nm,  $n$  est alors égale à 4.

Afin de connaître la direction préférentielle d'éjection, plusieurs études ont été réalisées sur les mesures de la distribution angulaires des particules secondaires. Les résultats expérimentaux des distributions angulaires peuvent avoir deux formes :

- a)  $(\cos\theta)^n$  avec  $0,5 \leq n \leq 6$ , où  $\theta$  est l'angle d'émission des particules par rapport à la direction normale à la surface de la cible [Mieskes 2003, Lenoir 2007, Baranov 1988 et Schlutig 2001].
- b)  $e^{-m/|\theta|}$ , avec  $2 \leq m \leq 5,5$  [Baranov 1988 et Toulemonde 2002].



## **Chapitre II : Matériaux sous irradiations**

Nous présentons ici les matériaux étudiés dans ce travail, ainsi que leur structure, quelques caractéristiques, et leur comportement sous irradiation.

Nous aborderons le graphite et le dioxyde de titane dont l'étude de l'endommagement induite par des ions lents sera présentée dans le chapitre III. Puis nous présenterons le silicium sous la forme cristalline Si(111)-7x7, l'endommagement induit par des ions rapides sera développé dans le chapitre IV.

La structure du Fluorure de Calcium,  $\text{CaF}_2$ , l'état des connaissances sur la préparation des couches minces de  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  est également présenté. Enfin, le comportement du  $\text{CaF}_2$  sous irradiations aux ions rapides est abordé afin d'introduire notre étude sur l'émission de particules secondaires chargées détaillée dans le chapitre V.

### **II.1 Graphite**

Les formes les plus courantes d'un réseau atomique de carbone sont : le diamant et le graphite. Ces structures sont gouvernées par l'hybridation des électrons dans les atomes de carbone, l'hybridation  $sp^3$  conduit à la formation de structure diamant et l'hybridation  $sp^2$  à la formation de structure graphite. La transition d'hybridation  $sp^2$  vers  $sp^3$  provoque une transition de la structure graphite vers la structure diamant. Dans ce travail nous étudierons exclusivement la structure graphite.

#### **II.1.1 Structure du graphite**

La structure graphite consiste en un empilement de feuillets de carbone, appelés graphène, un feuillet est constitué d'atomes de carbone sous forme d'une séquence d'hexagones (Figure II- 1).



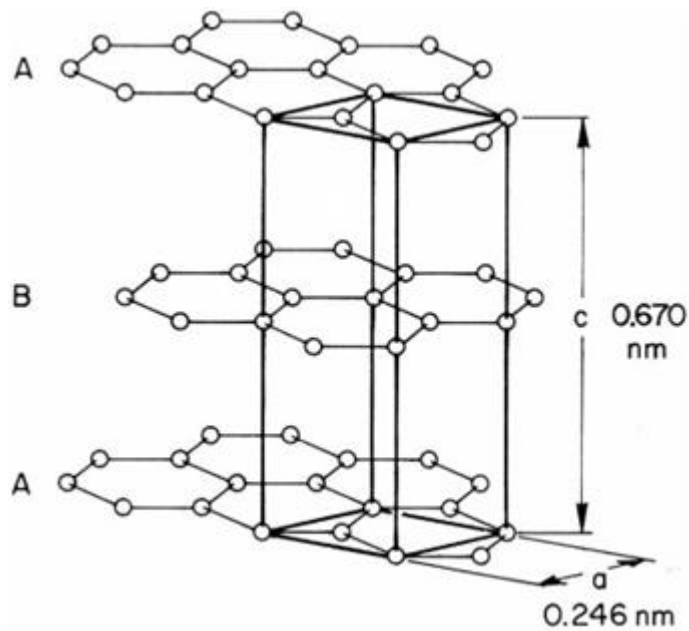


Figure II- 1 : Structure du graphite composée d'empilements de graphene A et B [Hehr 2007].

La superposition des feuillets dans le graphite consiste en un empilement d'un feuillet A sur un autre B. L'empilement B est décalé par rapport à A d'une distance  $(a/\sqrt{3})$  dans le plan  $(ab)$  (Figure II- 1), la distance qui sépare deux empilements est  $(c/2)$  (Figure II- 1). Des paramètres de maille  $a = b = 2,46 \text{ \AA}$  et  $c = 6,70 \text{ \AA}$  [Soule 1959], de la masse volumique du graphite égale à  $2,24 \text{ g/cm}^3$  [Hehr 2007] on déduit la densité atomique  $N$  du graphite égale à  $1,2 \cdot 10^{23} \text{ atomes/cm}^3$ .

La méthode la plus utilisée pour la préparation d'une surface propre de graphite consiste à réaliser plusieurs clivages à l'aide d'un ruban adhésif, suivi d'une mise rapide (quelque minutes au plus) sous vide ( $P < 10^{-7} \text{ mbar}$ ), [Cortager 1992 et Gebeshuber 2003].

En fonction de sa cristallinité, on peut distinguer deux types de graphite : le graphite monocristallin, Single Cristal Graphite (SCG) et le graphite HOPG pour Highly Oriented Pyrolytic Graphite. Nous présenterons dans le chapitre III une autre structure du graphite cristallin obtenue à partir d'un échantillon labellisé SCG.

Le graphite est caractérisé par une propriété électrique particulière, sa résistivité électrique suivant une direction perpendiculaire à l'axe  $c$  (direction parallèle au plan du feuillet) est dix mille fois plus petite que celle suivant l'axe  $c$  (direction perpendiculaire au plan du feuillet) [Ono 1976]. Cette propriété conductrice de la surface de graphite a permis d'exploiter sa structure par la diffraction des électrons lents, Low-Energy Electron Diffraction (LEED). Le principe de fonctionnement du LEED est détaillé dans le chapitre III.2.1 (page 47).

### II.1.1.1 SCG : Graphite monocristallin

La structure du SCG a été étudiée au moyen d'un LEED [Pussi 2004], une image LEED présente plusieurs spots de diffraction dans une localisation identique à celle des nœuds dans le réseau réciproque. Le réseau réciproque est déterminé à partir de la transformée de Fourier des positions d'atomes sur la surface de l'échantillon.

Chaque empilement de graphène qui forme le SCG est caractérisé par une orientation polaire unique de ses hexagones, sur une surface plus grande que celle du faisceau d'électrons LEED ( $0,2 \text{ mm}^2$ ).

Comme la transformée d'un réseau de structure hexagonale au réseau réciproque est un réseau de nœud d'une forme hexagonale, l'image LEED du SCG est la superposition cohérente d'une seule orientation hexagonale (Figure II- 2).

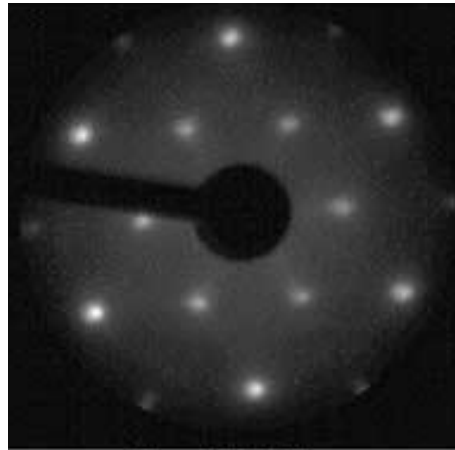


Figure II- 2 : Image LEED sur SCG(0001),  $E= 194 \text{ eV}$  [Pussi 2004, Figure 2].

L'image LEED contient alors au moins un groupe de six spots sous la forme hexagonale [Pussi 2004]. Deux types des spots-hexagonaux sont illustrés dans la figure II- 2, ceux-ci sont distribués sur deux cercles de rayons différents correspondant à deux ordres de diffraction.

### II.1.1.2 Highly Oriented Pyrolytic Graphite : HOPG

Le HOPG est constitué d'empilements (A et B) de graphène, ces empilements sont bien ordonnés suivant l'axe  $c$ . Le HOPG contient des microcristaux d'une taille variant entre  $6 \mu\text{m}$  et  $30 \mu\text{m}$  [Park 2010]. Une surface égale à la taille du faisceau des électrons LEED ( $0,2 \text{ mm}^2$ ) contient un nombre de microcristaux variant entre (220-5000). Les microcristaux possèdent le même angle sphérique  $\varphi$ , mais l'angle polaire  $\theta$  varie d'un microcristal à un autre (Figure II- 3).

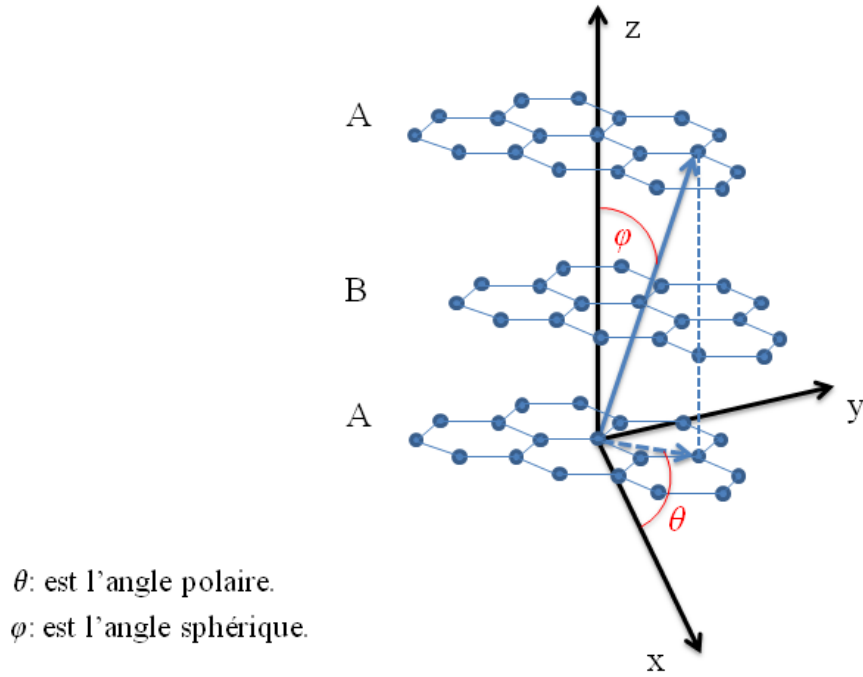


Figure II- 3 : Structure HOPG.

La figure II- 4.a présente une transformée d'un monocristal du réseau réel au réseau réciproque, la figure II- 4.b présente une transformée des microcristaux d'orientations polaires différentes au réseau réciproque.

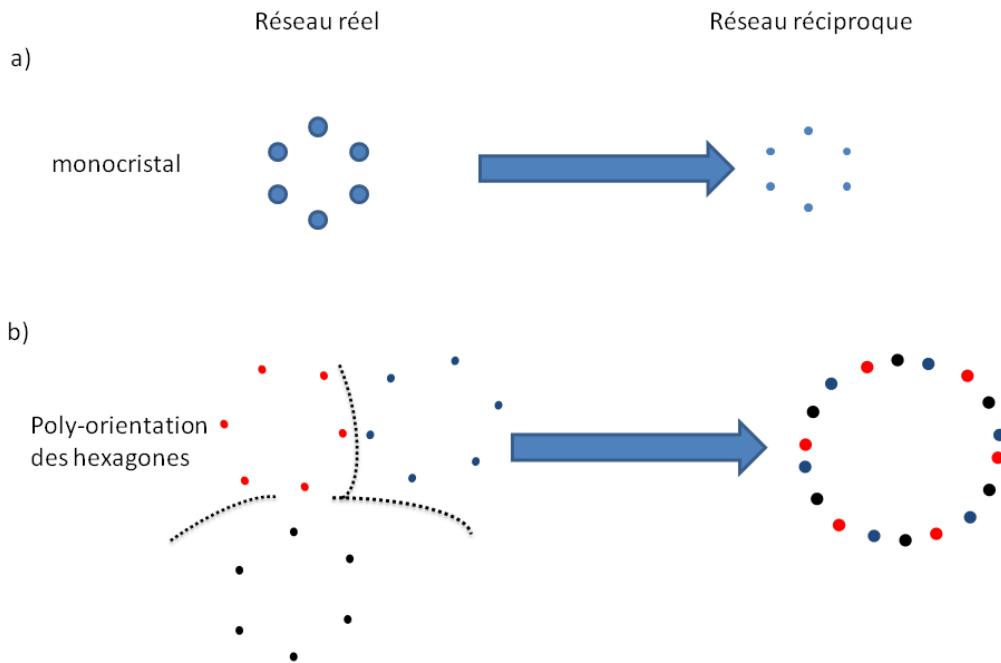


Figure II- 4 : a) Transformée du réseau réel au réseau réciproque d'un graphite monocristal, b) Transformée du réseau réel au réseau réciproque des microcristaux d'orientations polaires différentes dans le plan ( $ab$ ).

Dans le cas du HOPG, la transformée des monocristaux hexagonaux d'orientations polaires différentes au réseau réciproque est un réseau d'hexagones concentriques multi-orientés (Figure II- 4.b). La superposition de plusieurs orientations polaires dans le réseau réciproque constitue un anneau. La taille du faisceau des électrons du LEED ( $0,2 \text{ mm}^2$ ) étant suffisante pour couvrir au minimum plusieurs centaines des microcristaux d'orientations polaires différentes, l'image LEED d' HOPG est formée d'un anneau circulaire (Figure II- 5).



Figure II- 5 : Image LEED sur HOPG(0001), Energie des électrons est de 186 eV.

## II.1.2 Graphite sous irradiation

Plusieurs auteurs ont montré que l'irradiation du graphite par des ions positifs lents (quelque keV/u) induit des modifications surfaciques [Gebeshuber 2003 et Cortager 1992]. Ces modifications sont gouvernées par deux effets, l'un dû au dépôt d'énergie cinétique, et un autre dû au dépôt l'énergie potentielle. L'énergie cinétique des ions de basses énergies est déposée par collisions directes avec les atomes de la cible [SRIM 2008], l'énergie potentielle, elle, est déposée par captures électroniques [El-Said 2008].

L'irradiation du HOPG par des ions mono-chargés peut produire des bosses (hillocks) nanométriques sur la surface [Coratger 1992, Terada 2005 et Gebeshuber2003]. Typiquement, une bosse est produite par un impact individuel d'un ion  $\text{Ar}^{8+}$  (400 keV) possède un diamètre de 1nm [Meguro 2007]. La taille des bosses dépend de l'énergie potentielle du projectile  $E_p$  (la charge du projectile), ce qui explique l'effet de l'énergie  $E_p$  sur l'endommagement de la surface. Il a été noté, [Gebeshuber 2003], [Coratger 1992] une reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R 30^\circ$  à côté des bosses, celle ci est attribuée aux défauts de la structure électronique du HOPG.

L'irradiation du HOPG par des ions hautement chargés peut conduire à une transition d'hybridation de  $sp^2$  vers  $sp^3$  dans les électrons du carbone, dans une région d'impact de 7 nm [Koguchi 2003]. Cette transition conduit à un changement de structure graphite en une structure de diamant.

## II.2 Le dioxyde Titane, $TiO_2$

### II.2.1 Structure du Dioxyde de Titane

Le dioxyde de Titane ( $TiO_2$ ) est caractérisé par une énergie interbande de 3,2 eV [Bak 2008], que nous définirons par l'énergie gap. Par conséquent, le  $TiO_2$  peut être considéré comme un quasi-isolant et sa structure peut être étudiée en utilisant le LEED [Guo 1996].

Le  $TiO_2$  existe sous trois formes : le brookite, l'anatase et le Rutile. Le rutile est la forme la plus stable du  $TiO_2$ . La figure II- 6 présente ces différentes structures.

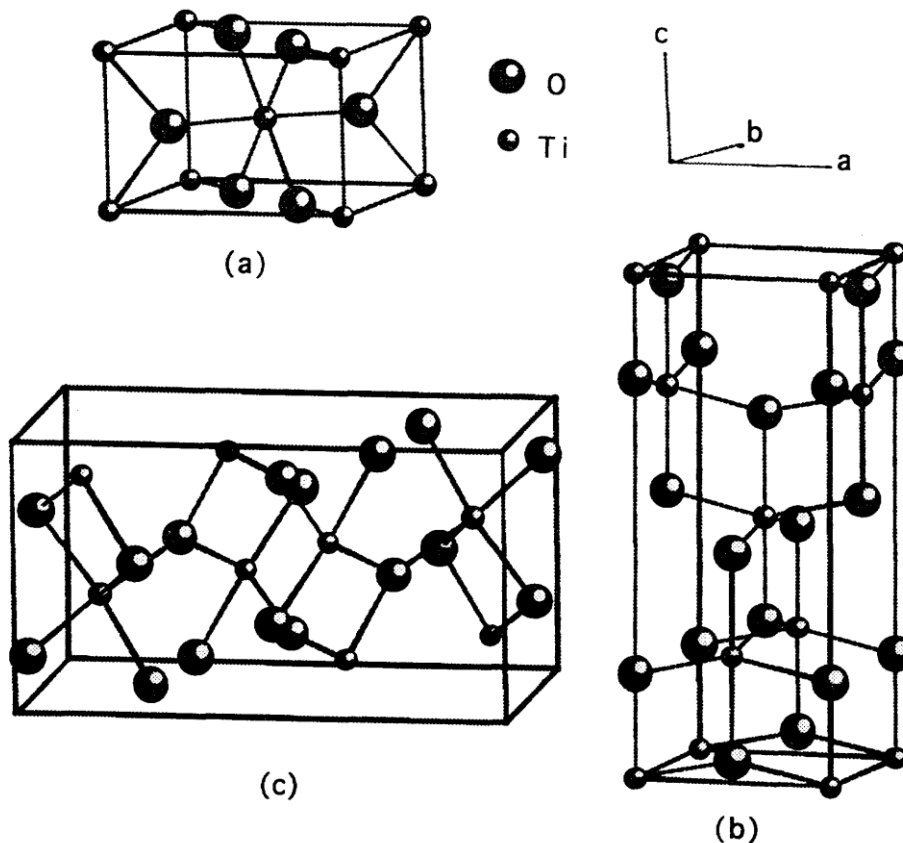


Figure II- 6 : Les trois structures (a) Rutile. (b) Anatase. (c) Brookite du  $TiO_2$  [Mo1995].

Les paramètres de maille du rutile, anatase et brookite sont donnés dans le tableau suivant :

	Rutile	Anatase	Brookite
Structure cristalline	Tetragonale	Tetragonale	Orthorhombique
Paramètre de maille	$a = b = 4,5936 \text{ \AA}$ $c = 2,9587 \text{ \AA}$	$A = b = 3,784 \text{ \AA}$ $c = 9,515 \text{ \AA}$	$a = 9,184 \text{ \AA}$ $b = 5,447 \text{ \AA}$ $c = 5,145 \text{ \AA}$
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	4,13	3,79	3,99

**Tableau II- 1 : La structure cristalline et les paramètres de maille du TiO<sub>2</sub> rutile, anatase et brookite [Mo 1995].**

D'après les valeurs de la masse volumique données dans le tableau précédent, on peut déduire les densités atomiques  $N$  des trois structures rutile, anatase et brookite :

Rutile :  $N = 3,1 \cdot 10^{22}$  atomes/cm<sup>3</sup>, anatase :  $N = 2,9 \cdot 10^{22}$  atomes/cm<sup>3</sup> et dans le brookite :  
 $N = 3 \cdot 10^{22}$  atomes/nm<sup>3</sup>.

## II.2.2 Le dioxyde de Titane sous irradiation

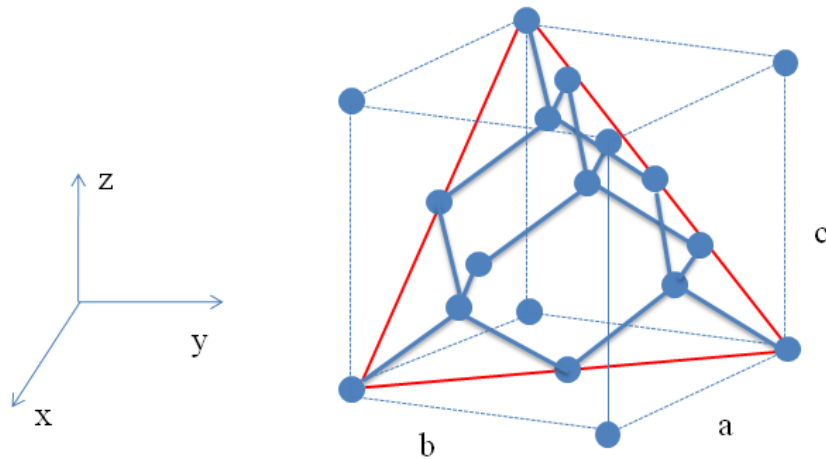
L'irradiation du TiO<sub>2</sub> par des ions lents peut conduire à une amorphisation de la cible [Hartmann 1998]. Les résultats obtenus par [Li 2000] montrent que la destruction complète de la structure cristalline de la surface de TiO<sub>2</sub> se produit à une fluence  $5 \cdot 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>.

Par ailleurs, l'étude du comportement de couches minces de TiO<sub>2</sub> (anatase) sous irradiation aux ions de haute énergie (Xe,  $E_c = 230$  MeV) [Ishikawa 2006] a été réalisée à l'aide de la diffraction à rayon X, X-Ray Diffraction (XRD). Il a été observé une décroissance exponentielle de l'intensité des pics de diffraction avec la fluence des projectiles, le rayon de trace d'un ion a été évalué 9,6 nm [Ishikawa 2006]. La section efficace d'endommagement correspondante à ce rayon de trace est  $2,9 \cdot 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>.

## II.3 Le silicium

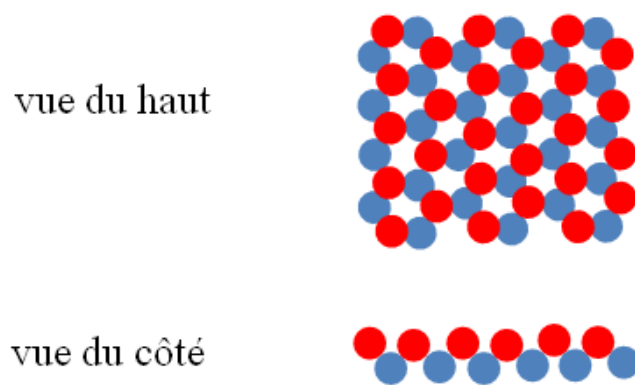
### II.3.1 Structure du silicium

Le silicium est un semi-conducteur ayant une énergie gap de 1,1 eV, sa structure est cubique à face centrée de maille 5,4 Å (Figure II- 7).



**Figure II- 7 : Maille élémentaire cubique à face centrée du Silicium, le triangle en rouge présente une coupe de la maille suivant la direction (111).**

Comme tous les monocristaux, la structure de la surface du Si dépend de l'orientation de coupe de la maille : suivant une coupe (111), la localisation des atomes dans la surface Si(111) a une forme hexagonale (Figure II- 8).



**Figure II- 8 : Localisation des atomes sur une surface de Si(111). Les atomes ont une forme hexagonale, les sphères rouges représentent les atomes les plus proches de la surface et les bleues, les atomes les plus en profondeur.**

Après chauffage de la surface du Si(111) sous UHV (pression de base =  $10^{-9}$  mbar), la localisation des atomes à la surface se transforme pour donner des reconstructions dépendantes de la température. En effet, la reconstruction d'une surface Si(111) chauffée à  $200^{\circ}\text{C}$  est  $2\times 1$  [Auer 1979], cette reconstruction  $2\times 1$  se transforme en une autre reconstruction  $7\times 7$ , après chauffage à une température de  $500^{\circ}\text{C}$  [Auer 1979], cette transformation est irréversible, elle n'évoluera plus pour des températures inférieure à  $500^{\circ}\text{C}$ . Pour une température supérieure à  $850^{\circ}\text{C}$ , la reconstruction  $7\times 7$  subit une transformation réversible vers une autre reconstruction  $1\times 1$  [Oura 2003]. La reconstruction  $7\times 7$  est une reconstruction stable pour une température inférieure à  $850^{\circ}\text{C}$ . La reconstruction  $7\times 7$  est représentée dans la figure II- 9.



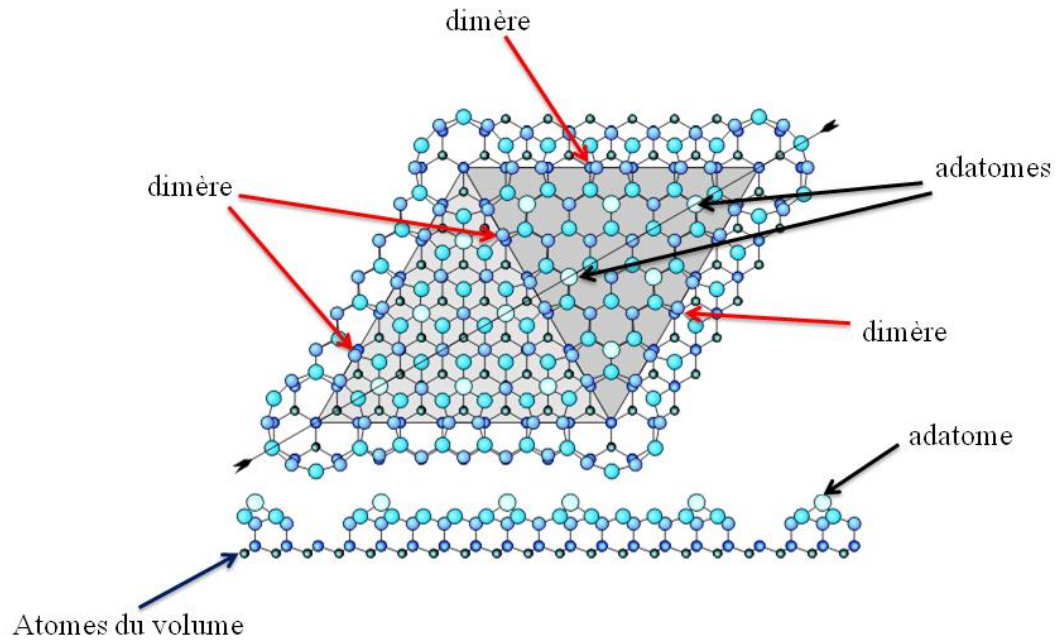


Figure II- 9 : Maille du Si(111) avec reconstruction 7x7, contenant 12 adatoms, 30 dimers et les atomes du volume [Horn-Von Hoegen].

La reconstruction 7x7 est liée à la position des atomes dans les cinq premiers plans atomiques [Tong 1988], celle ci peut être contrôlée par la diffraction LEED [Tong 1988]. La figure II- 10 présente une explication de la distribution des spots sur l'image LEED.

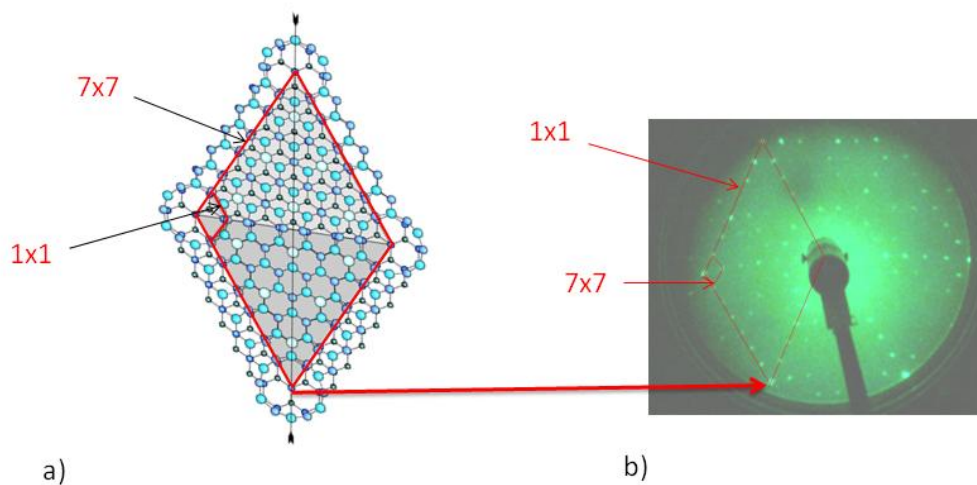


Figure II- 10 : a) Maille du Si(111) dans l'espace réel [Horn-Von Hoegen]. b) Image LEED d'une surface Si(111)-7x7,  $E_e = 92$  eV.

L'image LEED du Si(111)-7x7 (Figure II- 10.b) contient des spots de diffraction intenses sous forme d'hexagone. Entre deux spots intenses, il existe six spots moins intenses, le nom de "7x7" vient de ces six spots. Les spots moins intenses sont attribués aux dimères.

Dans le cadre de notre travail, nous avons irradié des échantillons du Si(111)-7x7 aux des ions rapides, en vue d'étudier l'endommagement induit par effet électronique d'une surface cristalline d'un tel Si (Chapitre IV). De plus, nous avons utilisé des échantillons de Si(111)-7x7 comme substrat sur lesquels nous avons déposé des couches minces de CaF<sub>2</sub> (Chapitre V).

### **II.3.2 Irradiation du silicium par des ions rapides**

L'endommagement du Si par des ions rapides reste une question ouverte du fait de la sensibilité de ce semi-conducteur aux ionisations et aux excitations électroniques. De nombreuses expériences ont été réalisées afin d'étudier cette sensibilité sous irradiation aux ions rapides (U,  $E_c = 3,7$  MeV/u), [Mary 1992, Canut 1998 et Rotaru 2004]. Ces études peuvent être classées en deux catégories : l'étude de l'endommagement dans le volume du Si et l'étude de l'endommagement surfacique.

#### **II.3.2.1 Endommagement dans le volume du Silicium**

Les études d'endommagement du volume du Si pendant l'irradiation aux ions rapides a été réalisée au moyen de la microscopie électronique en transmission (en anglais : Transmission Electron Microscopy : TEM) [Canut 1998 et Dunlop 1998] : après irradiation, la cible est coupée pour avoir une épaisseur de 50  $\mu\text{m}$  [Canut 1998], puis la création de traces est étudiée par microscopie TEM.

Par ailleurs, la création des traces latentes dans le volume du Si a été observée sous irradiation aux agrégats de Fullerène C<sub>60</sub>, avec une énergie cinétique de 30 MeV et 40 MeV [Canut 1998 et Dunlop 1998]. A ces énergies, les sections efficaces d'endommagement sont respectivement de 50 nm<sup>2</sup> et 90 nm<sup>2</sup> [Canut 1998], la création de traces est attribuée à la perte d'énergie électronique respectivement égale à 48 keV/nm et 57 keV/nm. La perte d'énergie électronique est calculée comme étant 60 fois la perte d'énergie électronique d'un projectile individuel carbone (C) dans Si, soit respectivement 500 keV et 667 keV. Il a été démontré que cette approximation est valable pour l'irradiation aux agrégats C<sub>8</sub> [Baudin 1994]. Pour des agrégats plus grands que C<sub>8</sub>, il n'existe pas de mesures confirmant cette validation.

Pour les projectiles de Fullerenes d'énergies 30 MeV et 40 MeV, les pertes d'énergie électronique correspondantes sont respectivement  $7 \cdot 10^{-1}$  keV/nm et  $7,6 \cdot 10^{-1}$  keV/nm [SRIM 2008], et les pertes d'énergies nucléaires  $1,5 \cdot 10^{-2}$  keV/nm et  $1,3 \cdot 10^{-2}$  keV/nm. La perte d'énergie nucléaire dans cette gamme d'énergie est égale à 2 % de la perte d'énergie électronique. L'énergie est alors déposée principalement dans le système électronique de la cible, les défauts sont alors créés par interaction électronique.

Le diamètre d'un agrégat  $C_{60}$  est 0,7 nm [Liu 1991], soit 10 fois plus petit que le diamètre de la trace obtenue par [Canut 1998]. Ceci est expliqué par un recouvrement de traces dû au fait que lors de l'interaction, plusieurs atomes de carbone peuvent avoir la même trajectoire dans la cible. Ce recouvrement de traces ne se produit pas dans le cas d'une irradiation aux ions individuels. La trace créée par un agrégat  $C_{60}$  devient plus grande que celle créée par l'impact d'un ion individuel. Par conséquent, l'effet d'endommagement créé par un agrégat  $C_{60}$  n'est pas le même que celui créé par un ion individuel de carbone.

Une perte d'énergie électronique de 28 keV/nm n'est pas suffisante pour créer un endommagement dans le volume de Si [Mary 1992 et Canut 1998]. Le seuil d'endommagement de la perte d'énergie électronique dans le volume du Si est alors compris entre 28 keV/nm et 48 keV/nm.

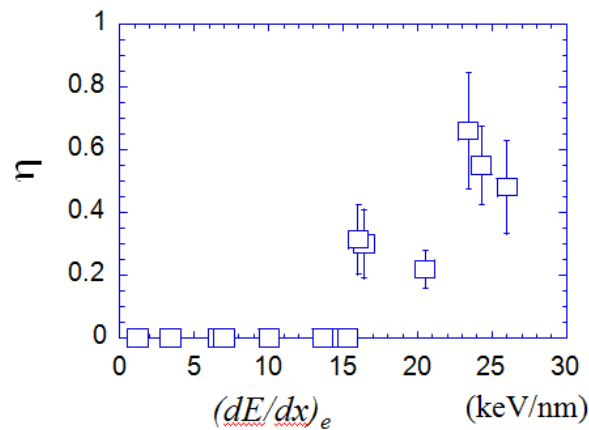
### **II.3.2.2 Endommagement de la surface du silicium**

La probabilité de production d'une structure (bosse) à la surface par un projectile rapide sur des couches minces (5 nm - 100 nm) de silice sur silicium ( $SiO_2/Si$ ) a été étudiée au CIMAP [Rotaru 2004], par observation directe de la surface en utilisant la microscopie à force atomique (en anglais : Atomic Force Microscopy : AFM).

Les résultats obtenus montrent que, dans le cas des couches minces (5 nm) du  $SiO_2$ , la hauteur d'une structure est de 4 nm [Rotaru 2004]. Dans le cas des couches plus épaisses (100 nm), la hauteur d'une bosse sur la surface devient plus petite (2 nm), l'apparence de structures à la surface s'évanouit avec des couches épaisses de  $SiO_2$ .

D'autre part, il a été réalisé une attaque chimique avec l'acide fluorhydrique (HF) après l'irradiation. En effet, cet acide attaque le  $SiO_2$ , et la vitesse d'attaque chimique est plus élevée dans la région irradiée que dans la région vierge. On a observé des trous dans le  $SiO_2$  dus aux traces des projectiles créées dans la cible. L'évolution de l'efficacité de l'attaque chimique avec la perte d'énergie électronique des projectiles montre que le seuil d'endommagement de  $SiO_2$  est à 2 keV/nm.

L'évolution de l'efficacité de création d'une bosse à la surface par projectile en fonction de la perte d'énergie électronique est illustré sur la Figure II- 11.



**Figure II- 11 : Efficacité de création des structures en surface en fonction du pouvoir d'arrêt électronique [Rotaru 2004].**

La figure II- 11 montre qu'il existe un seuil de perte d'énergie électronique du projectile à partir duquel le projectile peut produire une bosse à la surface. La valeur de ce seuil est de 16 keV/nm.

Comme la valeur du seuil d'endommagement du SiO<sub>2</sub> de 2 keV/nm est vérifiée par l'attaque chimique, et comme l'apparence des bosses s'évanouit avec l'épaisseur du SiO<sub>2</sub>, le seuil à 16 keV/nm peut indiquer une possible réponse du substrat de silicium. Cette idée a soulevé la question de sensibilité de la surface de Si à l'irradiation avec des ions rapides. Il est possible qu'une onde de choc ait été créée à la interface SiO<sub>2</sub>-Si, étant responsable de la création des bosses à la surface de SiO<sub>2</sub>. Cette interprétation peut expliquer que la probabilité de création d'une bosse soit inférieure à 1.

L'endommagement de la surface de Si a été également étudié [Furuno 1996]. Cette étude consiste en l'irradiation de couches minces de Si amorphe (a-Si) par des ions rapides (Au,  $E_c = 200$  MeV). Les couches amorphes sont déposées sur un métal. Cette irradiation a conduit à la production de trace, d'un rayon 3,5 nm [Furuno 1996].

A l'heure actuelle, il n'existe toujours aucune expérience d'endommagement surfacique de Si cristallin. Ceci est lié à la difficulté de conserver une surface cristalline non oxydée de Si lors de l'irradiation.



préparation d'une interface lisse, or l'interface  $\text{CaF}_2$  et Si est constituée des liaisons Si-Ca et Si-F conduisant à une rugosité.

La qualité de cette interface est fortement gouvernée par la température du substrat. Il existe trois régimes de température dans lesquels la nature des liaisons à l'interface ( $\text{CaF}_2/\text{Si}$ ) est différente :

- A  $T < 650^\circ\text{C}$ , il y a formation d'agrégats tridimensionnels en surface et les liaisons Si-F et Si-Ca subsistent. Ces deux types de liaison rendent l'interface amorphe et rugueuse, l'empilement des couches moléculaires de  $\text{CaF}_2$  à l'interface se fait aléatoirement [Sumiya 1996, Wang 2002 et Chourasia 2002].
- A  $650^\circ\text{C} < T < 750^\circ\text{C}$ , il y a disparition du Si-F [Asano 1982 et Chourasia 2002], un seul type de liaison Si-Ca à l'interface existe alors. L'empilement des couches moléculaires du  $\text{CaF}_2$  se fait sur une interface uniforme et plane Ca-Si.
- A  $T > 750^\circ\text{C}$ , il y a désorption du F des couches moléculaires  $\text{CaF}_2$ , conduisant à la formation d'agrégats de Ca dans les couches déposées. La surface du  $\text{CaF}_2$  est alors rugueuse avec présence d'îlots du Ca, cette densité d'agrégats augmente avec la température  $T$  [Wollschläger 1998].

### **II.4.3 $\text{CaF}_2$ sous irradiations par des ions lourds rapides**

Le  $\text{CaF}_2$  est un matériau ionique de la famille des halogénures d'alcalins, ce type de matériau est utilisé comme matériau modèle dans l'étude des mécanismes de formation de défauts [Boccanfuso 2001, Khalfaoui 2005] induits par irradiation aux ions rapides. Il a été montré que la probabilité de production d'une bosse à la surface augmente avec la perte d'énergie électronique.

Le  $\text{CaF}_2$  est également utilisé pour étudier les processus de pulvérisation électronique induits par irradiation aux ions lourds rapides [Kumar 2010]. Si des résultats ont été obtenus sur l'éjection des ions secondaires du Li (Fluorure de Lithium), par spectroscopie de masse des ions secondaires, Secondary Ion Mass Spectrometry, (SIMS) [Lenoir 2007 et Hijazi 2011], à l'heure actuelle il n'existe aucune étude réalisée sur la pulvérisation des ions secondaires du  $\text{CaF}_2$ .



## Chapitre III : Endommagements des surfaces cristallines par des ions lents

Ce chapitre est dédié à l'étude de l'endommagement surfacique du graphite monocristallin et du dioxyde de Titane  $\text{TiO}_2(100)$ , induit par irradiation avec des ions multichargés. Afin d'étudier l'effet de l'énergie potentielle  $E_p$  des projectiles sur l'endommagement des surfaces, nous avons choisi des ions de  $\text{Xe}^{q+}$  avec ( $q = 14, 26$  et  $27$ ).

Les processus de dépôt d'énergie  $E_p$  à la surface sont expliqués dans le paragraphe (I.3.1.2). Il a été démontré que l'énergie  $E_p$  est déposée à la surface de la cible dans une région de diamètre inférieure à 10 nm [El-said 2008].

L'interaction des projectiles de basses énergies (où  $(dE/dx)_n \gg (dE/dx)_e$ ) avec les atomes de la cible est en majorité une interaction élastique (voir paragraphe I.1). L'énergie cinétique  $E_c$  est déposée, il y a collisions élastiques avec les atomes de la cible et production d'une cascade de collisions (voir paragraphe I.3.1.1), ce qui conduit à un désordre des atomes de la surface. Pour une surface du  $\text{TiO}_2$  irradiée par des ions Xe à  $E_c = 200$  keV, le diamètre maximal de la cascade à la surface est 40 nm [SRIM 2008].

Dans ce chapitre, nous étudions l'effet de l'énergie potentielle  $E_p$  sur l'endommagement. Pour cela, nous avons fixé l'énergie  $E_c$  à 200 keV.

Le dispositif expérimental utilisé en vue de l'étude de l'endommagement de surface par des ions lents est monté sur la ligne des ions de basse énergie (LHI) sur ARIBE. Nous avons effectué un essai pour étudier l'endommagements induits par des ions lents multichargés sur la surface de Silicium, en utilisant ce dispositif. Si les expériences d'irradiation du graphite et du dioxyde de Titane ont été réalisées par l'équipe AoDo avant le démarrage de cette thèse, Je me suis occupé entièrement du traitements des données expérimentales.

Par la suite j'ai participé aux expériences d'irradiation du silicium utilisant le même dispositif.

### III.1 Méthode d'analyse et choix des matériaux

La diffraction des électrons lents (en anglais : Low-Energy Electron Diffraction : LEED) est un outil pour l'étude de la structure cristalline des surfaces, son descriptif est



détaillé dans le paragraphe III.2.1. La pénétration des électrons lents (200 eV) dans le matériau étant relativement faible ( $< 10\text{\AA}$ ) [Bauer 1972], le LEED permet d'étudier les premières couches atomiques de la surface, et à ce jour, le LEED n'a jamais été utilisé comme une technique d'analyse d'endommagement de la surface par impact ionique.

Dans ce chapitre nous avons utilisé le LEED comme outil pour étudier la modification de surfaces cristallines, après irradiation aux ions lents multichargés. Nous allons étudier l'effet de l'énergie  $E_p$  sur l'endommagement des surfaces isolantes et conductrices.

Le  $\text{TiO}_2$  est un quasi-isolant, grâce à son énergie gap quasi-élevée (3,2 eV) [Bak 2008 et Chung 1977], de plus il peut être étudié au moyen d'un LEED [Chung 1977]. Suivant ces deux données, nous avons donc choisi comme une surface isolante le  $\text{TiO}_2(100)$ .

Nous avons choisi une surface du silicium  $\text{Si}(100)$  comme surface semi-conductrice. Nous avons essayé de préparer une surface propre du  $\text{Si}(100)$  par cycles de chauffage de jusqu'à  $300^\circ\text{C}$  et par pulvérisation des couches d'oxydes à l'aide d'un canon à ions. La préparation est effectuée sous une pression de  $10^{-7}$  mbar. La pulvérisation par des ions d'Argon a conduit à enlever les couches d'oxydes de la surface. Par contre, la surface s'oxyde à nouveau très rapidement après pulvérisation du fait de la pression élevée des gaz résiduels ( $10^{-7}$  mbar) pendant la préparation. L'échec de préparation d'une surface cristalline ne nous a pas permis de finaliser l'étude de l'endommagement du  $\text{Si}(100)$ .

Grâce à la propriété conductrice de la surface du graphite et à la possibilité de l'étudier au moyen du LEED (voir paragraphe II.1), nous avons sélectionné ce matériau (la surface du graphite(0001)) comme une surface conductrice.

Ces deux matériaux  $\text{TiO}_2$  et graphite sont irradiés aux ions lents multichargés Xe. Afin d'étudier l'effet de l'énergie potentielle sur l'endommagement de la surface, nous avons fait varier l'énergie potentielle des projectiles ( $1,9 \text{ keV} < E_p < 10,4 \text{ keV}$ ), en fixant leur énergie cinétique à 200 keV.

## **III.2 Dispositif expérimental**

Le dispositif expérimental utilisé est placé dans une chambre maintenue sous vide tel que la pression de base est de  $10^{-9}$  mbar (Figure III- 1).

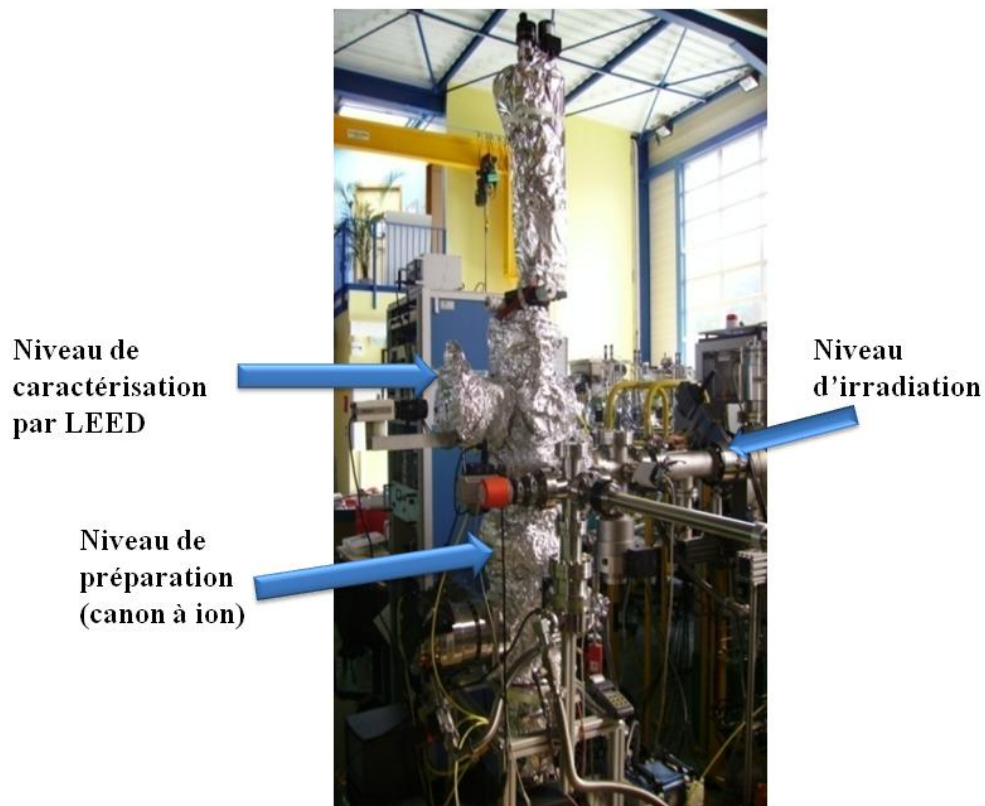
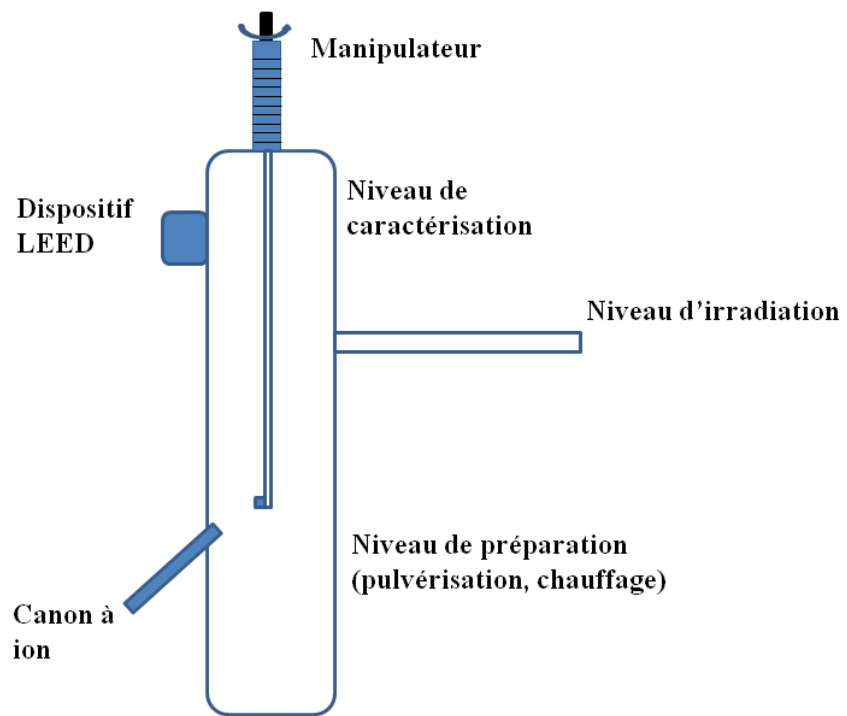


Figure III- 1 : Dispositif expérimental.

Cette chambre est formée de trois niveaux : le niveau de préparation de l'échantillon, le niveau d'irradiation et le niveau de caractérisation par LEED. De plus, cette chambre est équipée d'un manipulateur assurant le transfert de la cible entre les trois niveaux principaux du dispositif. Le manipulateur est équipé d'un système de déplacement à pas fin afin d'assurer la reproductibilité de position après les différentes étapes de l'expérience. Le manipulateur est également équipé d'un système de chauffage permettant d'atteindre une température jusqu'à 300°C.

Au niveau de préparation, il existe un canon à ion, pouvant produire des ions Argon d'énergie de 0,5 keV. Le bombardement de la cible par ces ions permet de pulvériser les contaminations situées en surface.

Ce dispositif est monté sur la ligne du faisceau ARIBE (Accélérateur de Recherche sur les Ions de Basses Energies) [Maunoury 2002], délivrant des ions d'énergie jusqu'à 7 keV/u.

## **III.2.1 La diffraction à électrons lents (LEED)**

### **III.2.1.1 Principe du LEED**

La diffraction d'électrons est une technique qui permet d'étudier la structure et la symétrie des surfaces. Cette technique repose sur la nature ondulatoire des électrons et sur la forte interaction de ceux-ci avec la matière. L'analyse de surface peut être obtenue en utilisant des électrons de faible énergie cinétique ( $20 \text{ eV} < E < 100 \text{ eV}$ ) qui ont un libre parcours moyen entre deux diffusions inférieures à 1 nm.

Cette technique consiste à bombarder d'électrons un échantillon et à observer la figure de diffraction résultante. Ce phénomène se produit en raison de la dualité onde-particule, qui fait qu'une particule matérielle (dans le cas de l'électron incident) peut être décrite comme une onde, ainsi un électron peut être considéré comme une onde. Pour des électrons d'énergies  $20 \text{ eV} < E_e < 200 \text{ eV}$  les longueurs d'ondes de De Broglie correspondantes sont  $2,7 \text{ \AA} > \lambda > 8,7 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}$ .

La diffraction à électron lents est similaire à la diffraction X. Elle est fréquemment utilisée en physique et chimie du solide afin d'étudier la structure cristalline d'un matériau donné. Cette technique est souvent utilisée dans les expériences de microscopie électronique en transmission (TEM), d'une microscopie électronique à balayage (SEM) ou de diffractométrie par rétrodiffusion d'électrons ce qui est notre cas. Dans l'ensemble de ces techniques, les électrons sont accélérés par un potentiel électrostatique afin d'atteindre l'énergie désirée et donc la longueur d'onde requise avant qu'ils interagissent avec l'échantillon à

étudier. Dans le cas d'une diffraction des électrons lents, ceux-ci subissent une diffusion de Rayleigh avec les électrons des atomes de la surface, celle-ci est caractérisée par la conservation de la longueur d'onde de De Broglie des électrons, condition principale de la diffraction.

La structure périodique d'un solide cristallin agit comme un réseau de diffraction optique, diffusant les électrons de manière prédictive. En travaillant à partir du schéma de diffraction observé, on peut déduire la structure du cristal à l'origine de cette diffraction.

### III.2.1.2 Descriptif du LEED



Figure III- 2 : Fenêtre LEED [Omicron LEED]

Le LEED est constitué d'une part, d'un canon à électrons et d'autre part d'un système de grilles et d'un écran assurant la visualisation des figures de diffraction des électrons rétrodiffusés.

Dans ce système, les électrons sont produits à l'aide d'un filament de Tungstène, l'introduction d'un courant électrique (1,7 A) dans le filament conduit à chauffer celui-ci par effet Joule. Ce chauffage du filament conduit à l'émission d'électrons par effet thermoïonique. Le courant  $I_E$  des électrons émis par le chauffage à une température  $T$  est donné dans l'équation suivante :

$$I_E = \sigma' T^4$$

Equation III- 1 : Le courant d'électron émis par le filament  $I_E$ .

Où  $\sigma'$  est la section efficace d'émission des électrons dépend de chaque matériaux,  $T$  est la température du filament.

Les électrons émis sont accélérés par un potentiel (1 V – 3000 V), puis sont envoyés vers la surface de la cible, le courant du faisceau d'électrons ( $< 10 \mu A$ ). Les électrons incidents peuvent subir des interactions élastiques et inélastiques avec les atomes de la cible. Ensuite, les électrons sont rétrodiffusés avec des énergies dépendantes de la nature d'interaction. Les électrons qui ont subis une interaction élastique avec les atomes de la surface sont réfléchis avec une énergie cinétique égale à celle des électrons incidents, ces électrons de diffraction sont réfléchis avec des directions dépendantes de la structure cristalline de la surface. Par contre, ceux qui ont subi une interaction inélastique, sont réfléchis suivant des directions aléatoires, avec une énergie cinétique plus basse que celle des électrons incidents. Ces électrons sont des électrons parasites.

La sélection et le guidage des électrons de diffraction vers l'écran fluorescent sont effectués par un système de quatre grilles (Figure III- 3). Afin de visualiser les électrons rétrodiffusés élastiquement sans modifier les directions de leurs vecteurs d'ondes, les quatre grilles et l'écran fluorescent sont en forme d'une coupe sphérique (Figure III- 3).

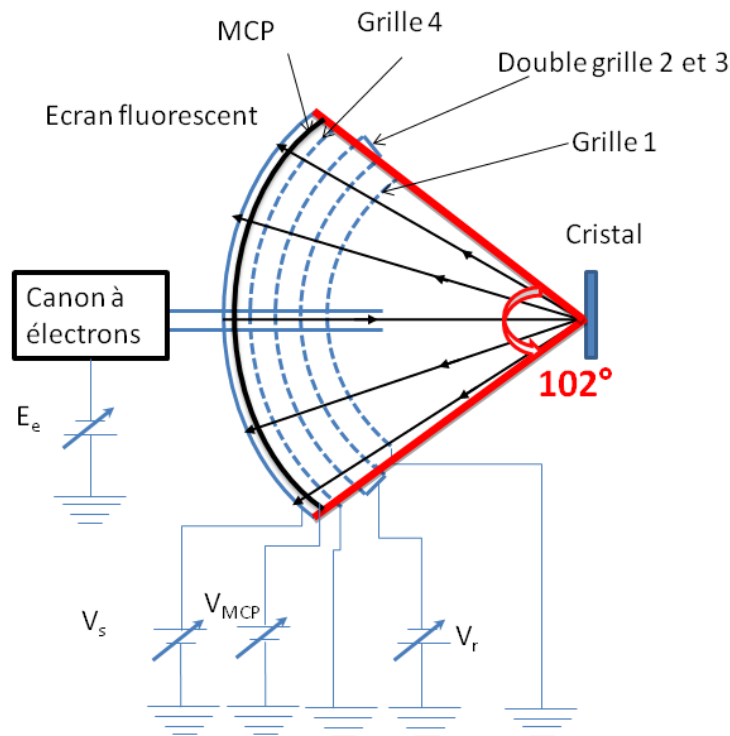


Figure III- 3 : Plan du dispositif LEED, l'angle de vision maximal du LEED est  $102^\circ$ ,  $E_e$  est l'énergie des électrons,  $V_s$  est la tension de l'écran fluorescent,  $V_{MCP}$  est la tension des galettes à Microcanaux,  $V_r$  est la tension de retard des électrons rétrodiffusés et MCP galettes à microcanaux.

Afin de visualiser seulement les électrons de diffraction, il est nécessaire de filtrer les électrons parasites d'énergie inférieure à celle des électrons incidents. Ce filtrage est effectué par un champ électrostatique répulsif entre la grille 1 et la double grille 2 et 3. Ce champs répulsif est crée en polarisant les grilles 1 et 4 à 0 V et en polarisant la double grille 2 et 3 par un potentiel négatif  $V_r$ . Seuls les électrons d'énergie supérieur à  $e \cdot V_r$  peuvent dépasser la double grille 2 et 3.

Les électrons diffractés sont visibles sur l'écran par une transformation de leur énergie cinétique à une énergie lumineuse. Plus l'énergie cinétique des électrons est élevée, plus les spots de diffraction seront intenses. Les électrons de la diffraction qui dépassent la double grille 1 et 2 sont accélérés vers l'écran fluorescent par un champ électrostatique. Ce champ est créé à l'aide de la grille 4 et de l'écran, par polarisation de l'écran à une haute tension (1 kV - 7 kV). Cette polarisation permet d'augmenter l'énergie cinétique des électrons diffractés et donc l'intensité des spots de diffraction. Notre dispositif LEED (OMICRON) est caractérisé par un demi angle d'ouverture de  $51^\circ$  [OMICRON LEED].

Il existe un système MCP\_LEED avec une galette à microcanaux MicroChannel Plate (MCP), situé entre les grilles et l'écran (Figure III- 3). Le MCP sert à augmenter l'intensité des spots de diffraction. Pour les études structurales de matériaux isolants, le nombre d'électrons diffractés n'est pas suffisant pour visualiser les spots. Le MCP\_LEED est le dispositif le plus adapté pour ces études. Nous avons utilisé un tel système, dans le cadre de la préparation des couches minces de  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  au laboratoire AG Schleberger à l'Université de Duisburg-Essen en Allemagne (Voir chapitre V.1).

### III.2.1.3 Construction de l'image LEED

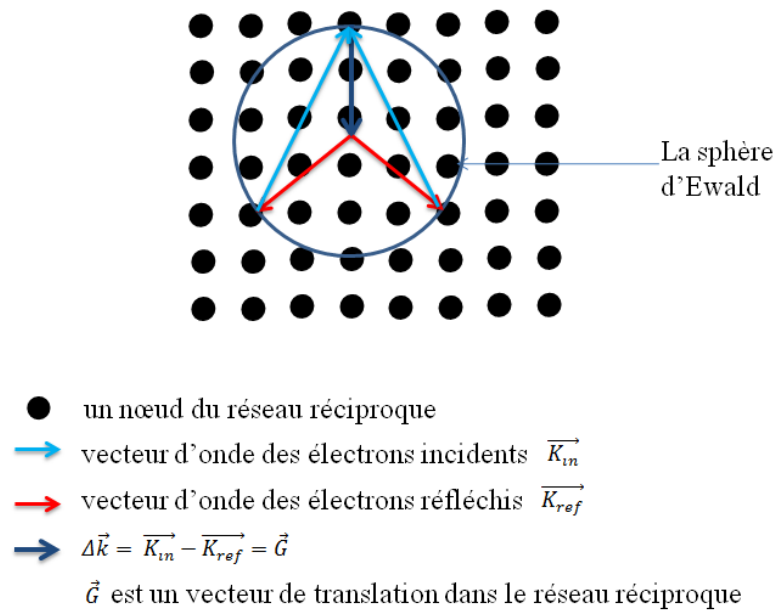
Les électrons produits par le LEED interagissent avec les atomes de la cible, puis sont rétrodiffusés dans des directions spécifiques dépendantes de la structure atomique de la surface, et sont visualisés sur un écran fluorescent.

La localisation des spots de diffraction observés sur l'écran du LEED est conditionnée par la construction de la sphère d'Ewald, telle que la différence entre les vecteurs d'ondes des électrons incidents  $\vec{K}_{in}$  et réfléchis  $\vec{K}_{ref}$  est égale au vecteur de translation  $\vec{G}$  dans le réseau réciproque du cristal (Equation III- 2). L'interaction de ces électrons avec les atomes de la surface étant élastique, les normes des vecteur d'ondes incidents et réfléchis des électrons sont égales ( $k_{in} = k_{ref}$ ).

$$\vec{\Delta k} = \vec{K}_{in} - \vec{K}_{ref} = \vec{G}$$

**Equation III- 2 : Construction de la sphère d'Ewald dans le réseau réciproque.**

Chaque nœud dans le réseau réciproque intersecté avec la sphère donne un spot de diffraction sur l'écran LEED. La construction de la sphère d'Ewald est gouvernée par l'équation (Equation III- 2). Elle est illustrée sur la figure III- 4.



**Figure III- 4 : Construction de la sphère d'Ewald.**

L'image obtenue avec le LEED est donc composée de spots ayant la même localisation que les nœuds du réseau réciproque.

La profondeur de pénétration des électrons d'énergie (20 eV-200 eV) inférieur à cinq monocouches atomiques [Andrieu 2005]. Les électrons produits par le LEED ne sondent donc que la première couche atomique du cristal. Contrairement à la diffraction des rayons X, le réseau réciproque est ici un réseau parfait 2D. Pour construire la sphère d'Ewald sur la première couche atomique, le réseau réciproque est exprimé en bâtonnet (Figure III- 5). Chaque intersection de la sphère d'Ewald avec le bâtonnet donne lieu à un spot de diffraction sur l'image LEED (Figure III- 5).

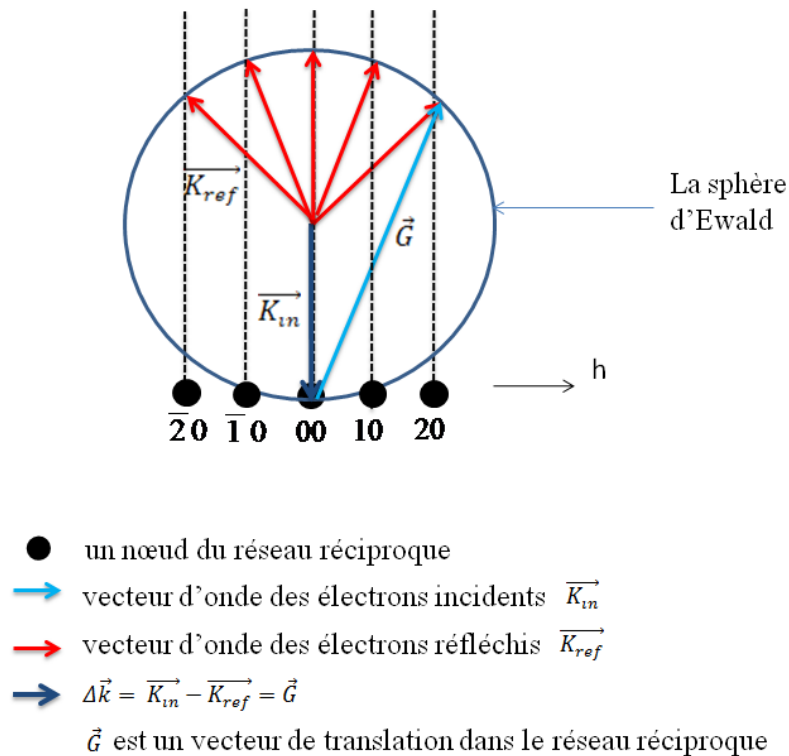


Figure III- 5 : Réseau réciproque LEED sous forme de bâtonnet.

### III.3 TiO<sub>2</sub> sous irradiation

#### III.3.1 Préparation de la cible TiO<sub>2</sub>(100)

Du fait des contaminations surfaciques d'une cible restée à l'air, sa surface présente plus d'une dizaine de monocouches de contaminations diverses (des hydrocarbures, de l'eau etc...). Le faible parcours des électrons produits par le LEED ne dépasse pas ces contaminations (paragraphe II.3.1), ce qui empêche les électrons de sonder la surface du cristal, un nettoyage de surface s'avère alors indispensable.

La surface du TiO<sub>2</sub>(100) est préparée par plusieurs cycles de pulvérisation et par chauffage jusqu'à 300°C. La pulvérisation par des ions Argon d'énergie 500 eV permet d'enlever les contaminations de la surface [Guo 1996, Chung 1977 et Henrich 1976], celle-ci produit une surface rugueuse ayant une structure identique à celle du volume du TiO<sub>2</sub> rutile. Puis la cible est chauffée à une température de 300°C. Le changement de reconstruction surfacique du TiO<sub>2</sub> en fonction de la température de la cible a été étudié [Chung 1977], une première reconstruction est atteinte à 600°C. La température de chauffage à 300°C est donc insuffisante pour changer la reconstruction de la surface du TiO<sub>2</sub>(100). Après plusieurs cycles



de chauffage et pulvérisation du  $\text{TiO}_2(100)$ , une image est obtenue par le LEED à une énergie  $E_e = 25 \text{ eV}$ , confirmant ainsi la cristallinité de la surface.

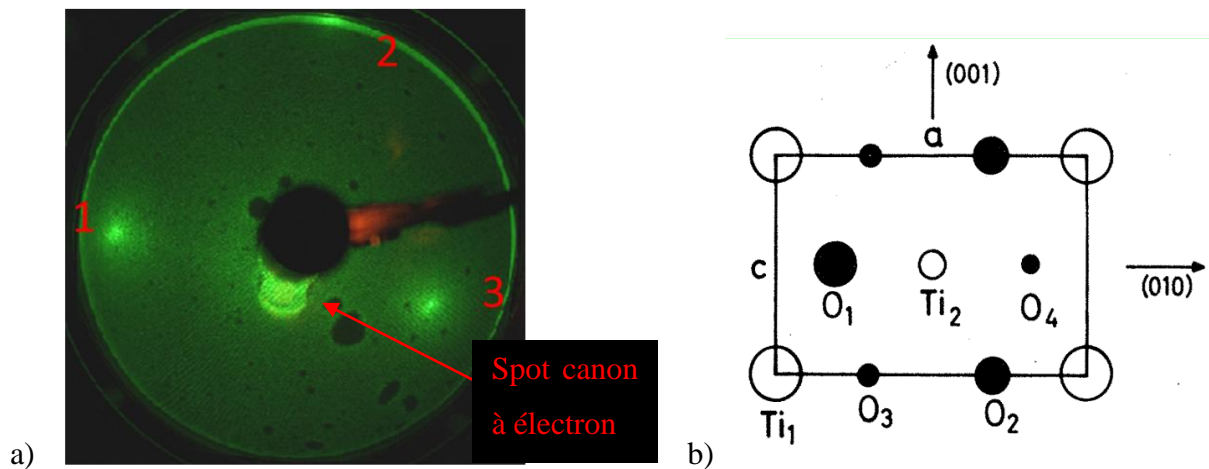


Figure III- 6 : a) Image LEED sur  $\text{TiO}_2(100)$  rutile avant irradiation aux ions Xe à  $E_e = 25 \text{ eV}$ . b) la maille (100) du  $\text{TiO}_2$  rutile avec les dimensions  $a = b = 4,6 \text{ \AA}$  et  $c = 2,9 \text{ \AA}$ , les cercles vides représentent les atomes de Titane et les cercles pleins les atomes d'oxygène. Les plus grands représentent les atomes les plus proches de la surface et les plus petits représentent les atomes les plus profonds [Munnix 1984 fig10].

La figure III- 6.a présente trois spots de diffraction sur la surface avec un spot au centre généré par le faisceau d'électrons du système LEED. Ce dernier peut être expliqué par un désalignement du canon à électrons.

D'après la figure III- 6.b, la face (100) de la maille du  $\text{TiO}_2$  contient 4 atomes du titane, l'image doit comporter au moins 4 spots représentant les nœuds dans le réseau réciproque de la face (100). Ces 4 nœuds sont les spots 1, 2, 3 et un quatrième doit prendre la position symétrique du spot 2 par rapport à l'axe qui passe par le spot 1 et le spot 3 (Figure III- 7).

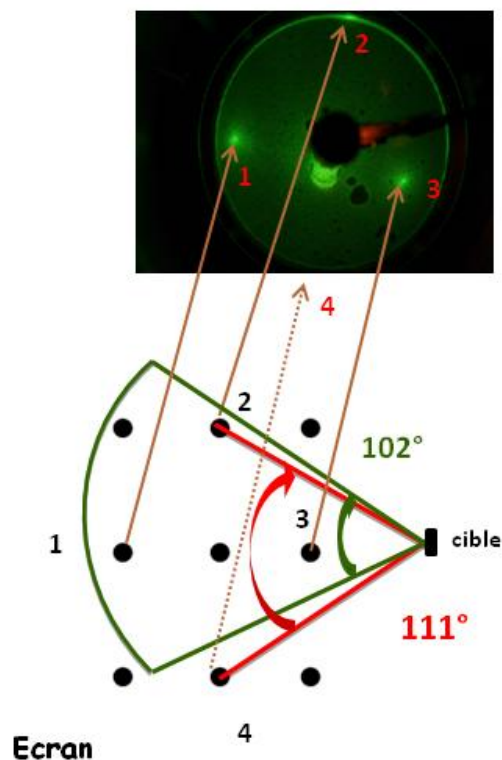


Figure III- 7 : L' angle d'ouverture du dispositif LEED est  $102^\circ$  (en vert), l'angle formé entre les (spot 2 et spot 4) avec la cible est  $111^\circ$  (en rouge).

Expérimentalement, l'image obtenue sur le  $\text{TiO}_2(100)$  présente seulement 3 spots lumineux avec le spot du canon à électron (Figure III- 7), cette configuration est due à la divergence de la réflexion des électrons diffractés. En effet, l'angle entre le nœud 2 et le nœud 4 par rapport à la cible (nœud 2 ; cible ; nœud 4) est égale à  $111^\circ$  (Figure III- 7). Pour voir tous les spots de diffraction, il faut que le dispositif LEED ait un demi angle d'ouverture supérieur à  $55,5^\circ$ , celui-ci étant égal à  $51^\circ$ , il n'est pas possible de visualiser l'ensemble des électrons diffractés. La limitation d'angle d'ouverture a conduit à couper l'image de diffraction en supprimant le quatrième spot (Figure III- 7).

### III.3.2 Endommagement du $\text{TiO}_2$

Nous avons effectué deux types d'irradiations de  $\text{TiO}_2(100)$ , l'une avec des ions  $\text{Xe}^{14+}$  et l'autre avec des ions  $\text{Xe}^{27+}$ . Les deux irradiations ont été effectuées en incidence normale à la surface de la cible. Les énergies potentielles pour ces deux projectiles sont respectivement 1,9 keV et 10,4 keV [Dreebit]. Le flux d'ions est de  $7 \cdot 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup>/s. L'énergie cinétique pour les deux projectiles était fixée à 200 keV. Les pertes d'énergie électronique et nucléaire dans le  $\text{TiO}_2$  sont respectivement 0.5 keV/nm et 3,5 keV/nm.

L'échantillon était analysé par LEED après chaque irradiation de  $2 \cdot 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>. Un exemple de l'évolution d'intensité du spot de diffraction avec l'irradiation est présenté dans la figure III- 8.

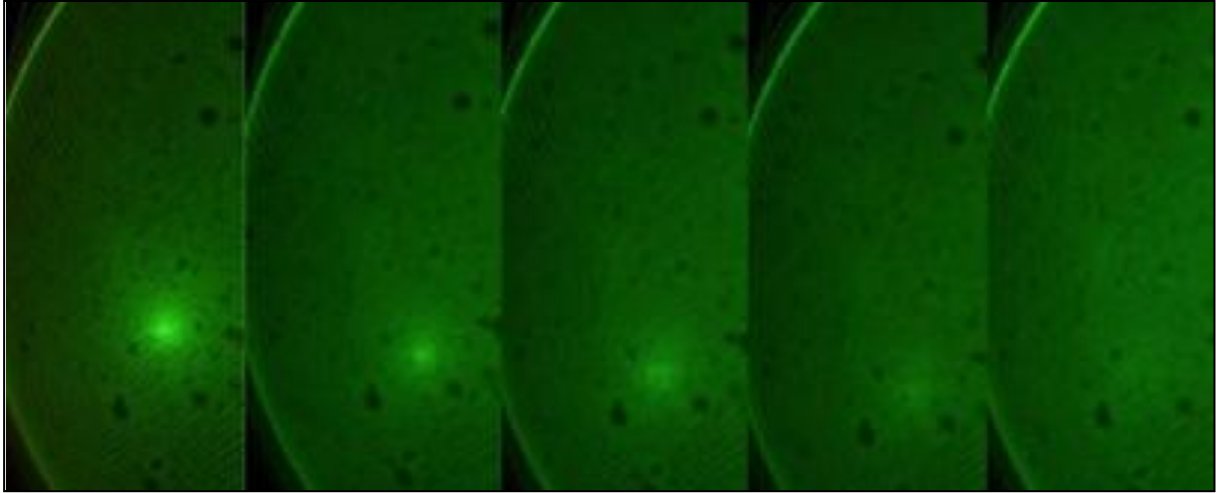


Figure III- 8 : Evolution du spot 1, après l'irradiation avec des ions  $\text{Xe}^{14+}$  à plusieurs fluence : 0 ;  $2 \cdot 10^{12}$  ;  $4 \cdot 10^{12}$  ;  $6 \cdot 10^{12}$  et  $10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>.

### III.3.2.1 Mesure de la section efficace d'endommagement

Afin de mesurer l'endommagement dû à l'irradiation, nous avons mesuré l'intensité du spot à l'aide d'un logiciel (Igor Pro) [Igor], ce logiciel permet de faire des coupes bidimensionnelles (2D) sur le spot lumineux (Figure III- 9).

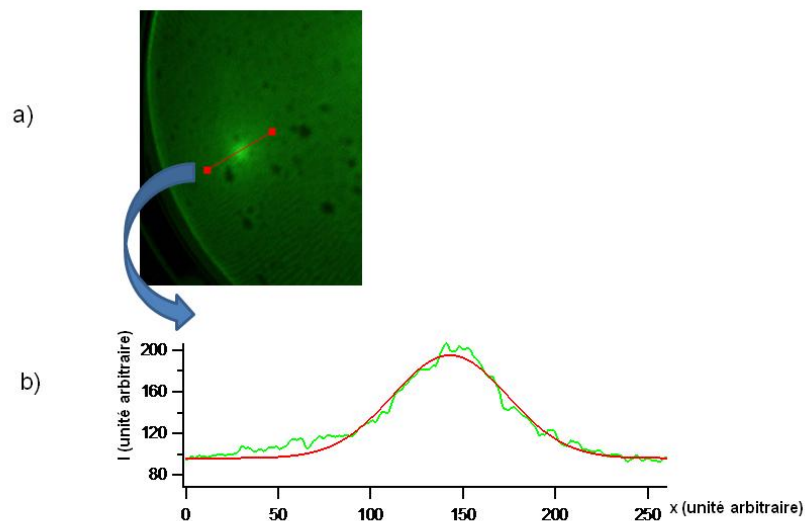


Figure III- 9 : a) Coupe bidimensionnelle menée sur un spot de diffraction du  $\text{TiO}_2$ , b) Intensité  $I$  du spot en fonction de la direction  $x$ .

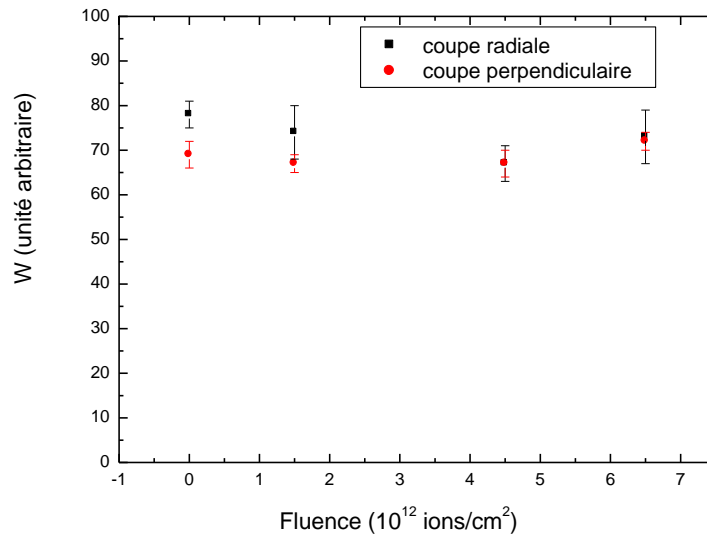
Nous avons modélisé l'intensité du spot par plusieurs fonctions (Gaussienne, log normale etc..). La fonction la plus adaptée à l'intensité du spot est la fonction gaussienne, le paramètre de fit ( $\chi^2$ ) étant le plus petit obtenu dans ce cas.

$$I_{tot} = I_{\acute{e}cr} + I \cdot e^{-\left(\frac{x-x_0}{W}\right)^2}$$

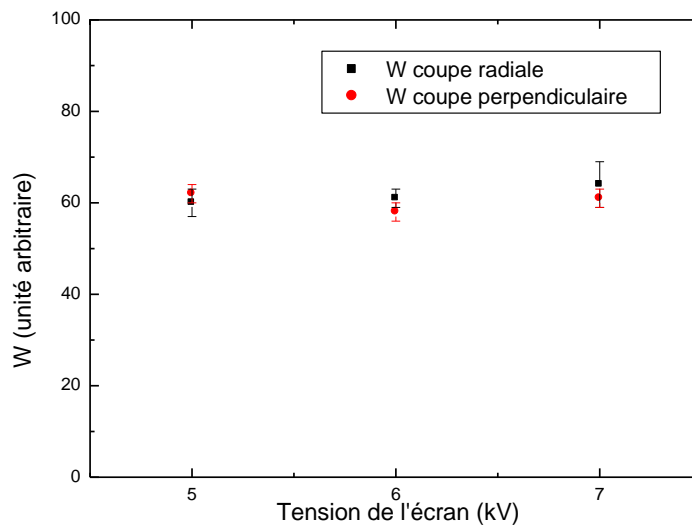
**Equation III- 3 : L'équation gaussienne de l'intensité du spot.**

Avec,  $I_{tot}$  l'intensité totale de la coupe sur le spot de diffraction,  $I_{\acute{e}cr}$  l'intensité du bruit de fond de l'écran (background),  $W$  est la largeur de la gaussienne à mi-hauteur,  $x_0$  le centre de la gaussienne et  $I$  l'intensité du spot de diffraction. Cette intensité  $I$  est lié à la cristallinité de la surface, et dépend également du courant de faisceau d'électrons incidents et par suite de l'émission des électrons par le filament du LEED.

Pour des coupes radiales et perpendiculaires sur le spot de diffraction, nous n'avons observé aucun changement de la largeur  $W$  avec la fluence du projectile, et avec le potentiel de l'écran du LEED (Figure III- 10).



a)



b)

Figure III- 10 : Largeur du pic gaussien W en fonction a) de la fluence d'irradiation du projectile  $Xe^{27+}$ , et b) de l'haute tension de l'écran du LEED.

### III.3.2.2 Normalisation de l'intensité

Pendant une irradiation de fluence  $F_I$ , le courant  $i_f$  du filament du LEED est éteint pour protéger le dispositif LEED des effets d'irradiations. Après irradiation, le filament est réalimenté avec une nouvelle valeur de  $i_f$ , l'émission des électrons par le filament est alors modifiée, ce qui change le courant du faisceau d'électrons produit par le LEED et donc l'intensité des électrons rétrodiffusés. L'intensité du spot  $I_I$  ( $I_I$  est l'intensité d'un spot dans

une image LEED prise après irradiation sous une fluence  $F_I$ ) est alors affectée par le changement de la valeur du  $i_f$ .

Afin de résoudre ce problème de répétitivité de la valeur  $i_f$ , l'intensité d'un spot relative  $I_I$  est ensuite normalisée par l'intensité du canon à électrons afin de donner une intensité lumineuse absolue  $A_I$ .

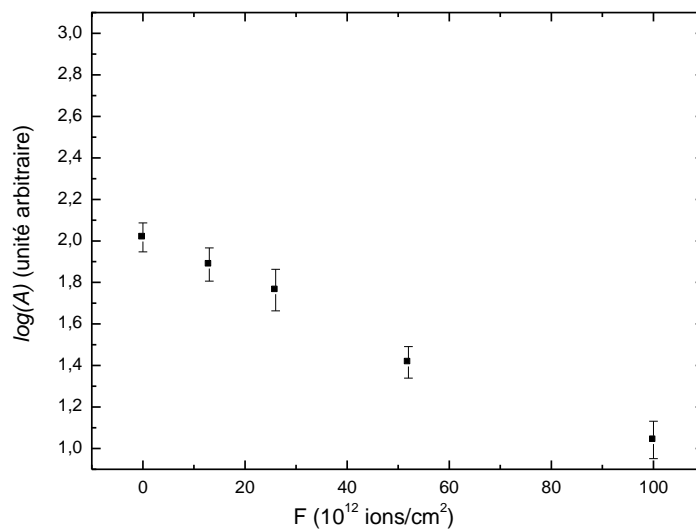
$$A_I = I_I \cdot \left( \frac{I_{can0}}{I_{can1}} \right)$$

**Equation III- 4 : Intensité lumineuse absolue d'un spot de diffraction.**

Avec  $I_{can0}$  l'intensité du spot du canon à électrons sur une image produite par le LEED sur une surface vierge,  $I_{can1}$  l'intensité du spot du canon à électron sur une image d'une surface irradiée par une fluence  $F_I$ .  $I_I$  est l'intensité d'un spot sur une image correspondante à une surface irradiée par une fluence  $F_I$ . Pour chaque fluence d'irradiation, il existe donc une intensité de spot absolue  $A$ .

### III.3.2.3 Spot 1 : Intensité et section efficace d'endommagement

La figure III- 11 présente l'intensité absolue normalisée  $A$  du spot 1 en fonction de la fluence des projectiles  $Xe^{14+}$ , sur un graphe semi-logarithmique. La décroissance d'intensité absolue  $A$  du spot 1 est illustrée dans la figure III- 11.



**Figure III- 11 : Logarithme de l'intensité absolue  $A$  du spot 1, en fonction de la fluence des ions  $Xe^{14+}$ .**

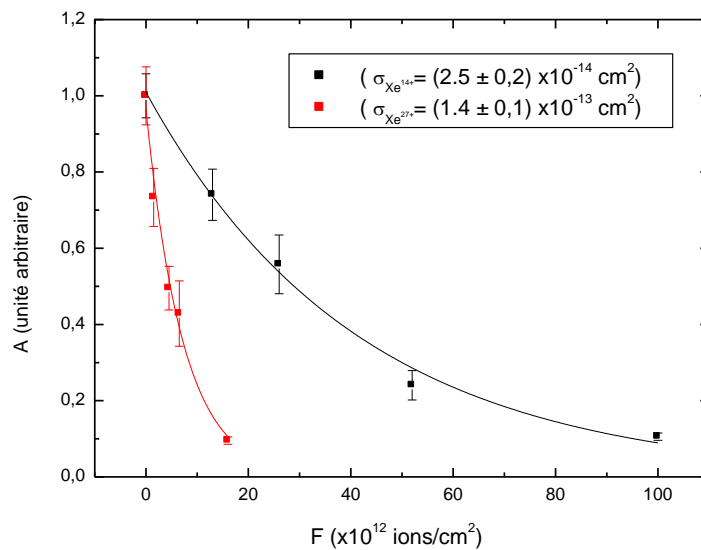
L'alignement des points dans le graphique semi-logarithmique sur la figure III- 11 montre que la décroissance d'intensité absolue  $A$  possède une forme exponentielle (Equation III- 5) :

$$A = A_0 \cdot e^{-\sigma \cdot F}$$

**Equation III- 5 : Décroissance exponentielle de l'intensité du spot  $A$ .**

$F$  est la fluence des projectiles,  $A_0$  étant l'intensité du spot avant l'irradiation,  $\sigma$  est la section efficace d'endommagement du  $\text{TiO}_2(100)$  monocristallin.

La figure III- 12 présente la décroissance de l'intensité  $A$  du spot 1 en fonction de la fluence, pendant l'irradiation avec des projectiles  $\text{Xe}^{14+}$  et  $\text{Xe}^{27+}$ .



**Figure III- 12 : Décroissance exponentielle des intensités absolues  $A$  du spot 1 en fonction de la fluence  $F$  des ions du  $\text{Xe}^{14+}$  (en noir) et  $\text{Xe}^{27+}$  (en rouge)**

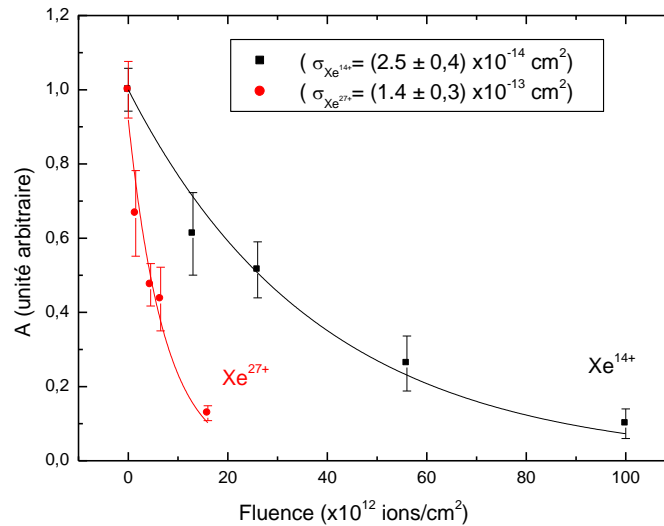
Les sections efficaces d'endommagements  $\sigma_{14+}$  et  $\sigma_{27+}$  ont été déduites des fonctions déduites de l'équation III- 4, ces fonctions sont illustrées sur la figure III- 12.

$\sigma_{14+} = (2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ , la section efficace d'endommagement pour un projectile  $\text{Xe}^{14+}$ .

$\sigma_{27+} = (1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$ , la section efficace d'endommagement pour un projectile  $\text{Xe}^{27+}$ .

### III.3.2.4 Spot 2 : Intensité et section efficace d'endommagement

La décroissance de l'intensité de spot 2 est donnée par la figure III- 13. Comme dans le cas du spot 1, les valeurs des sections efficaces d'endommagement sont déterminées à l'aide de la fonction donnée dans l'équation III- 4.



**Figure III- 13 : Décroissance exponentielle des intensités absolue  $A$  du spot 2 en fonction de la fluence  $F$  des ions du  $Xe^{14+}$  (en noir) et  $Xe^{27+}$  (en rouge).**

Les valeurs des sections efficaces d'endommagement sont les suivantes :

$$\sigma_{14+} = (2,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2, \text{ la section efficace d'endommagement pour un projectile } Xe^{14+}$$

$$\sigma_{27+} = (1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2, \text{ la section efficace d'endommagement pour un projectile } Xe^{27+}$$

Les sections efficaces d'endommagement obtenues à partir du spot 1 et 2 possèdent des valeurs compatibles pour chacun des états de charge du projectile. La section efficace d'endommagement mesurée augmente avec l'état de charge des projectiles. Le rapport des énergies potentielles des projectiles  $Xe^{27+}$  et  $Xe^{14+}$  est  $(E_{p27+}/E_{p14+}) = 5,6$ . Cette valeur est égale à celle du rapport des sections efficaces d'endommagements  $(\sigma_{27+}/\sigma_{14+})$ . Cette compatibilité peut être obtenue par hasard.

On en conclut que bien que l'énergie potentielle  $E_p$  des projectiles soit beaucoup plus petite que l'énergie cinétique  $E_c$  (facteur 20 pour  $Xe^{27+}$ ), celle-ci joue un rôle important dans l'endommagement du  $TiO_2(100)$ .



## III.4 SCG sous irradiation

### III.4.1 SCG : Structure vierge

Les premières expériences ont été réalisées sur un échantillon de graphite labélisé graphite monocristallin, nous allons montrer plus loin que cet échantillon n'est pas tout à fait un graphite monocristallin.

Après clivage d'un échantillon de SCG(0001), une image de la surface telle que présentée ci-dessous, peut être obtenue par le LEED (Figure III- 14).

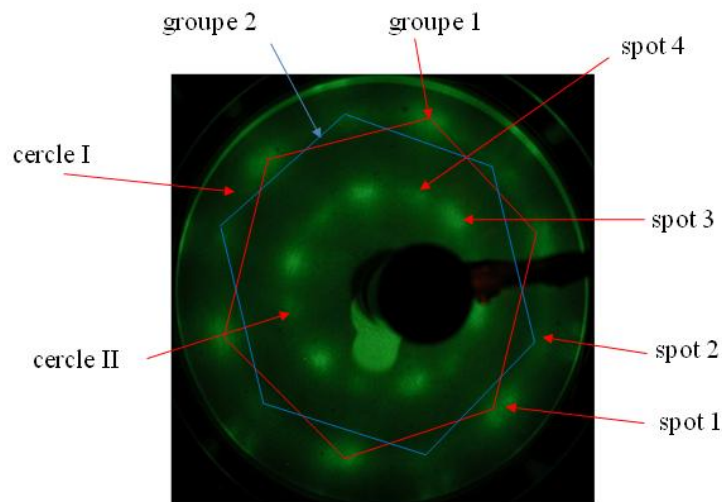
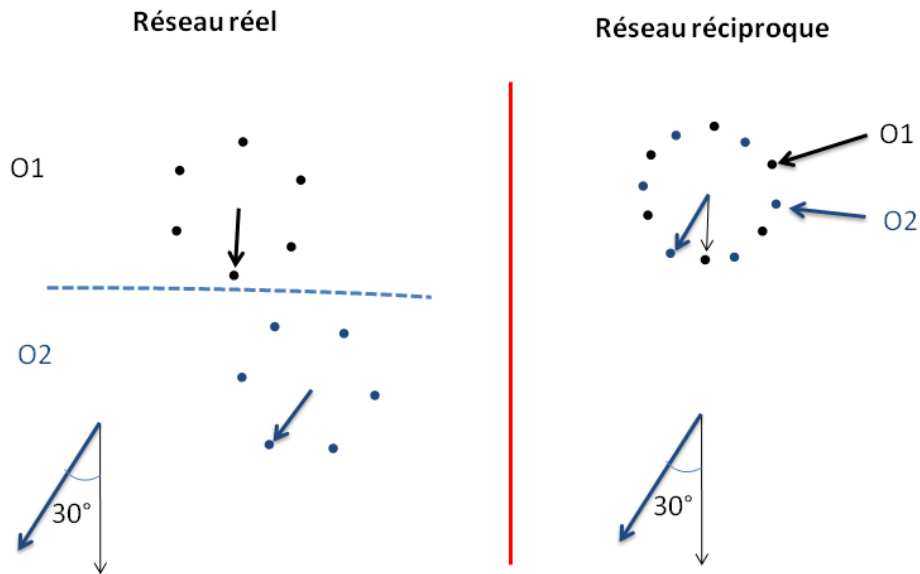


Figure III- 14 : Image LEED sur SCG(0001), énergie des électrons  $E = 186 \text{ eV}$ .

Cette image présente des spots distribués sur deux cercles de rayons différents (cercle I et cercle II), la présence d'un deuxième cercle est due à un deuxième ordre de diffraction. Les spots (spot 1 et spot 2) appartiennent au cercle I, les spots (spot 3 et spot 4) appartiennent au cercle II. Chacun des deux cercles contient deux groupes (groupe 1 et groupe 2) de spot d'intensités différentes, qui ont une forme hexagonale, l'hexagone 1 est tournée d'un angle  $30^\circ$  par rapport à l'hexagone 2. Le premier groupe (groupe 1) de spots hexagonaux présente une intensité lumineuse plus forte que celle du groupe 2 (Figure III- 14). La présence de ces deux groupes est expliquée par la figure III- 15.



**Figure III- 15 : Deux orientations O1 et O2 des hexagones, O1 est tournée d'un angle 30° par rapport à O2 dans le réseau réel (gauche) et donc aussi dans le réseau réciproque (droite).**

La représentation de deux orientations hexagonales O1 et O2 dans le réseau réciproque consiste en deux hexagones concentriques, respectant leur angle d'orientation dans le réseau réel (figure III- 15).

D'après l'interprétation illustrée dans la figure III- 15, on peut déduire la présence de deux types micro-grains du graphite avec deux orientations différentes dans le même empilement. Les microcristaux1 possèdent l'orientation O1 et les microcristaux2 possèdent l'orientation O2. Le spot 1 provient des microcristaux1 et le spot 2 provient des microcristaux2. Notre échantillon de graphite n'est donc pas un graphite monocristal.

L'image présentée dans la figure III- 15 est différente de celle obtenue par d'autres auteurs [Pussi 2004] (Paragraphe II.1.1.2), ces derniers n'ont pas trouvé cette deuxième orientation d'hexagone avec des intensités lumineuses différentes, la surface étudiée est caractérisée par une seule orientation du cristal.

### **III.4.2 Irradiation du graphite(0001) par des ions Xe<sup>14+</sup> et Xe<sup>26+</sup>**

Nous avons effectué deux différentes études d'endommagement surfacique avec deux projectiles Xe<sup>14+</sup> et Xe<sup>26+</sup>, l'énergie cinétique de ces deux projectiles est fixée à 200 keV. Les

pertes d'énergie électronique et nucléaire dans le graphite à cette énergie sont respectivement 0,7 keV/nm et 2,5 keV/nm.

Après chaque irradiation d'une fluence  $10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>, l'état de surface a été visualisé. Ainsi nous avons obtenu des images pour des fluences suivantes :  $F_1 = 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>,  $F_2 = 2 \cdot 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>,  $F_3 = 3 \cdot 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> ...  $F_8 = 8 \cdot 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>.

Dans la figure III- 16, nous présentons l'évolution des spots du LEED pour quelques une des fluences d'un faisceau Xe<sup>14+</sup>.

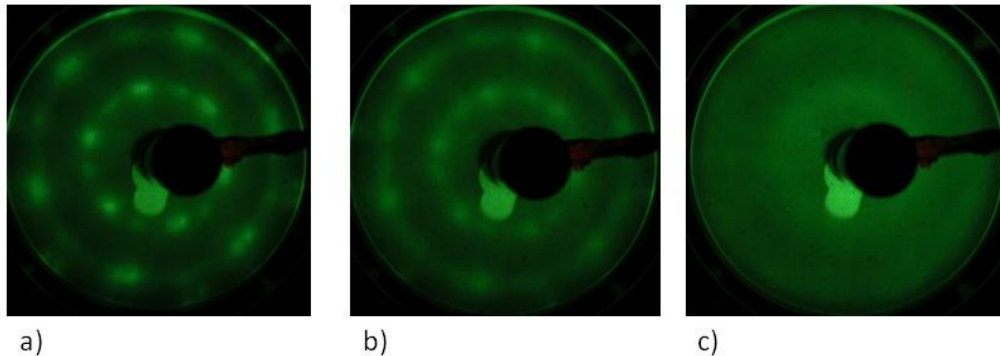


Figure III- 16 : a) Image LEED sur le graphite vierge. b) Image LEED sur le graphite irradié avec des ions du Xe<sup>14+</sup> à une fluence de  $3 \cdot 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>. c) Image LEED sur SCG irradié par des ions Xe<sup>14+</sup> avec une fluence de  $8 \cdot 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>. Les trois images sont prises à la même énergie d'électrons,  $E_e = 186$  eV

On observe que plus la fluence augmente plus les spots perdent leurs intensités, cette décroissance est liée à l'apparition d'un anneau passant par les spots. Cet anneau est semblable à celui obtenu sur un HOPG (Paragraphe II.1.1.3, figure II- 5). Nous pouvons en déduire que l'irradiation conduit à la production des microcristaux d'orientations polaires différentes.

Avec la fluence, l'intensité des spots diminuent progressivement tandis que l'intensité des anneaux augmente, ces deux événements corrélés sont visibles dans les figures III- 16.a et III- 16.b. A une fluence  $8 \cdot 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>, aucun spot de diffraction n'est visible sur l'image LEED, ce qui peut être expliqué par une perte de la structure cristalline de la maille sur une grande partie de la surface. Nous pouvons en conclure que la majorité de la surface du SCG devient amorphe (Figure III- 16.c).

### III.5 Mesure des sections efficaces d'endommagements

La figure III- 17 présente une image du graphite(0001) vierge obtenue grâce au LEED. Entre les spot 1 et 2, un anneau lumineux (anneau 1) est observable. Suivant les fonctions

gaussiennes obtenues à partir des équations (Equation III- 6 et Equation III- 7 présentées dans la figure III- 17), on obtient les valeurs des intensités du spot 1 ( $I$ ) et de l'anneau 1 ( $I_{an}$ ).

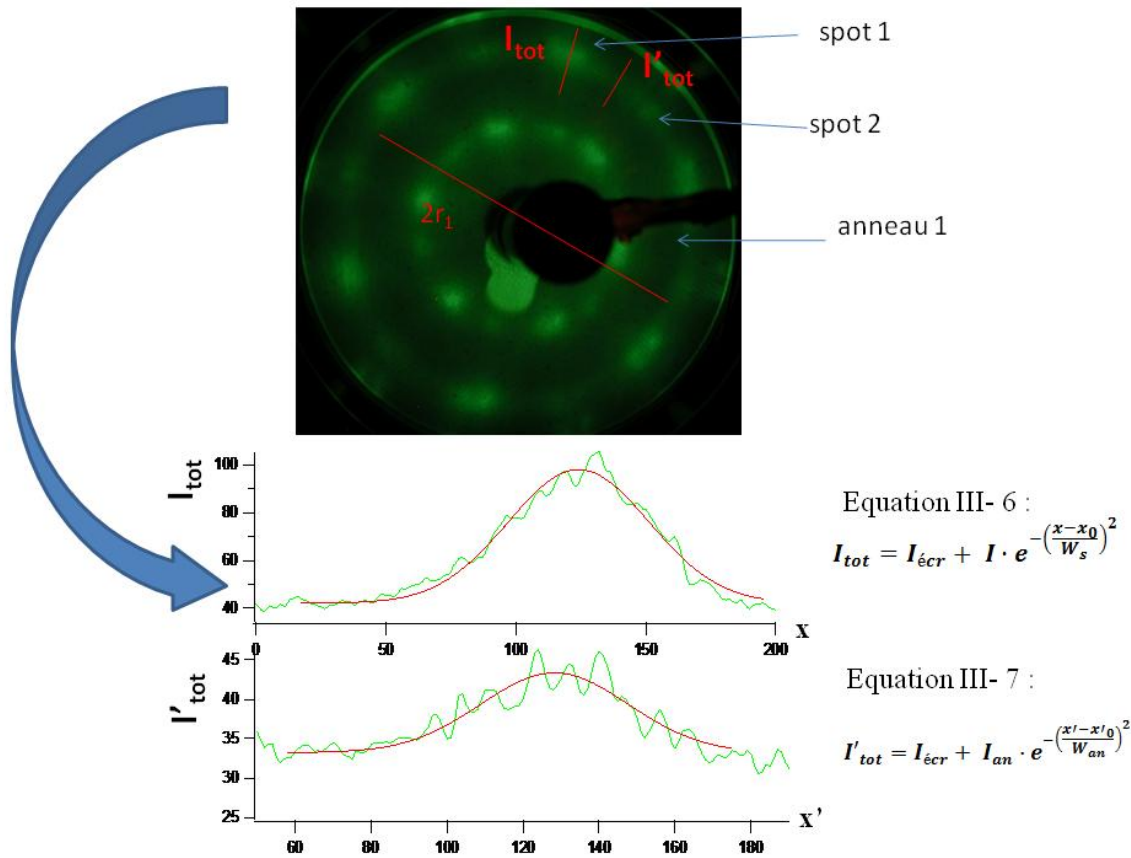


Figure III- 17 : Image du graphite obtenue par le LEED. Les coupes radiales sur le spot1 et le spot2 sont utilisées respectivement pour mesurer l'intensité  $I_{tot}$  et  $I'_{tot}$ , les intensités  $I_{tot}$  et  $I'_{tot}$  possèdent la forme gaussienne (Equation III- 6 et Equation III- 7).  $I$  représente la somme de l'intensité du spot et de l'intensité de l'anneau  $I_{an}$ . Avec  $W_s$  et  $W_{an}$  sont respectivement les largeurs des pics gaussiens à  $(I/e)$  et à  $(I_{an}/e)$

Suivant la même procédure de mesure d'intensité déjà adoptée pour le  $TiO_2$ , nous avons normalisé l'intensité  $I$  et  $I_{an}$  avec le spot du faisceau d'électrons produits par le LEED.

Les intensités  $I$  et  $I_{an}$  normalisées sont multipliées respectivement par  $\sqrt{\pi} \cdot W_s$  et  $\sqrt{\pi} \cdot W_{an}$ , afin d'obtenir les intégrales d'intensité  $J$  et de l'anneau  $J'$ . ( $J$  est la somme de l'intégrale d'intensité du spot et de l'anneau, et  $J'$  représente l'intégrale d'intensité de l'anneau).

Pour mesurer l'intensité  $R$  du spot 1 sans l'addition de l'intensité de l'anneau 1, l'intégrale de l'intensité de l'anneau  $J'$  est soustraite de celui du spot  $J$ .

$$R = J - J'$$

**Equation III- 8 : Intégrale de l'intensité du spot  $R$ .**

$R$  est la différence entre l'intégrale de l'intensité du spot  $J$  et l'intégrale de l'intensité de l'anneau  $J'$ .

### III.5.1 Pourcentage de microcristaux à la surface

L'apparition d'un anneau lumineux sur l'image LEED obtenue sur surface vierge montre qu'une partie de cette surface est formée de microcristaux de graphite possédant des orientations polaires différentes similaires au cas du HOPG (Paragraphe III.1.1.3). Afin de déterminer le pourcentage de ces microcristaux possédant des orientations polaires différentes, à partir de l'image d'un graphite vierge, nous avons calculé l'intégrale de l'intensité de tout l'anneau entier, soit  $2\pi rJ'$  ( $r$  est le rayon de l'anneau),  $r$  étant déterminé par une coupe sur le long du diamètre (Figure III- 18).

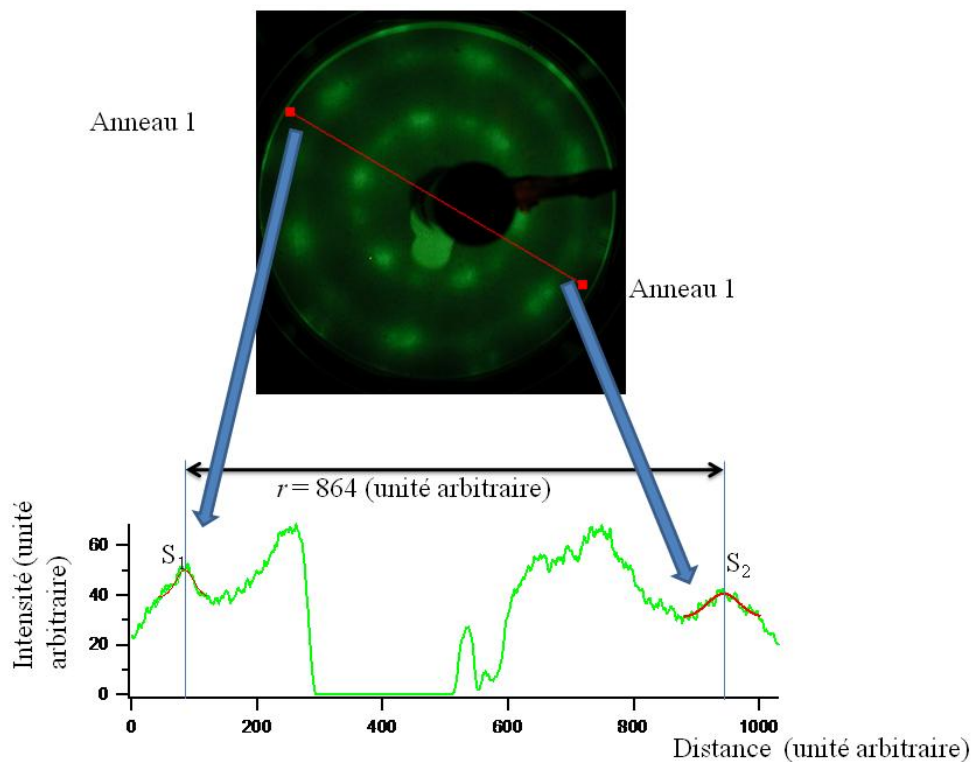


Figure III- 18 : Coupe obtenue à partir une image, le rayon  $r$  de l'anneau est la distance entre les deux sommets  $S_1S_2$ ,  $S_1$  et  $S_2$  sont obtenus par des fit gaussiens de l'intensité de l'anneau 1 sur les deux extrémités de la coupe.

Le pourcentage de microcristaux d'orientation O1 est déterminé à partir de l'intégrale de l'intensité totale des six spots du groupe 1. Celles-ci sont calculées à partir d'une coupe radiale et d'une coupe perpendiculaire sur le spot 1 (Figure III- 19). Puis, suivant des fonctions gaussiennes (de la forme que l'équation III- 2), nous avons obtenu les largeurs  $W_r$  et  $W_p$  (les largeurs radiale et perpendiculaire à mi-hauteur) (Figure III- 19).  $I$  représente la somme de l'intensité du spot et de l'intensité de l'anneau  $I_{an}$ , l'intensité du spot étant alors  $(I - I_{an})$ . L'intégrale d'intensité du spot 1 est  $((I - I_{an})_{spot1} \cdot W_r_{spot1} \cdot W_p_{spot1} \cdot \pi/3)$ , où  $(I - I_{an})_{spot1} \cdot W_r_{spot1} = R_{spot1}$  est l'intensité du spot 1. L'intégrale des 6 spots est  $(2 \cdot \pi \cdot R_{spot1} \cdot W_p1)$ .

Où  $W_r_{spot1}$  et  $W_p_{spot1}$  expriment respectivement les largeurs des gaussiennes radiale et perpendiculaire sur le spot 1.

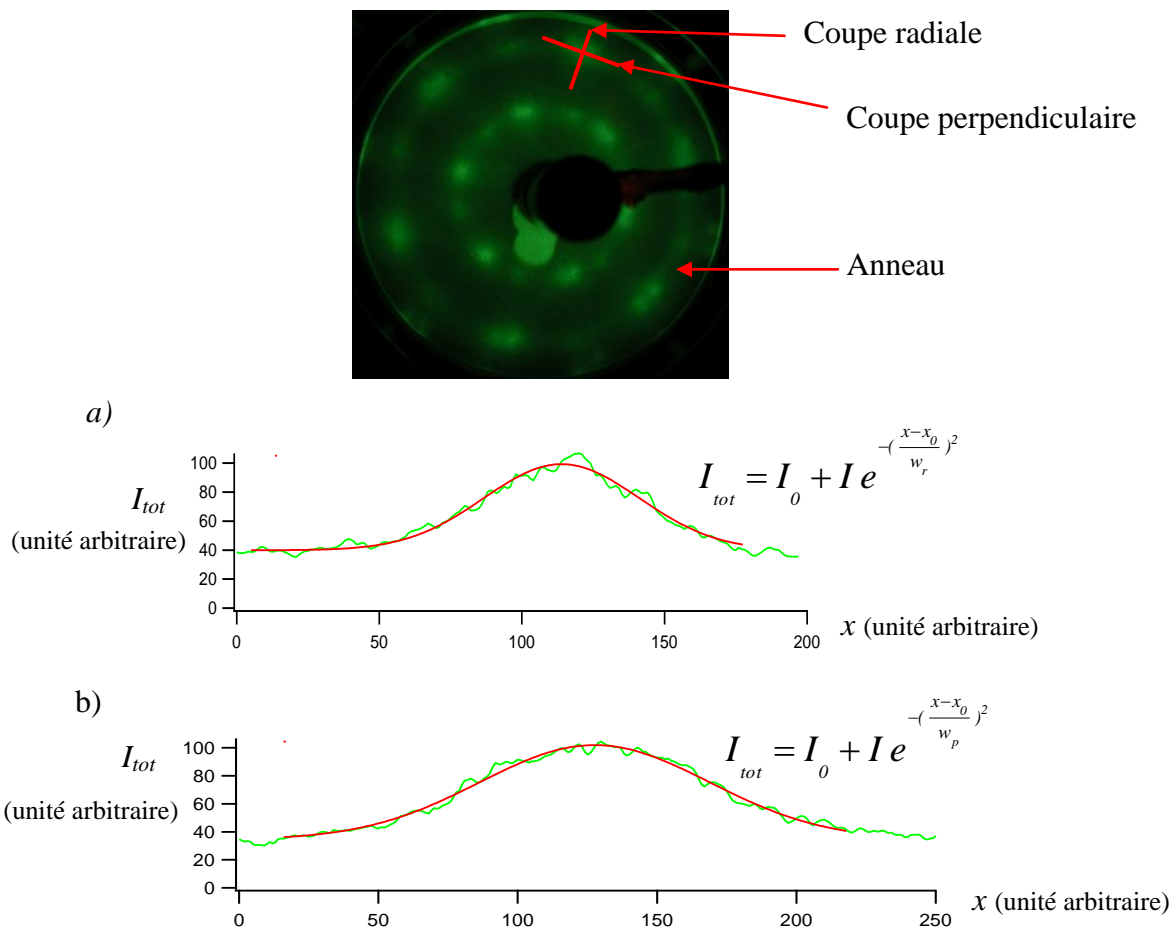


Figure III- 19 : a) une Coupe radiale et une coupe perpendiculaire b) sont menées sur le spot 1.

De même, nous avons déterminé l'intégrale d'intensité des six spots du groupe 2  $(2 \cdot \pi \cdot R_{spot2} \cdot W_p_{spot2})$ . où  $R_{spot2} = (I - I_{an})_{spot2} \cdot W_r_{spot2}$ , qui est l'intensité du spot 2.  $W_r_{spot2}$  et

$W_{p\_spot2}$  sont respectivement les largeurs des gaussiennes radiale et perpendiculaire sur le spot 2.

Nous avons mesuré l'intensité des six spots du groupe 1 et du groupe 2 avec l'intensité de l'anneau. Nous avons ainsi trouvé que  $(52 \pm 2)$  % des microcristaux ont l'orientation O1,  $(31 \pm 2)$  % des microcristaux possèdent l'orientation O2 et  $(17 \pm 3)$  % de microcristaux à la surface sont caractérisés par des orientations polaires aléatoires. La surface du graphite utilisé est donc tout à fait particulière : elle n'est pas parfaitement un graphite monocristallin, et contient des micro-grains de graphite avec deux orientations, tournées les unes par rapport aux autres d'un angle  $30^\circ$ .

### III.5.2 Spot 1 : Intensité et section efficace d'endommagement

La figure III- 20 présente la décroissance de  $R$  avec la fluence des projectiles  $Xe^{14+}$  et  $Xe^{26+}$ .

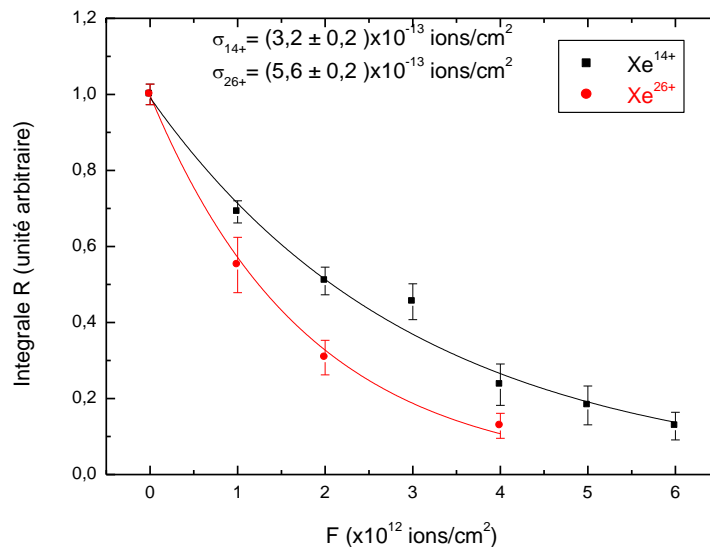


Figure III- 20 : Intensité  $R$  du spot 1 en fonction de la fluence des ions  $Xe^{14+}$  (en noir) et  $Xe^{26+}$  (en rouge).

On observe que  $R$  présente une décroissance plus rapide avec le  $Xe^{26+}$  qu'avec le  $Xe^{14+}$  (Figure III- 20). L'intensité  $R$  possède une forme exponentielle décroissante suivant l'équation (Equation III- 5). Afin de quantifier le degré d'endommagement de la surface du graphite d'orientation O1, les valeurs des sections efficaces d'endommagement sont obtenues à partir des fonctions déduites de l'équation (Equation III- 5).

Les sections efficaces d'endommagement du graphite (d'orientation O1)  $\sigma_{14+}$  et  $\sigma_{26+}$  créées par les projectiles  $\text{Xe}^{14+}$  et  $\text{Xe}^{26+}$  ont respectivement les valeurs suivantes :

$$\sigma_{14+} = (3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2, \sigma_{26+} = (5,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2.$$

Le rapport des deux sections efficaces  $(\sigma_{26+}/\sigma_{14+}) = 1,7 \pm 0,2$ . Ce rapport montre que l'état de charge du projectile et par conséquent son énergie potentielle joue un rôle dans l'endommagement surfacique du graphite.



### III.5.3 Spot 2 : Intensité et section efficace d'endommagement

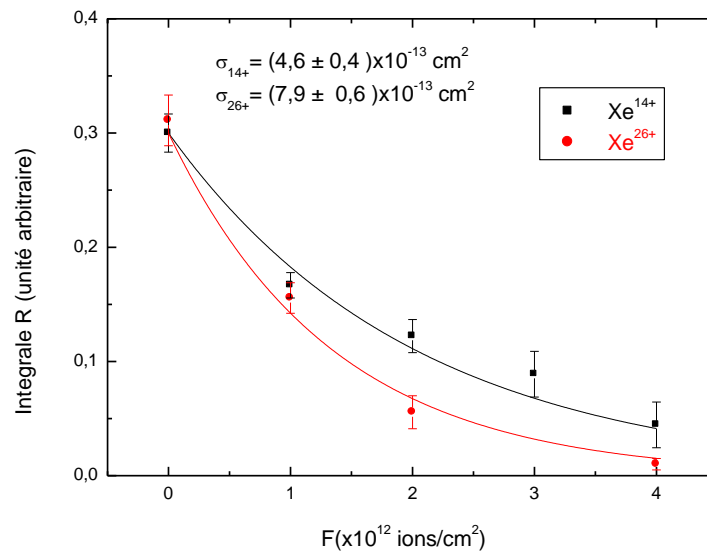


Figure III- 21 : Intensité  $R$  du spot 2 en fonction de la fluence  $F$  des ions  $Xe^{14+}$  (en noir) et  $Xe^{26+}$  (en rouge).

Les sections efficaces d'endommagement surfacique du graphite d'orientation (O2)  $\sigma_{14+}$  et  $\sigma_{26+}$  créées par les projectiles  $Xe^{14+}$  et  $Xe^{26+}$  ont respectivement les valeurs suivantes :

$$\sigma_{14+} = (4,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2, \quad \sigma_{26+} = (7,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2.$$

Le rapport des deux sections efficaces  $(\sigma_{26+}/\sigma_{14+}) = 1,7 \pm 0,3$ .

Pour le spot 2, les sections efficaces  $\sigma_{14+}$  et  $\sigma_{26+}$  sont plus grandes que celles du spot1. Par contre ces deux sections efficaces d'endommagements conservent le même rapport (1,7).

### III.5.4 Spot 3 : Intensité et section efficace d'endommagement

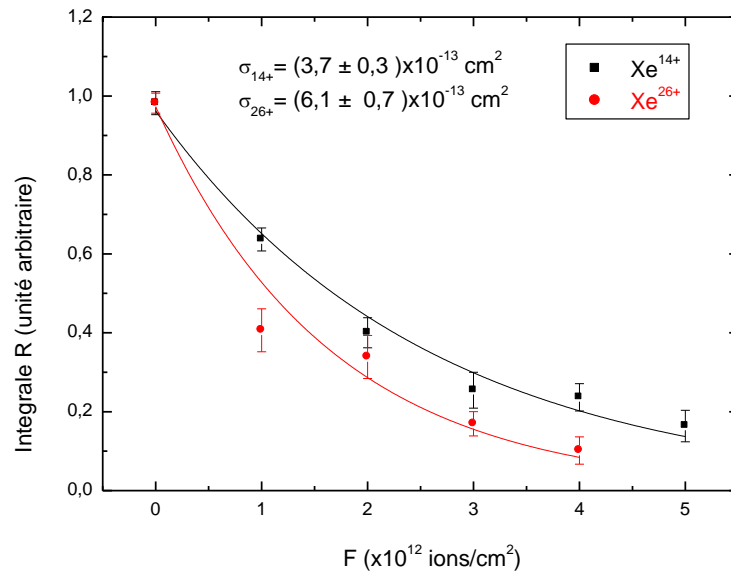


Figure III- 22 : Intensité  $R$  du spot 3 en fonction de la fluence des ions  $\text{Xe}^{14+}$  (en noir) et  $\text{Xe}^{26+}$  (en rouge).

Les sections efficaces d'endommagement  $\sigma_{14+}$  et  $\sigma_{26+}$  créées par les projectiles  $\text{Xe}^{14+}$  et  $\text{Xe}^{26+}$  ont respectivement les valeurs suivantes :

$$\sigma_{14+} = (3,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2, \quad \sigma_{26+} = (6,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2.$$

Le rapport des deux sections efficaces  $(\sigma_{26+}/\sigma_{14+}) = 1,6 \pm 0,3$ .

### III.5.5 Spot 4 : Intensité et section efficace d'endommagement

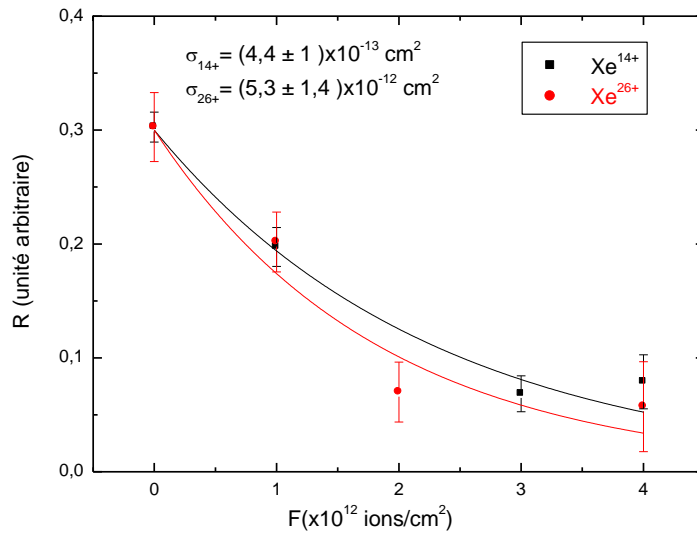


Figure III- 23 : Intensité  $R$  du spot 4 en fonction de la fluence des ions  $\text{Xe}^{14+}$  (en noir) et  $\text{Xe}^{26+}$  (en rouge).

Les sections efficaces d'endommagement  $\sigma_{14+}$  et  $\sigma_{26+}$  créées par les projectiles  $\text{Xe}^{14+}$  et  $\text{Xe}^{26+}$  ont respectivement les valeurs suivantes :

$$\sigma_{14+} = (4,4 \pm 1) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2, \sigma_{26+} = (5,3 \pm 1,4) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2.$$

Le rapport des deux sections efficaces ( $\sigma_{26+}/\sigma_{14+}$ ) =  $1,2 \pm 0,4$ .

	spot 1 orientation O1	spot 2 orientation O2	spot 3 orientation O1	spot 4 orientation O2
$\sigma_{14+}$ ( $10^{-13} \text{ cm}^2$ )	$3,2 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,4$	$3,7 \pm 0,3$	$4,4 \pm 1$
$\sigma_{26+}$ ( $10^{-13} \text{ cm}^2$ )	$5,6 \pm 0,2$	$7,9 \pm 0,6$	$6,1 \pm 0,7$	$5,3 \pm 1,4$
$\sigma_{26+}/\sigma_{14+}$	$1,7 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,4$

Tableau III- 1 : Les sections efficaces d'endommagements par les projectiles  $\text{Xe}^{14+}$  et  $\text{Xe}^{26+}$ .

Ces mesures mettent en évidence que le rapport des sections efficaces ( $\sigma_{26+}/\sigma_{14+}$ ) reste le même pour tous les spots. L'effet de la charge est le même sur l'endommagement de graphite d'orientation O1 et d'orientation O2. Les processus d'endommagement conduisant à la destruction du graphite (Orientation O1 et Orientation O2) sont donc identiques.

## III.6 Création du polycristal (polygonisation)

Suivant l'observation présentée sur la figure III-16.b, on observe l'apparition de deux anneaux liant les spots de diffraction quand la fluence augmente (Figure III- 24).

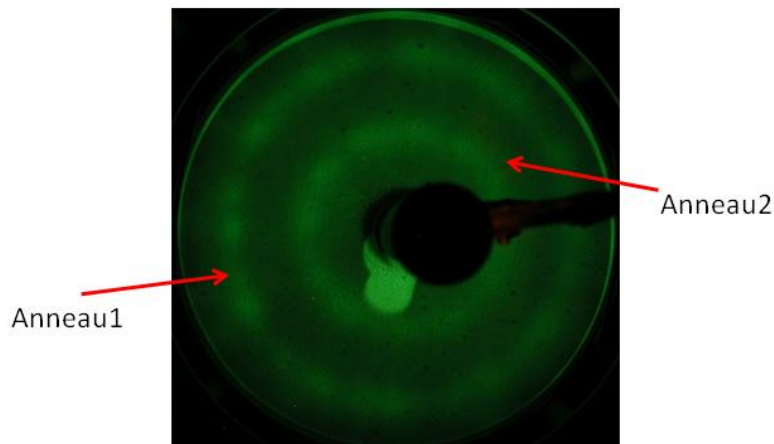


Figure III- 24 : Image LEED sur le graphite(0001) irradié par des ions  $\text{Xe}^{14+}$  à une fluence  $4 \cdot 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>

### III.6.1 Anneau1 : la section efficace de polygonisation

La figure III- 25 présente l'intensité  $J'$  en fonction de la fluence des projectiles  $\text{Xe}^{14+}$  et  $\text{Xe}^{26+}$ . L'apparition de la structure anneau sur l'image est très similaire à celle du HOPG, elle peut être expliquée par la création des micro-grains de graphite avec des orientations polaires différentes comme dans le cas du HOPG.

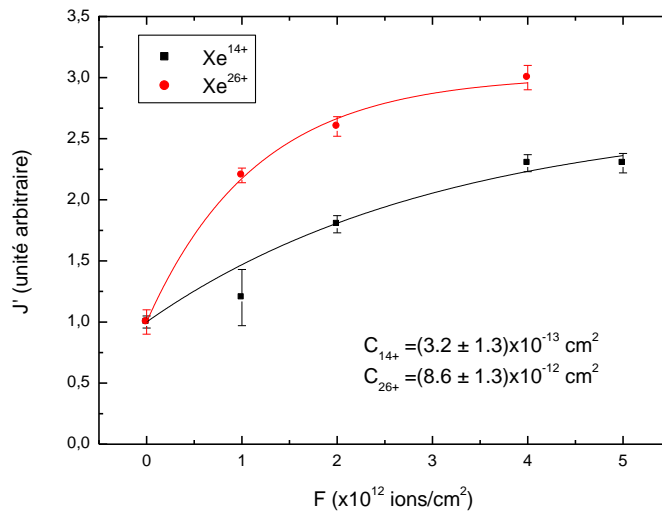


Figure III- 25 : Intensité de l'anneau 1  $J'$  du en fonction de la fluence  $F$  des projectiles  $\text{Xe}^{14+}$  (en noir),  $J_{ant}$  en fonction de la fluence des ions  $\text{Xe}^{26+}$  (rouge).

Ce phénomène de création des micro-grains multi-orientés, est appelée polygonisation. La section efficace de polygonisation est obtenue à partir de la fonction décrite par l'équation de Gibbons du premier ordre :

$$J' = J_0 + Y' (1 - e^{-\sigma_p \cdot F})$$

**Equation III- 9 : Equation du Gibbons du premier ordre.**

Avec,  $J'$  l'intensité de l'anneau,  $F$  la fluence des projectiles,  $J_0$  l'intensité de l'anneau à  $F = 0$ ,  $Y'$  l'amplitude de polygonisation et  $\sigma_p$  la section efficace de polygonisation.

Les valeurs des sections efficaces de polygonisation dans l'empilement du graphite avec l'orientation O1 irradié par des ions  $\text{Xe}^{14+}$  et  $\text{Xe}^{26+}$  sont respectivement :

$$\sigma_{p14+} = (3,2 \pm 1,7) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ et } \sigma_{p26+} = (8,6 \pm 1,3) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2.$$

Les meilleurs statistiques sont données par le spot 1. Afin de comparer les sections efficaces d'endommagement avec celles de polygonisation, nous utilisons les valeurs de la section efficace d'endommagement obtenues du spot 1. Or les sections efficaces d'endommagement du graphite par les ions  $\text{Xe}^{14+}$  et  $\text{Xe}^{26+}$  déterminées auparavant sont respectivement :  $\sigma_{14+} = (3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$  et  $\sigma_{26+} = (5,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$ .

Ces valeurs de sections efficaces étant comparables, nous pouvons en déduire que l'endommagement consiste en une polygonisation des micro-grains de graphite, la majorité

des micro-grains étant polygonisés avant d'être amorphe. La figure III- 26 présente deux chemins conduisant à l'amorphisation du Graphite cristallin.

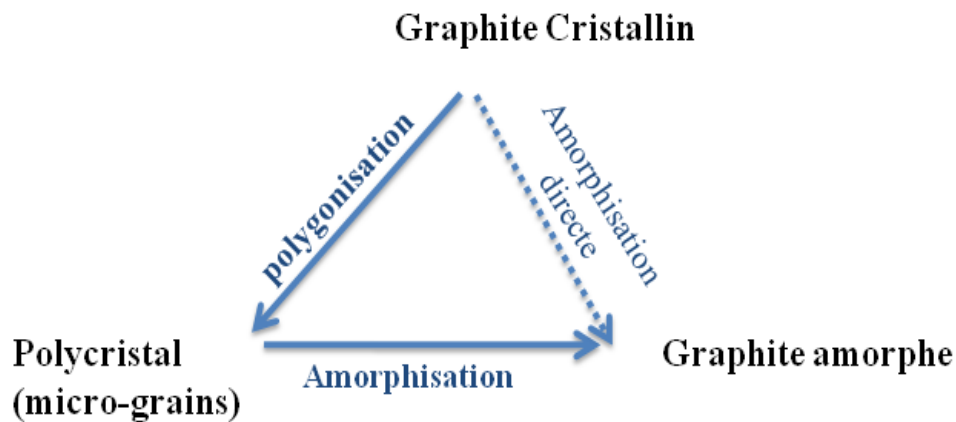


Figure III- 26 : Schéma expliquant la destruction du graphite cristallin. Deux chemins conduisant à l'amorphisation, le premier chemin passe par la polygonisation en produisant des poly-cristaux (micro-grains) et la destruction des micro-grains conduit à l'amorphisation (flèches continues). Le deuxième chemin conduit à l'amorphisation directe (flèche pointillée). Les processus exprimés par les flèches (continues) sont les plus probables. Les processus exprimés par les flèches (pointillées) sont les moins probables.

Le chemin le plus probable est celui passant par la production des poly-cristaux, ce processus de production est nommé " polygonisation ". Ce phénomène a déjà été présenté lors d'irradiation du Fluorure de Calcium ( $\text{CaF}_2$ ) par des ions de perte d'énergie électronique comprise entre 5 keV/nm et 6 keV/nm [Boccanfuso 2001].

### III.6.2 Anneau 2 : la section efficace de polygonisation

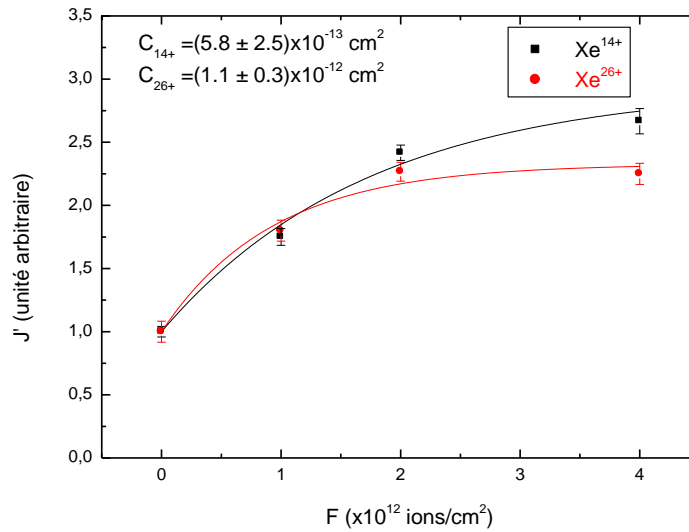


Figure III- 27 : Intensité  $J'$  de l'anneau 2 du en fonction de la fluence  $F$  des projectiles  $Xe^{14+}$  (en noir),  $J'$  en fonction de la fluence des ions  $Xe^{26+}$  (rouge).

Les valeurs sections efficaces de polygonisation de l'anneau 2 avec les projectiles  $Xe^{14+}$  et  $Xe^{26+}$  sont respectivement :

$$\sigma_{p14+} = (5,8 \pm 1,7) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ et } \sigma_{p26+} = (1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$$

### III.7 Résumé et discussions

La section efficace d'endommagement du  $TiO_2$  anatase induit par irradiation aux ions  $Xe$  à ( $E_c = 230 \text{ MeV}$ ) est  $2,9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$  [Ishikawa 2006]. En revanche, la section efficace d'endommagement ( $\sigma_{14+} = (2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ ) du  $TiO_2$  rutile irradié avec l'irradiation à ( $E_c = 200 \text{ keV}$ ). Nous pouvons en conclure que la section efficace d'endommagement augmente avec l'énergie  $E_c$  du projectile. L'endommagement induit par un projectile rapide ( $(dE/dx)_e \gg (dE/dx)_n$ ) est beaucoup plus important que celui induit par un projectile lent ( $(dE/dx)_n \gg (dE/dx)_e$ ).

Le rapport des sections efficaces d'endommagement est  $(\sigma_{27+}/\sigma_{14+}) = 5,6 \pm 2$ . Le rapport de l'énergie totale ( $E_p + E_c$ ) pour les projectiles  $Xe^{27+}$  et  $Xe^{14+}$  est 1,04. Comme l'énergie cinétique était fixe pour les deux projectiles, l'augmentation d'un facteur 5,6 de la section efficace d'endommagement est due à l'effet de l'énergie  $E_p$  du projectile.

Nous avons trouvé que le rapport des sections efficaces d'endommagement est comparable au rapport des énergies potentielles  $(E_{p27+}/E_{p14+}) = 5,6$  pour les projectiles  $\text{Xe}^{14+}$  et  $\text{Xe}^{27+}$ . Le rapport de l'énergie totale de ces deux projectiles  $[(E_c + E_p)_{27+}/(E_c + E_p)_{14+}]$  est égale à 1,04. Avec une augmentation de 4 % de l'énergie totale en changeant l'énergie  $E_p$  d'un facteur de (5,6), la section efficace d'endommagement est augmentée aussi d'un facteur 5,6. Bien que l'énergie potentielle  $E_p$  (~10 keV) soit négligeable devant l'énergie cinétique  $E_c$  (200 keV) des projectiles, l'énergie  $E_p$  joue un rôle effectif sur l'endommagement de la surface du  $\text{TiO}_2$ , ce qui conforme aux les résultats donnés par [Neidhart 1995, Sporn 1997, Facsko 2009 et Aumayr 1999].

Le rapport des sections efficaces d'endommagement  $(\sigma_{26+}/\sigma_{14+})$  du graphite (0001) induit par les ions  $\text{Xe}^{26+}$  et  $\text{Xe}^{14+}$  est  $1,7 \pm 0,2$ , tandis que le rapport de l'énergie totale  $(E_p + E_c)$  des ces deux projectiles est 1,03. Un changement de l'énergie totale de 3% induit une modification de la section efficace d'endommagement de 70 %. L'énergie cinétique étant fixée à 200 keV pour toutes les irradiations et l'énergie potentielle modifiée d'un facteur (4,5), nous pouvons en déduire que les endommagements observés sont induits par l'énergie potentielle. La répulsion coulombienne entre les atomes chargés induit un désordre de la structure cristalline à la surface [Fleischer 1965] et donc à un endommagement.

Comme mentionné ci-dessus, après irradiation aux ions Xe à  $E_c = 200$  keV, la surface du Graphite monocristallin subit une transformation du monocristal vers un état présentant des morceaux cristallins orientés aléatoirement suivant l'axe  $c$  dans l'échelle micrométrique, la polygonisation. Ce processus est illustré par la création d'un anneau sur l'image obtenue avec le LEED suite à l'irradiation. La section efficace de polygonisation est  $(3,2 \pm 1,7) \cdot 10^{-13}$   $\text{cm}^2$  pour l'ion  $\text{Xe}^{14+}$ , soit relativement proche de la valeur de section efficace d'endommagement  $\sigma_{14+}$  (noté ci-dessus). Il existe donc deux façons d'obtenir une amorphisation, la première est l'amorphisation directe et la deuxième est l'amorphisation en passant par la polygonisation, ce dernier est le processus étant le plus probable. La polygonisation se présente comme le processus intermédiaire pendant la transition d'un graphite monocristal au graphite amorphe.

Le LEED ne permettant pas de détecter une structure sur une dimension nanométrique, nous n'avons pas pu révéler la reconstruction  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3} -R30^\circ)$  observée par [Cortager 1992 et Gebeshuber 2003] après irradiation.

En comparant le rapport des sections efficaces dans le graphite  $(\sigma_{26+}/\sigma_{14+} = 1,7 \pm 0,1)$  et dans le  $\text{TiO}_2$   $(\sigma_{27+}/\sigma_{14+} = 5,6 \pm 0,2)$ , nous concluons que l'énergie potentielle est plus efficace



sur la surface du  $\text{TiO}_2$  que sur la surface du graphite. On peut expliquer la faible sensibilité de la surface conductrice graphite(0001) à l'énergie  $E_p$  par la répartition de la charge positive sur toute la surface après ionisation. En revanche, dans le cas d'une surface isolante ( $\text{TiO}_2$ ) l'ionisation s'accumule localement sur la surface, ce qui rend la surface du  $\text{TiO}_2$  plus sensible à l'ionisation que celle de SCG.

Contrairement à ce qui est déclaré par [Li 2000], aucun phénomène de polygonisation du  $\text{TiO}_2$  est apparu sur les images du LEED.

Le  $\text{TiO}_2$  possède une densité atomique ( $3 \cdot 10^{22}$  atomes/ $\text{cm}^3$ ) quatre fois plus petite que celle du graphite ( $10^{23}$  atomes/ $\text{cm}^3$ ). Le graphite étant le plus dense, la probabilité de produire une collision élastique dans le graphite est plus grande que celle dans le  $\text{TiO}_2$ . Ce qui conduit à une section efficace d'endommagement du graphite(0001) ( $\sigma_{14+} = (3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$ ) supérieure à celle du  $\text{TiO}_2(100)$  ( $\sigma_{14+} = (2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ ). Une partie de l'endommagement est créée par des collisions nucléaires entre le projectile et les atomes de la surface.

## Chapitre IV : Etude de l'endommagement du silicium par des ions rapides

L'endommagement des semi-conducteurs induit par irradiation aux ions rapides (où  $(dE/dx)_e \gg (dE/dx)_n$ ), par effet électronique, reste à ce jour toujours incompris. Plusieurs études ont été réalisées sur l'endommagement du Si induit par irradiation aux ions rapides [Mary 1992, Levallois 1992, Canut 1998, Furuno 1996 et Dunlop 1998]. Ces dernières étaient consacrées à l'endommagement dans le volume. Jusqu'à présent, aucune étude n'avait été réalisée sur la modification d'une surface cristalline de Si, du fait de la difficulté de préparation de celle-ci et de l'oxydation de surface après irradiation.

Dans ce chapitre, nous allons étudier la sensibilité d'une surface semi-conductrice de silicium (Si) à l'irradiation par des ions rapides. Cette étude est effectuée dans le cadre d'une collaboration avec l'Université de Duisburg, Essen (Allemagne). Le dispositif expérimental utilisé a été conçu par l'équipe AG Schleberger de Duisburg et monté sur la ligne IRRSUD. C'est donc dans le cadre d'une collaboration de notre équipe avec celle de Duisburg l'expérience a été réalisée. J'ai participé à cette expérience et je me suis occupé entièrement du traitement des données expérimentales.

Nous proposons dans le paragraphe suivant, une méthode de préparation d'une surface cristalline de Si(111)-7x7 par chauffage direct. L'étude de l'endommagement a été réalisée par la microscopie à effet tunnel (en anglais : Scanning Tunneling Microscopy : STM). Afin de résoudre le problème d'oxydation après irradiation, nous avons monté le STM en ligne sous une pression de  $10^{-10}$  mbar, permettant ainsi de vérifier l'état de surface avant et après irradiation.

Dans le chapitre II.3.2, nous avons mentionné l'interprétation donnée par [Rotaru 2004], expliquant que le seuil de perte d'énergie électronique au-delà duquel il y a endommagement d'une surface de Si peut être 16 keV/nm, pendant une irradiation à 5 MeV/u. Afin de réaliser cette étude nous disposons de deux lignes de faisceaux au GANIL : la ligne IRRSUD, délivrant des ions dans une gamme d'énergie  $0,3 \text{ MeV/u} < E_c < 1 \text{ MeV/u}$  et la ligne SME fournissant des ions dans une gamme d'énergie  $3,6 \text{ MeV/u} < E_c < 13 \text{ MeV/u}$ . Le seuil de perte d'énergie électronique pour créer un endommagement diminuant avec la vitesse du projectile [Meftah 1993], nous avons choisi d'utiliser les ions délivrés par la ligne IRRSUD.

Comme le seuil d'endommagement peut être diminué en irradiant la surface à une incidence rasante [Karlusic 2010] et en baissant la vitesse des projectiles [Meftah 993], nous avons monté le dispositif sur la ligne IRRSUD qui délivre des ions entre 0,3 MeV/u et 1 MeV/u. De plus, nous ne pouvons pas pu monté ce dispositif sur la ligne de plus haute énergie à cause des raisons de radioprotection.

L'irradiation a été réalisée par des ions Xe d'énergies 0,6 MeV/u et 0,9 MeV/u, correspondant à une perte d'énergie électronique respectivement de 10 keV/nm et 12 keV/nm [SRIM 2008]. Par ailleurs, en vue de diminuer le seuil de perte d'énergie, nous avons effectué quelques irradiations en incidence rasante avec la surface [Karlusic 2010]. Les défauts créés par la perte d'énergie électronique ont alors la forme d'une chaîne d'îlots alignés selon la direction du faisceau [Akcöltekin 2011], nous pourrions donc déduire de la forme des défauts créés à la surface si ceux-ci sont attribués à la perte d'énergie électronique du projectile ou non.

## **IV.1 Préparation du silicium cristallin en ligne du faisceau**

### **IV.1.1 Dispositif expérimental**

Le dispositif est constitué de quatre chambres (Figure IV- 1) : la chambre de pompage différentiel avec la ligne du faisceau, la chambre d'irradiation, la chambre de préparation et la chambre de caractérisation dotée d'un microscope à effet tunnel (STM).

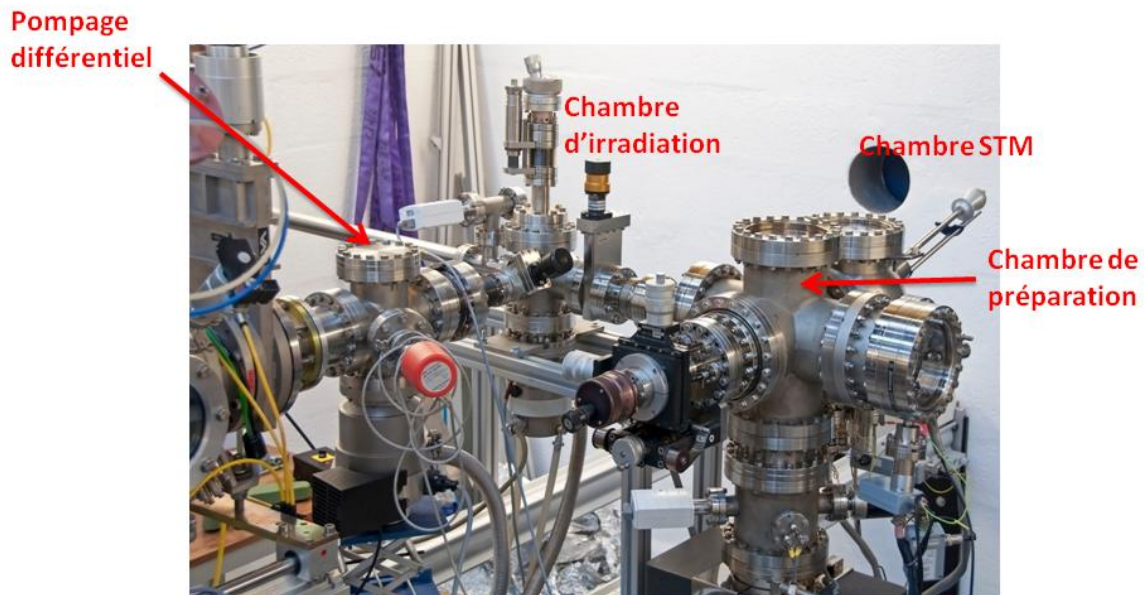
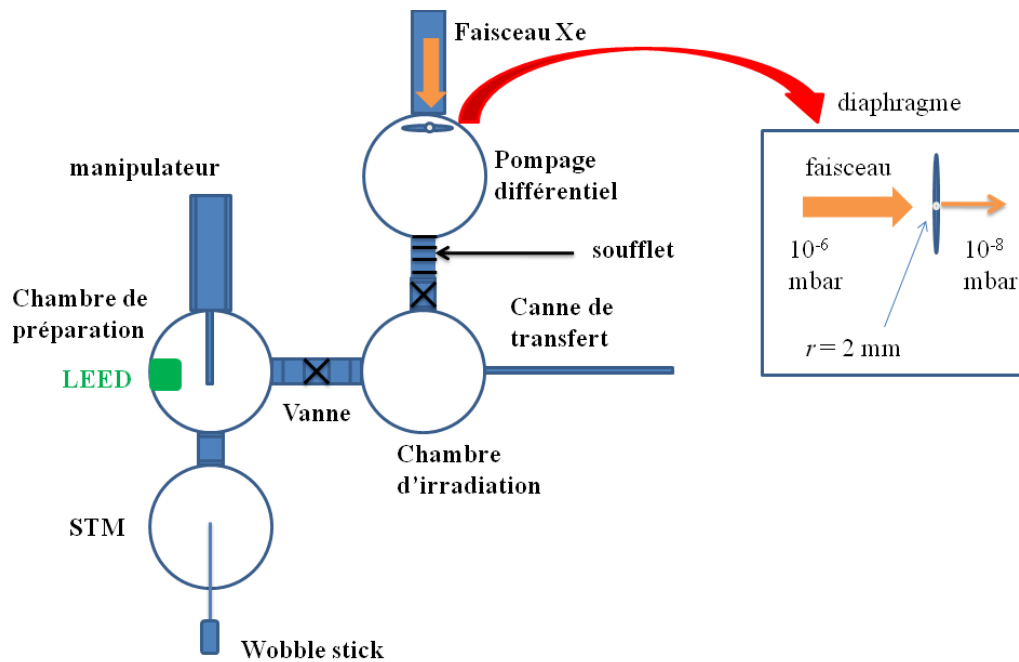


Figure IV- 1 : Dispositif expérimental UHV d'irradiation du silicium Si(111)-7x7.

Afin d'assurer un vide dans la chambre d'irradiation de  $10^{-9}$  mbar alors qu'elle est connectée à la ligne du faisceau, sous une pression de  $10^{-6}$  mbar, nous utilisons une chambre de pompage différentiel. Celle-ci est située entre la chambre d'irradiation et la ligne du faisceau (Figure IV-1), et contient un diaphragme, soit un disque d'aluminium percé d'un petit trou de rayon 2 mm (Figure IV- 1).

L'ensemble chambre de pompage différentiel et chambre d'irradiation est schématisé sur la figure IV-2.

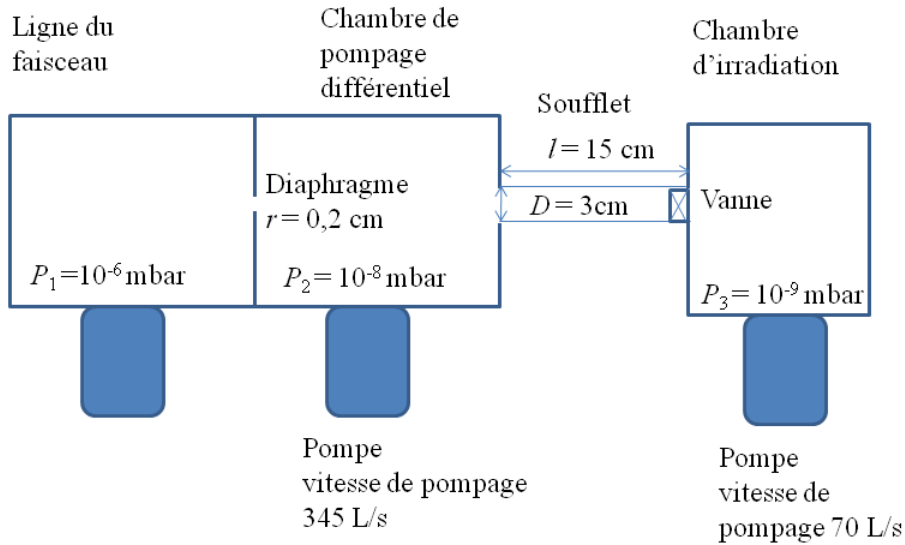


Figure IV- 2 : Géométrie de la chambre d'irradiation et de la chambre de pompage différentiel avec la ligne du faisceau. Les vitesses de pompage des pompes turbo moléculaires dans la chambre de pompage différentiel et dans la chambre d'irradiation sont respectivement de 345 L/s et 70 L/s.

Les pressions étant telles que  $P_1 \leq 0,1 \cdot P_2$ , la conductance  $C_1$  des molécules à travers le trou entre la chambre de pompage différentiel et la ligne du faisceau est  $C_1 = 11,6 \cdot \pi \cdot r^2$ , la conductance est exprimée en Litre/seconde (L/s) et le rayon du diaphragme  $r$  est exprimé en cm [Delafosse 1961],  $C_1 = 1,5$  L/s. Comme  $C_1$  est 200 fois plus petite que la vitesse de pompage dans la chambre de pompage différentiel, les molécules traversant le diaphragme vers la chambre de pompage différentiel sont pompées par la pompe située dans cette chambre.

La conductance  $C_2$  des molécules à travers le soufflet entre la chambre de pompage différentiel et la chambre d'irradiation est  $C_2 = 3 \cdot \pi \cdot D^2 / l$  [Delafosse 1961],  $D$  et  $l$  étant respectivement le diamètre et la longueur du soufflet,  $C_2$  est exprimé en L/s,  $D$  et  $l$  en cm. Pour  $l = 30$  cm et  $D = 3$  cm,  $C_2 = 2,8$  L/s. Cette conductance est 25 fois plus petite que la vitesse de pompage dans la chambre d'irradiation. Les molécules qui traversent le soufflet vers la chambre d'irradiation sont alors pompées par la pompe située dans cette chambre.

Le diaphragme sépare le vide de la ligne ( $10^{-6}$  mbar) de celui de la chambre de pompage différentiel ( $10^{-8}$  mbar), en laissant passer le faisceau dans la chambre de pompage

différentiel, puis vers la chambre d'irradiation. Lors de l'ouverture de la vanne située entre la chambre d'irradiation et la chambre de préparation, la pression dans la chambre d'irradiation est maintenue à  $2 \cdot 10^{-9}$  mbar, de façon à éviter tout risque d'oxydation de l'échantillon.

La chambre d'irradiation contient une canne de transfert, assurant l'introduction de la cible dans la chambre de préparation et un manipulateur permettant le réglage de l'angle d'incidence de la surface de la cible avec le faisceau.

Le dispositif subit plusieurs types de bruits mécaniques et électromagnétiques produits par l'accélérateur d'ions. Les bruits mécaniques sont déclenchés par exemple par la pompe cryogénique montée sur la ligne du faisceau, et les bruits électromagnétiques par le cyclotron de haute fréquence. Les bruits mécaniques peuvent conduire à des vibrations de la pointe du STM, perturbant alors nos mesures. Afin de minimiser ce problème, nous avons monté un soufflet entre la chambre d'irradiation et la chambre de pompage différentiel. Le support du STM est équipé d'un système de freinage par courant de Foucault, assurant la stabilité de la pointe pendant les mesures. Les bruits électromagnétiques entraînent une perturbation électronique pendant la mesure STM. Ces perturbations sont éliminées à l'aide de filtres électroniques situés dans la chaîne de mesure du courant tunnel de STM.

La chambre de préparation contient un manipulateur et un dispositif LEED. Sur le manipulateur, la cible est chauffée par effet Joule, grâce à la circulation d'un courant électrique dans l'échantillon. Après chauffage, la structure de la surface de l'échantillon est caractérisée par le LEED.

La chambre de caractérisation contient un dispositif STM/AFM [Omicron STM/AFM]. La microscopie STM permet de vérifier l'état de la surface avant et après l'irradiation. Le transfert de la cible entre la chambre de préparation et la chambre de caractérisation est assuré par un Wobble stick (Figure IV-1) constitué d'une pince montée sur un bras long, et permet d'enlever la cible du manipulateur puis de la fixer sur le support STM/AFM, ou inversement (Figure IV-1). La pression de base dans la chambre de préparation et dans la chambre de caractérisation est de  $10^{-10}$  mbar. Dans le paragraphe suivant, nous expliquons le principe du fonctionnement de la microscopie STM.

### **IV.1.2 Principe de la STM**

Le principe de microscopie à effet tunnel est basé sur un phénomène quantique, l'effet tunnel. Ce principe permet de déterminer la morphologie et la densité d'états électroniques des surfaces conductrices ou semi-conductrices avec une résolution spatiale pouvant être égale ou

inférieure à la taille des atomes ( $< 1 \text{ \AA}$ ). Le principe de fonctionnement de la microscopie STM est illustré sur la figure IV- 3.

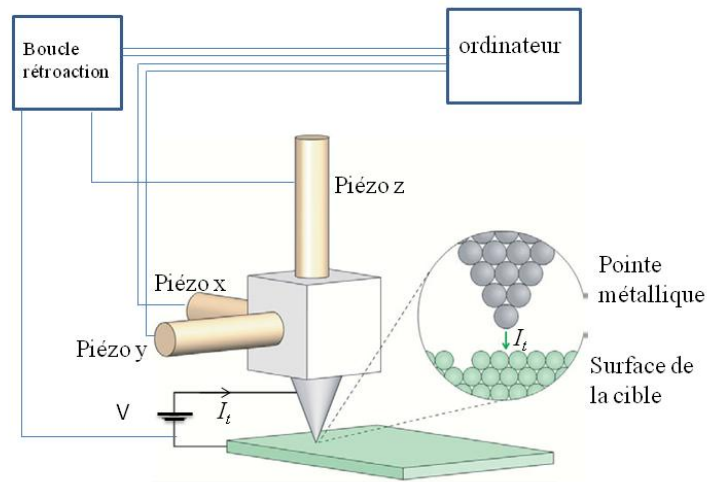


Figure IV- 3 : Schéma de principe d'un microscope à effet tunnel.

La pointe du microscope balaye ligne par ligne la surface pour en reconstituer le relief de densité électronique. Une différence de potentiel  $V$  est appliquée entre la cible et la pointe distantes de  $d$ . Le courant électrique tunnel  $I_t$  passant de la pointe à la cible est fortement lié à la distance  $d$ , il est proportionnel à la densité d'électrons à la surface et décroît exponentiellement avec la distance  $d$ .  $I_t$  est de l'ordre du nA.

$$I_t \propto e^{-kd}$$

Equation IV- 1 : Courant d'effet tunnel  $I_t$ .

Avec  $d$  la distance entre la surface et l'extrémité de la pointe,  $k$  est une constante dépendante de  $V$ , et par conséquent de l'énergie des électrons sortants de la pointe.

La décroissance exponentielle du courant  $I_t$  avec la distance  $d$  résulte de la décroissance exponentielle des fonctions d'ondes des électrons avec la distance de la surface. Le courant tunnel  $I_t$  est défini par un seul atome de la pointe, l'atome le plus proche de la surface, contrairement à la microscopie à force atomique (AFM) où plusieurs atomes de la pointe sont soumis à l'interaction de Van der Waals avec les atomes de la surface. La résolution spatiale obtenue avec un STM est alors bien meilleure que celle obtenue avec un AFM.

Les mesures STM ont été effectuées en conservant le courant  $I_t$  constant lors du balayage par une boucle de rétroaction qui joue en permanence sur la distance  $d$ . L'image est donc défini par  $d$ , qui elle même dépend de la densité électronique à la surface. La présentation de structures sur une image STM n'est alors pas seulement due au changement topographique de la surface, mais peut être aussi due aux variations de la densité électronique de la surface.

La présentation des images STM, ainsi que les mesures de la rugosité des terrasses sont effectuées à l'aide du logiciel WSxM [Horcas 2007].

## **IV.2 Préparation du Si(111)-7x7 par chauffage direct**

Nous nous sommes procurés un substrat de Si chez Siltronix, coupé dans le plan (111) avec une erreur d'angle de coupe (miscut) inférieure à  $0,1^\circ$ . Ce miscut conduit à la formation de terrasse et de marche à la surface du Si(111). Cet échantillon est de type n hautement dopé en phosphore P, avec une résistivité comprise entre  $1 \Omega \cdot \text{cm}$  et  $10 \Omega \cdot \text{cm}$ .

La préparation de la surface du Si(111)-7x7 est réalisée dans la chambre de préparation. Afin de dégazer les couches d'oxyde de la surface nous avons chauffé l'échantillon par effet Joule. Afin de chauffer l'échantillon à  $1200^\circ\text{C}$ , température mesurée par un pyromètre optique, nous avons introduit une puissance électrique de 30 W.

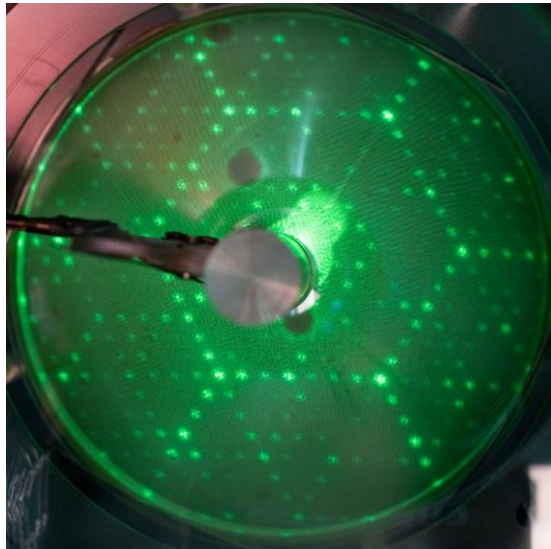
Le dégazage est effectué en trois étapes :

- 1- La cible est chauffée à une température de  $600^\circ\text{C}$ , assurant le nettoyage des contaminations de surface. La pression dans la chambre de préparation monte alors jusqu'à  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar. Afin que la surface ne se réoxyde pas pendant le chauffage, il est nécessaire de laisser l'échantillon en chauffage pendant 12 heures, la pression dans la chambre de préparation doit être inférieure à  $10^{-8}$  mbar.
- 2- Après chauffage à  $T = 600^\circ\text{C}$ , la température est augmentée progressivement jusqu'à  $900^\circ\text{C}$ .
- 3- La cible est ensuite chauffée pendant une durée de 2s à  $T = 1200^\circ\text{C}$ . Ce chauffage, connu sous le nom "flash heating", conduit à dégazer toutes les couches d'oxydes de la surface. La pression pendant le chauffage à  $T = 1200^\circ\text{C}$  est de  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar. A cette température, la surface présente une reconstruction 1x1 [Oura 2003]. Pendant le refroidissement de l'échantillon, environ 10 sec, la reconstruction 1x1 est réversible vers une reconstruction stable 7x7 à  $T \sim 850^\circ\text{C}$ . Après ce palier de 10



secondes à  $T = 850\text{ °C}$ , la température de la cible est baissée lentement jusqu'à la température ambiante du dispositif.

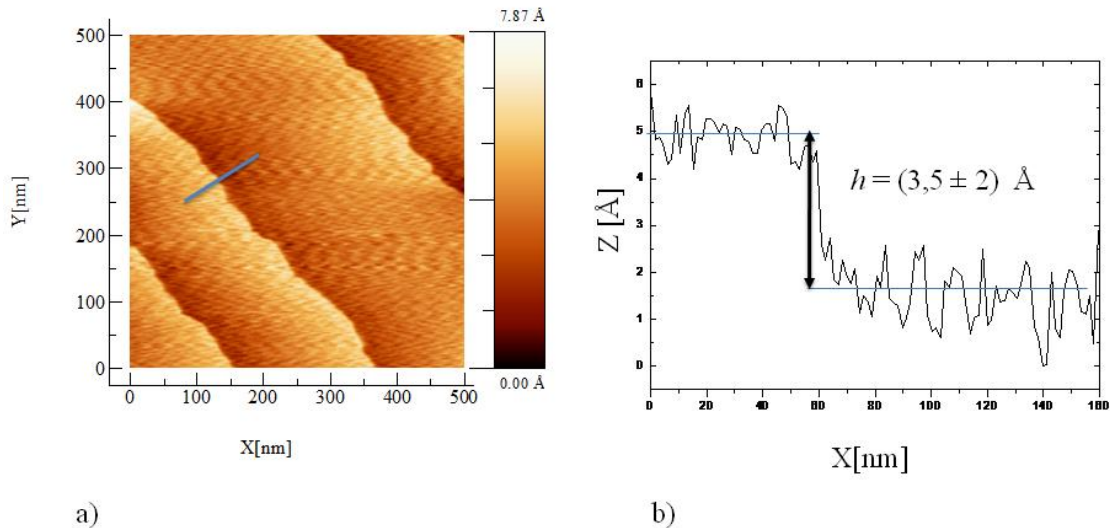
Le contrôle de la reconstruction Si(111)-7x7 est effectué par la visualisation d'images sur le LEED à la chambre de préparation (Figure IV- 4).



**Figure IV- 4 : Image LEED de Si(111)-7x7 préparé par chauffage rapide jusqu'à 1200°C,  $E_e = 60\text{ eV}$ .**

Nous vérifions ainsi que la surface préparée avec le chauffage direct est une surface cristalline non oxydée.

Afin de connaître l'état de la surface, la cible est transférée dans la chambre de caractérisation par STM. La figure IV- 5.a présente une image STM sur une surface Si(111) après le "flash heating" à 1200°C.



**Figure IV- 5 : a) Image STM (500 nm x 500 nm) sur une surface Si(111)-7x7,  $V = 1,9 \text{ V}$  et  $I_t = 0,6 \text{ nA}$ .  
b) Coupe sur une marche de la terrasse du Si(111), la hauteur d'une marche est de  $(3,5 \pm 2) \text{ \AA}$ .**

La figure (IV-5.a) présente différentes terrasses, chaque paire de terrasses est séparée par une marche. Bien qu'il existe des vibrations provenant de l'accélérateur, pouvant être transmises au STM, nous avons pu examiner les terrasses et les marches de la surface. La figure IV.5.b présente une coupe perpendiculaire à la marche. La hauteur d'une marche est de  $(3,5 \pm 2) \text{ \AA}$ . La valeur de  $h$  est très proche de la valeur de la maille du Si, qui est de  $4,5 \text{ \AA}$ . Il s'agit donc vraiment d'une marche monoatomique, la résolution sur la surface est meilleure que  $3,5 \text{ \AA}$ .

La présence de terrasses et de marches est due au miscut  $m$ . Nous avons mesuré la largeur moyenne d'une terrasse  $l'$ , qui est de  $71 \text{ nm}$ , afin de calculer  $m$ , grâce à l'équation suivante :

$$\tan(m) = h/l'$$

**Equation IV- 2 : Equation donnant le miscut  $m$ .**

Avec  $h$  la hauteur d'une marche. Pour  $l' = 71 \text{ nm}$  et  $h = (3,5 \pm 2) \text{ \AA}$ , la valeur du miscut est de  $m = (0,3 \pm 0,2)^\circ$ .

La transmission des bruits électroniques et mécaniques vers notre dispositif STM ne nous a pas permis d'examiner la surface Si(111)-7x7 à l'échelle atomique ( $qq \text{ \AA}$ ).

Une fois la surface Si(111)-7x7 préparée, la cible est transférée vers la chambre d'irradiation. Les irradiations ont été effectuées avec deux types d'incidences, incidence normale et rasante.

### IV.3 Irradiation par des ions Xe à (0,6 MeV/u)

#### IV.3.1 Incidence normale

La surface Si(111)-7x7 est irradiée par des ions Xe d'énergie 0,6 MeV/u, la perte d'énergie électronique dans ce cas est de 10 keV/nm [SRIM 2008]. Après irradiation avec une fluence de  $10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>, l'état de la surface est observé (Figure IV- 6).

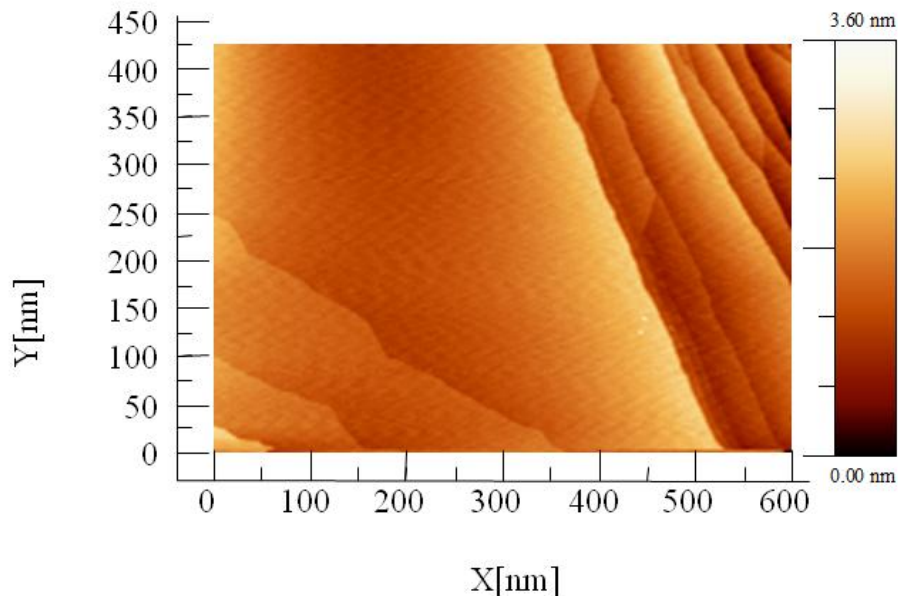


Figure IV- 6 : Image STM (600 nm x 417 nm) après irradiation avec des ions du Xe à une fluence  $10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>, à incidence normale.  $V = 2V$ ,  $I_t = 0,6$  nA.

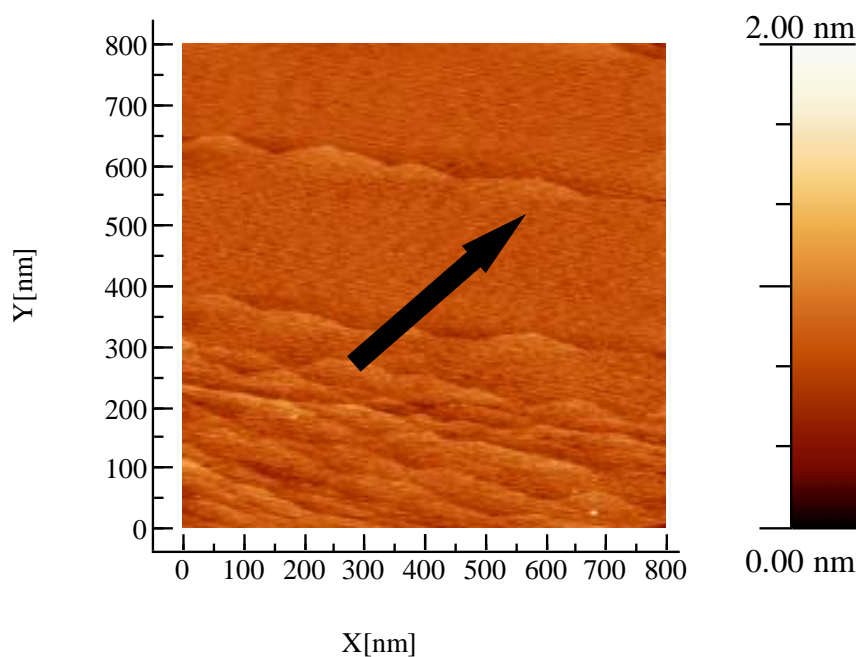
Aucun défaut n'est observable sur la surface (Figure IV- 6). La rugosité des terrasses avant et après irradiation mesurée reste constante et égale à 1,2 Å.

L'énergie déposée par les projectiles à la surface n'a pas été suffisante pour produire un endommagement. Le pouvoir d'arrêt électronique 10 keV/nm est donc en-dessous du seuil d'endommagement.

### IV.3.2 Incidence rasante

Nous avons pris un autre échantillon de Si(111)-7x7 et nous l'avons irradié à une incidence rasante de  $1,5^\circ$ . Cette irradiation nous a permis d'observer des défauts surfaciques induits par effet de perte d'énergie électronique pour un seuil inférieur à celui du volume [Karlusic 2011].

La figure IV- 7 présente une image STM de la surface Si(111)-7x7, irradiée par des ions Xe avec une fluence de  $2 \cdot 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> sous incidence rasante de  $1,5^\circ$ .



**Figure IV- 7 : Image STM (800 nm x 800 nm) sur une surface Si(111)-7x7 irradié par des ions Xe à une incidence rasante de  $1,5^\circ$ , avec une fluence de  $2 \cdot 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>,  $V = 1,9$  V,  $I_t = 0,5$  nA. La flèche noire désigne la direction des ions incidents dans la surface.**

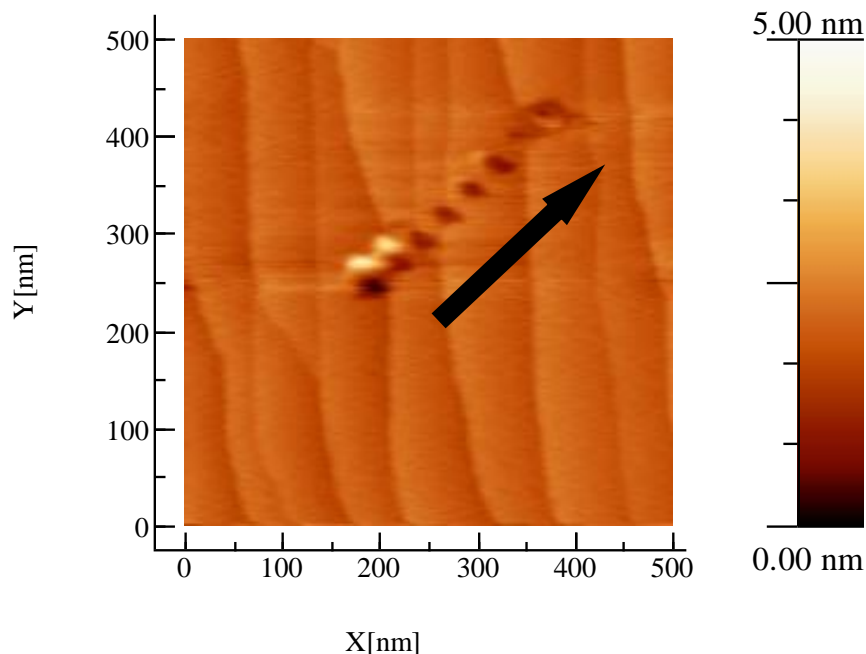
La rugosité de terrasse avant et après l'irradiation reste constante et égale à  $1 \text{ \AA}$ . La rugosité de cet échantillon est légèrement plus petite que celle de l'échantillon utilisé en incidence normale.

La Figure IV- 7 ne présente aucun défaut étendu, après irradiation à une perte d'énergie électronique de  $10 \text{ keV/nm}$ , sous une incidence rasante de  $1,5^\circ$ . Donc, même à incidence rasante, l'énergie des projectiles n'était pas suffisante pour produire des modifications de surface. Il est donc nécessaire d'augmenter la perte d'énergie électronique pour produire des endommagements.

## IV.4 Irradiation par des ions Xe à (0,9 MeV/u)

Afin d'augmenter la perte d'énergie électronique des projectiles, nous avons effectué des irradiations à une énergie plus élevée, de l'ordre de 0,9 MeV/u, la perte d'énergie électronique est alors 12 keV/nm. L'irradiation est effectuée sous incidence rasante de 2 °, afin de baisser le seuil d'endommagement [Karlusic 2010].

Après irradiation, l'image obtenue sous STM (Figure IV- 8) présente une seule ligne sur la surface (Figure IV- 8), celle ci est observée sur une surface totale de 16  $\mu\text{m}^2$ .



**Figure IV- 8 : Image STM (500 nm x 500 nm) sur la surface Si(111)-7x7, après irradiation aux ions du Xe à une fluence de  $2 \cdot 10^9$  ions/cm<sup>2</sup>,  $V = 1.9$  V,  $I_t = 0.5$  nA. La flèche noire désigne la direction des ions incidents sur la surface.**

La direction de cette ligne est parallèle à la direction du faisceau, celle ci a donc été créée par un projectile.

Dans le cas d'une irradiation à une fluence de  $2 \cdot 10^9$  ions/cm<sup>2</sup>, nous avons noté la présence d'une seule ligne après examen d'une surface de 16  $\mu\text{m}^2$ . Le nombre des traces prévu dans cette surface est donc de 320. La probabilité maximale de création d'une ligne par projectile est alors estimée par 0,3 %, celle-ci est très petite par rapport à la probabilité d'endommagement par ion rapide, qui est d'environ 1.

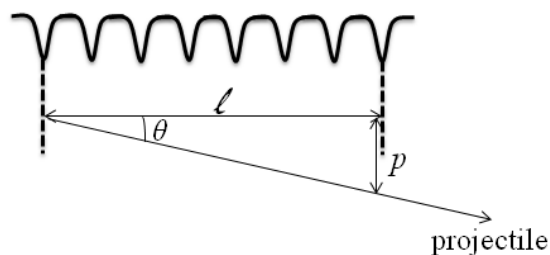
## IV.5 Résumé et discussion

Nous n'avons noté aucune trace d'irradiation par des ions d'énergie 0,6 MeV/u, où la perte d'énergie nucléaire est de  $(dE/dx)_n = 0,1$  keV/nm. En revanche, une trace a été révélée dans le cas d'une irradiation à 0,9 MeV/u, où la perte d'énergie nucléaire est plus basse  $(dE/dx)_n = 8 \cdot 10^{-2}$  keV/nm. Le projectile n'ayant créé aucune modification avec la perte d'énergie nucléaire la plus élevée, la création de la trace ne peut être due à l'effet de collisions nucléaires du projectile avec les atomes de la surface contrairement à ce qui est mentionné par [Mary 1992], la trace est ici créée par le dépôt d'énergie électronique dans la cible.

La ligne observée (Figure IV- 8) présente deux taches blanches et une chaîne des taches noires. Les deux taches blanches ne sont présentées que sur le côté gauche de la chaîne et ne possèdent pas de localisation symétrique par rapport à celle de la chaîne de taches noires. Ces deux taches peuvent être attribuées à un artefact de mesure pendant le balayage de la surface. La longueur de la chaîne des taches noires est de  $(290 \pm 10)$  nm.

La chaîne de taches noires peut être attribuée à des cratères (et/ou) à des régions où la densité électronique est différente de celle de la surface. Nous pouvons expliquer la création de cette chaîne comme suit :

Le projectile pénètre dans la surface, puis se ralentit en excitant les atomes autour de son trajet. La région excitée est définie par la profondeur  $p$ , la profondeur de pénétration du projectile au dessous de laquelle l'excitation se manifeste à la surface. La figure IV- 9 présente la chaîne de taches noires de longueur  $\ell$  et la profondeur  $p$ .



**Figure IV- 9 :** Chaîne de défauts électroniques de longueur  $\ell$ ,  $\theta = (2 \pm 0,5)^\circ$  est l'angle formé par la trajectoire du projectile avec la surface de la cible, et  $p$  est la profondeur d'excitation du Si.

Pour une longueur de chaîne de  $(290 \pm 10)$  nm et un angle  $\theta$  égal à  $(2 \pm 0,5)^\circ$ ,  $p = \ell \cdot \tan(\theta) = (10 \pm 3)$  nm. Cette valeur de  $p$  dépend de chaque matériau et est indépendante de l'énergie du projectile [Akcöltekin 2009a]. Pour les surfaces de graphite et de SrTiO<sub>3</sub> irradiées par des ions rapides, les valeurs de la profondeur  $p$  sont respectivement de 3,7 nm

[Akcöltekin 2009a] et 8 nm [Akcöltekin 2008]. Par conséquent, la longueur de trace donne une valeur raisonnable pour la profondeur maximale. Ceci est ajouté à l'observation de la trace orientée parallèlement à la direction des ions incidents, nous conforte dans l'idée qu'il s'agit réellement d'une trace. Un autre élément permettant de vérifier cette interprétation, est la distance entre deux bosses sur la trace. Nous avons mesuré cette distance à  $(31 \pm 12)$  nm. En utilisant la taille de la maille et l'angle d'incidence, le calcul donne une distance de  $(16 \pm 5)$  nm. Ceci n'est pas compatible avec la distance mesurée. Néanmoins, il est actuellement très difficile de simuler la distance entre les bosses [Osmani 2008], et tout particulièrement l'interprétation des matériaux avec des faibles changements de densité électronique pose problème [Carvalho 2007]. Pour cette raison, la différence entre mesure et théorie n'est pas nécessairement un argument contre notre interprétation de cet endommagement comme trace induite par ion incident.

Il est possible de calculer le seuil de pouvoir d'arrêt électronique pour créer un endommagement dans le Si par le modèle de la pointe thermique [Toulemonde 1992]. Le calcul du seuil est effectué de façon à ce qu'il soit égal à la perte d'énergie électronique nécessaire pour chauffer le Si à la température de fusion ( $1414^\circ\text{C}$ ). La zone de cristal chauffée est définie par un cylindre de rayon 0,1 nm autour de l'axe de trajet du projectile. Le seuil d'endommagement est estimé à partir de ce critère de fusion du matériau par 8 keV/nm [Osmani 2011].

Nous avons utilisé un faisceau d'ions Xe d'énergie 0,6 MeV/u correspondant à une perte d'énergie électronique de 10 keV/nm, plus élevée que le seuil d'endommagement calculé selon le modèle de la pointe thermique. Cette irradiation n'a pas conduit à la création d'endommagement à la surface. Le désaccord entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques peut être expliqué de diverses façons :

- a) Les modifications induites par la fusion de la cible s'annihilent pendant le refroidissement de la région irradiée. Il est probable que la zone fondue par l'irradiation se recristallise par refroidissement de la surface. Cette recristallisation n'a plus lieu dans le cas où la matière est évaporée.
- b) Le calcul du seuil d'endommagement induit par la perte d'énergie électronique dépend de la valeur du couplage électron-phonon. Ce terme n'est pas connu pour le Si. La diminution de la valeur du couplage électron-phonons de  $5 \cdot 10^{18} \text{ Js}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ K}^{-1}$  jusqu'à  $5 \cdot 10^{17} \text{ Js}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ K}^{-1}$  entraîne une augmentation du seuil d'endommagement de 8 keV/nm jusqu'à 21 keV/nm [Osmani 2011].

- c) L'interaction d'un projectile rapide avec les atomes de Si peut produire des électrons balistiques non-thermalisés, très rapides pour chauffer le cristal. La perte d'énergie électronique effective pour chauffer le cristal n'est alors plus  $(dE/dx)_e$ . Il existe un certain pourcentage entre la perte d'énergie effective du réchauffement et la perte d'énergie totale [Medvedev 2010]. Afin d'augmenter la perte d'énergie effective du réchauffement, il est nécessaire d'augmenter  $(dE/dx)_e$ . La perte d'énergie effective du réchauffement est 8 keV/nm pour  $(dE/dx)_e = 12$  keV/nm.

Dans le paragraphe II.3.2.1, nous avons mentionné que le seuil de la perte d'énergie électronique de création d'un endommagement dans le volume de Si était mesuré entre 28 keV/nm et 48 keV/nm [Canut 1998]. Une mesure indirecte a donné une valeur de 16 keV/nm [Rotaru 2004].

Nous avons effectué deux irradiations sous incidence rasante, l'une à une perte d'énergie électronique de 10 keV/nm et l'autre à 12 keV/nm, seule cette dernière a conduit à la création de trace. Nous pouvons en conclure que le seuil d'endommagement surfacique du Si est compris entre 10 keV/nm et 12 keV/nm à une énergie de 0,9 MeV/u, ce seuil est déduit de l'observation d'une seule trace sur une surface de  $16 \mu\text{m}^2$ . Néanmoins, cet événement unique reste insuffisant pour une interprétation statistique fiable.





## Chapitre V : Etude de pulvérisation des ions secondaires induits par des ions rapides

Lorsqu'un ion rapide ( $(dE/dx)_e \gg (dE/dx)_n$ ) pénètre dans le matériau, il dépose son énergie cinétique tout au long de son trajet, en interagissant avec les électrons du réseau atomique. Ce processus d'interaction conduit à la création d'endommagements ainsi qu'à l'éjection des particules neutres et chargées de la surface, phénomène plus connu sous le nom de pulvérisation par perte d'énergie électronique ou pulvérisation électronique.

Dans le chapitre I.2, nous avons montré que les modèles (dynamique moléculaire, pointe thermique et explosion coulombienne) ne sont pas suffisamment complets pour décrire le phénomène de pulvérisation électronique. Par exemple, ils ne peuvent déterminer la profondeur maximale d'éjection des particules secondaires, profondeur à partir de laquelle l'éjection s'arrête. La figure V- 1 présente un schémat de la profondeur maximale d'éjection des particules secondaires.

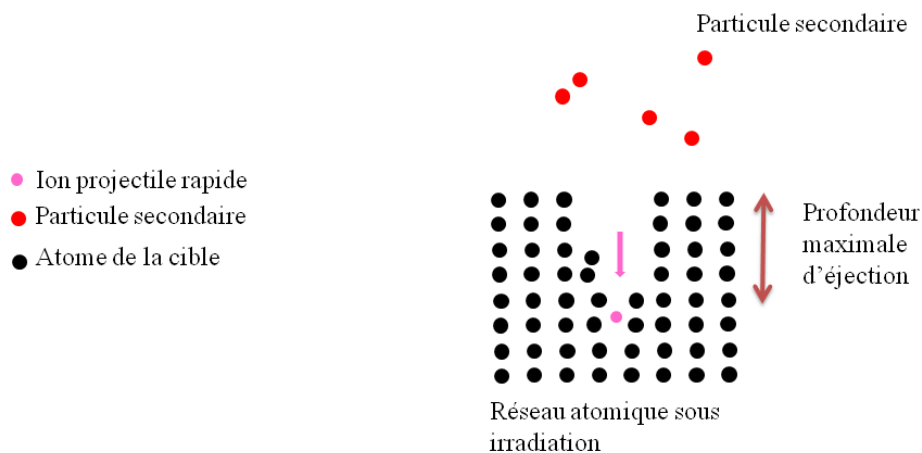
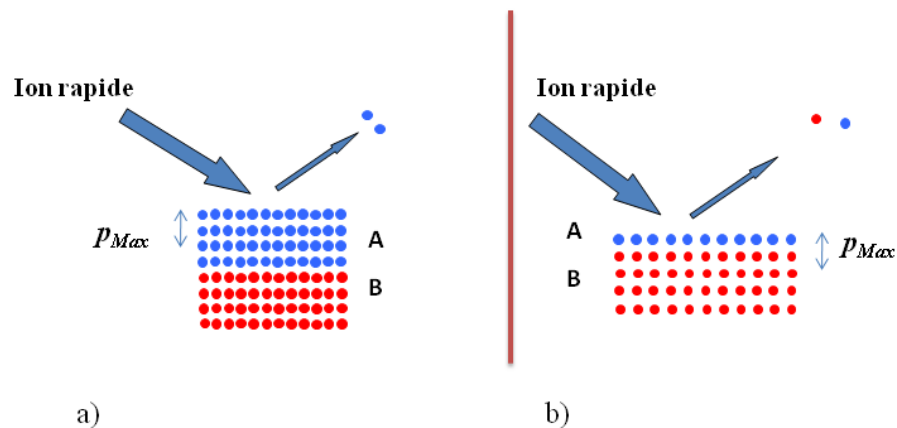


Figure V- 1 : Profondeur maximale d'éjection des ions secondaires.

Afin d'étudier cette profondeur maximale, nous proposons d'irradier des multicouches d'épaisseur variable d'un matériau A, déposées sur un matériau B.

Si l'épaisseur des multicouches A est supérieure à la profondeur maximale d'émission des particules secondaires, les particules seront émises du matériau A (figure V- 2.a). En revanche, si l'épaisseur des multicouches est inférieure à cette profondeur les particules secondaires seront émises du matériau A et du matériau B (figure V- 2.b).



$P_{Max}$  = La profondeur maximale d'éjection

Figure V- 2 : Irradiation des couches épitaxiales d'un matériau A déposé sur un substrat B. a) Quand l'épaisseur des couches A est inférieure à la profondeur maximale d'éjection des particules secondaires, les particules émises proviennent de matériau A. b) Quand l'épaisseur des couches A est supérieure à cette profondeur, les particules émises proviennent des matériaux A et B.

L'épaisseur des couches A à partir de laquelle les particules sont émises du matériau B sera égale à la profondeur maximale d'émission des particules secondaires.

L'identification des particules émises est effectuée par celle des ions secondaires, qui forment 1% des particules émises [Hijazi 2011]. Cette identification est réalisée par la technique de spectrométrie de masse (en anglais : Secondary Ion Mass Spectrometry : SIMS).

L'empilement de deux matériaux A/B a été choisi en respectant les chartes suivantes :

- Du fait de l'insensibilité des métaux aux excitations électroniques par irradiation avec des ions rapides, il faut éviter de choisir des matériaux métalliques. La combinaison des deux matériaux doit être un isolant ou un semi-conducteur.
- Identifiant les ions secondaires suivant leur masse par la technique SIMS, il est nécessaire que les atomes du matériau A et ceux du substrat B aient des masses différentes ( $m_A \neq m_B$ ).
- Afin d'effectuer une étude précise de la profondeur maximale d'éjection, la surface doit être caractérisée par une rugosité faible. La croissance des couches minces du matériau A sur le substrat B doit être lisse et plane.

Suite à une recherche bibliographique, nous avons choisi le fluorure de calcium sur silicium ( $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ ). En effet, le  $\text{CaF}_2$  et le Si sont respectivement des matériaux isolant et

semi-conducteur, les masses des atomes de calcium et de fluor sont différentes de celle de Si. Il est possible de préparer des couches minces de  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  avec une rugosité inférieure à 10 % de l'épaisseur du  $\text{CaF}_2$  déposé [Asano 1982], la technique de préparation de ce type des couches minces est relativement aisée.

Ce chapitre est composé de trois parties. Dans la première partie, nous présentons la technique de préparation des couches minces de  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  d'épaisseurs comprises entre 1,2 nm et 11 nm. Dans la deuxième, nous décrivons le dispositif expérimental utilisant la technique SIMS, et enfin dans la troisième nous discutons les résultats obtenus après irradiation des différentes cibles. Les cibles irradiées de fluorure de calcium sont, soit sous la forme d'un cristal massif, soit sous la forme de couches minces déposées sur du silicium massif.

La préparation des couches minces de  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  a été effectuée en collaboration avec le groupe (AG Schleberger) à l'Université de Duisburg-Essen, Allemagne (paragraphe V.1.1). Dans le cadre de cette collaboration nous avons appris la technique de préparation des couches minces de  $\text{CaF}_2/\text{Si}$ , ce qui a permis de monter un dispositif similaire pour la préparation des couches minces au CIMAP-GANIL. Ce dispositif permettra dans le futur de réaliser des expériences de préparation et d'irradiation des échantillons de  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  in-situ.

Les expériences d'irradiations des échantillons préparés en Allemagne ont été effectuées au CIMAP-GANIL (Caen, France). Afin d'identifier les ions secondaires par la technique SIMS, nous avons monté un spectromètre de temps de vol ainsi que la chaîne d'acquisition des ions secondaires au CIMAP-GANIL (Paragraphe V.2).

## **V.1 Préparation des couches minces de $\text{CaF}_2/\text{Si}$**

Dans un premier paragraphe, nous présentons le dispositif expérimental dédié à la préparation des couches minces de  $\text{CaF}_2/\text{Si}$ , puis nous expliquons la procédure de préparation des couches épitaxiales de  $\text{CaF}_2/\text{Si}$ . Dans les deux derniers paragraphes, nous discutons respectivement de l'évolution de la cristallinité des surfaces avec l'épaisseur de  $\text{CaF}_2$  et de la qualité des surfaces préparées.

### V.1.1 Dispositif expérimental de préparation de couches minces de $\text{CaF}_2/\text{Si}$

Le dispositif expérimental de préparation de surface est dédié au Si et au  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  et est maintenue sous une pression de  $10^{-9}$  mbar. Celui-ci est constitué de deux enceintes principales, avec un sas rapide permettant d'introduire les échantillons à l'intérieur du dispositif (Figure V- 3). Les deux enceintes principales sont la chambre de préparation et la chambre de caractérisation de la surface. La chambre de caractérisation contient un dispositif STM/AFM [Omicron STM/AFM], permettant d'examiner la surface par microscopie à effet tunnel STM ou par microscopie à force atomique AFM (Figure V- 3).

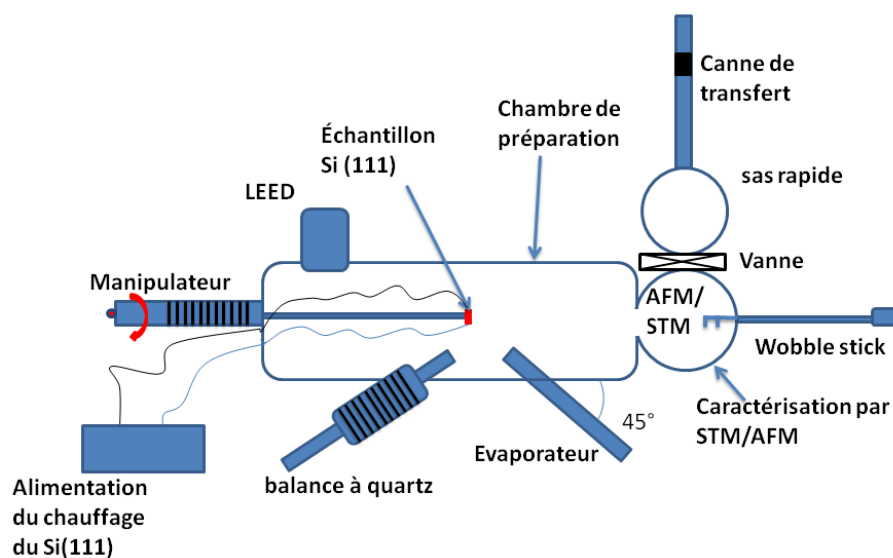


Figure V- 3 : Dispositif expérimental de préparation des couches minces du  $\text{CaF}_2/\text{Si}$ . L'évaporateur est monté à un angle  $45^\circ$  par rapport au plan horizontal, le manipulateur et la balance à quartz sont dans le même plan horizontal de façon qu'il soit au même niveau de l'échantillon.

La chambre de préparation est équipée d'un manipulateur assurant le transfert de l'échantillon entre la chambre de préparation et celle de caractérisation par STM/AFM. Le porte échantillon monté sur le manipulateur est spécifique au chauffage du silicium par un courant direct (voir le paragraphe IV.2), le support de l'échantillon est en molybdène (Figure V- 4).

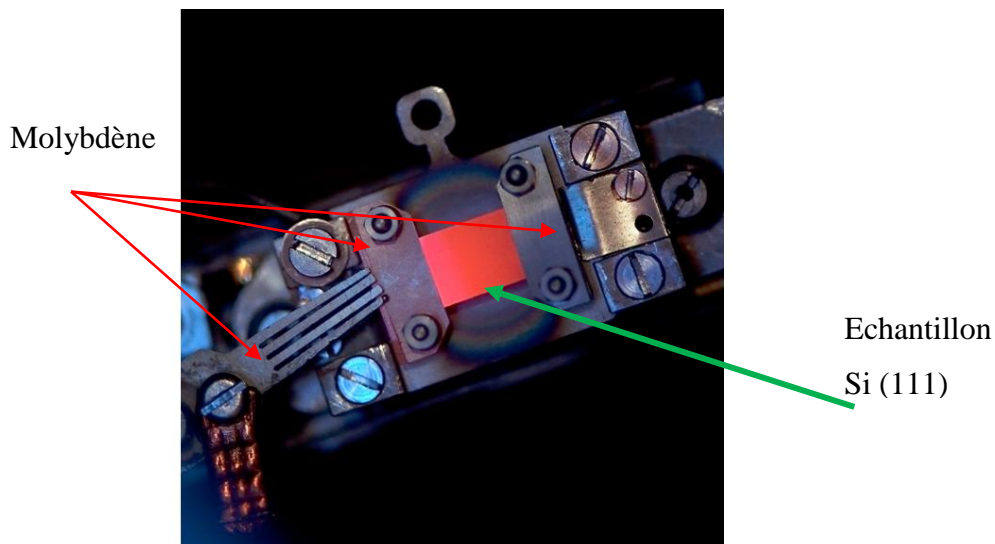


Figure V- 4 : Echantillon du Si(111) en chauffage sur la porte cible fabriqué en Molybdène.

Dans la chambre de préparation, un système de diffraction d'électrons lents avec des galettes à microcanaux MCP-LEED (Paragraphe III.2.1) permet l'observation de la surface Si(111)-7x7 après chauffage (flash heating) et l'étude de la reconstruction surfacique des couches de  $\text{CaF}_2$  déposées. Le dépôt de couches épitaxiales de  $\text{CaF}_2$  commence après la préparation de la reconstruction 7x7 du Si(111).

Afin de contrôler la forme des terrasses et des marches avant et après le dépôt de  $\text{CaF}_2$ , la cible est transférée à la chambre de caractérisation, ce transfert est assuré avec manipulateur et du Wobble stick. Ce dernier constitué d'une pince montée sur un bras long, permettant d'enlever la cible du manipulateur puis de la fixer sur le support STM/AFM, ou inversement.

La chambre de préparation est munie d'un évaporateur à flux d'électrons (en anglais : Electron Beam Evaporator : EBE) assurant le dépôt des couches épitaxiales de  $\text{CaF}_2$ . Il consiste en un creuset contenant des morceaux de  $\text{CaF}_2$ , celui-ci est entouré d'un filament de tungstène. Un courant électrique circule dans le filament, conduisant à l'émission d'électrons chauds par effet thermoïonique. Ces électrons émis sont accélérés vers le creuset par une tension de 1 kV. L'interaction de ces électrons avec le creuset conduit à chauffer ce dernier à une température supérieure à la température d'ébullition de  $\text{CaF}_2$  (2500°C), permettant d'évaporer les molécules de  $\text{CaF}_2$ . Le taux de dépôt des couches épitaxiales de  $\text{CaF}_2$  est normalisé en utilisant une balance à quartz (Figure V- 3).

### V.1.1.1 La balance à quartz (en anglais : Quartz Crystal MicorBalance : QCMB)

La balance à quartz permet de mesurer l'épaisseur d'un matériau déposé sur son électrode, pendant un temps donné. La fréquence  $f$  du résonateur à quartz dépend de la masse entière  $m$  de son électrode. Quand une couche moléculaire d'épaisseur  $\Delta h$  et de masse  $\Delta m$  est déposée sur le résonateur, celle-ci produit une variation de fréquence  $\Delta f$  qui dépend de la masse  $\Delta m$  déposée sur l'électrode.

$$\Delta f = \frac{2f^2}{A\rho c} \Delta m$$

**Equation V- 1 : Variation de la fréquence d'un quartz  $\Delta f$  avec le dépôt.**

Avec  $\rho = 2650 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  la masse volumique du quartz,  $f$  la fréquence de résonance,  $c$  la célérité d'une onde acoustique dans le quartz et  $A$  l'aire du quartz.

Si on connaît l'aire  $A$  du résonateur à quartz et la masse volumique  $\rho'$  du matériau déposé sur l'électrode de la balance, on peut déduire l'épaisseur  $\Delta h$ .

$$\Delta m = \rho' \cdot A \cdot \Delta h$$

**Equation V- 2 : La variation de la masse  $\Delta m$  en fonction de l'épaisseur  $\Delta h$ .**

Pour le  $\text{CaF}_2$  :  $\rho' = 3,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

La combinaison des équations (V- 1 et V- 2) nous donne l'expression de  $\Delta f$  en fonction de  $\Delta h$ .

$$\Delta f = \frac{2f^2\rho'}{\rho c} \Delta h$$

**Equation V- 3 : Variation de la fréquence d'un quartz avec l'épaisseur des couches déposées dessus.**

La mesure de la variation de fréquence  $\Delta f$  permet de mesurer l'épaisseur des couches moléculaires déposées sur l'électrode de quartz.

### V.1.2 Procédure de la préparation de CaF<sub>2</sub>/Si

Le dépôt des couches minces de CaF<sub>2</sub> sur le Si(111) exige un dispositif sous une pression de base de 10<sup>-9</sup> mbar, afin d'assurer la propreté de la surface de Si [Wollschläger 1998, Asano 1982, Sumiya 1996 et Wang 2002].

La procédure expérimentale du dépôt se déroule selon les étapes suivantes [Asano 1982]:

- Préparation d'une surface propre de Si(111)-7x7.
- Contrôle de la reconstruction 7x7 par LEED.
- Réglage du taux de dépôt avec la balance à quartz.
- Dépôt de CaF<sub>2</sub> à une température de 680 °C.

La préparation d'une surface propre de Si(111)-7x7 sans oxydation est expliquée dans le paragraphe (IV.2), le contrôle de la reconstruction 7x7 est assurée par l'observation de l'image (LEED).

La figure V- 5 présente une image par microscopie STM de la surface de Si(111)- 7x7 à l'échelle atomique. La figure V- 5 montre une terrasse plane sur la surface de Si(111).

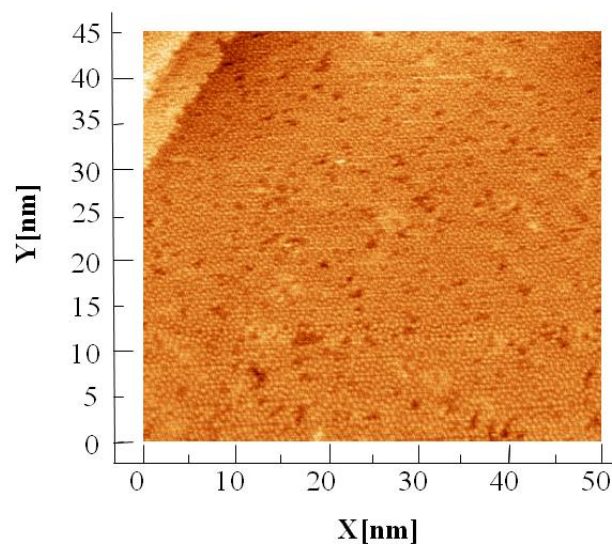
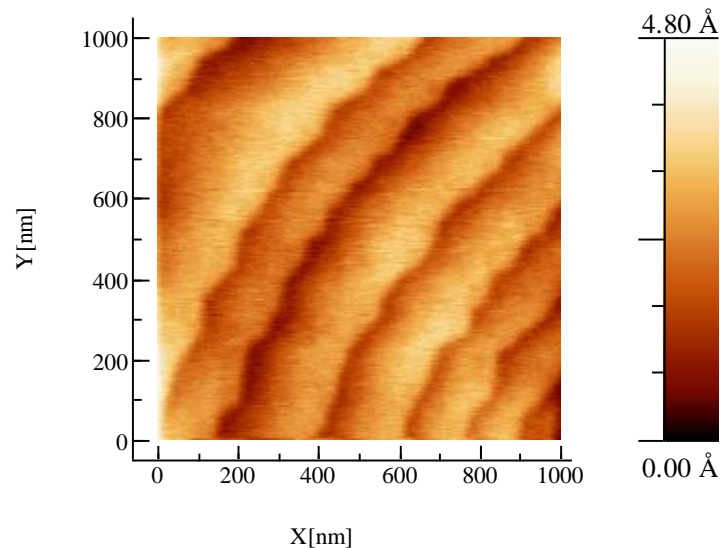


Figure V- 5 : Image STM de la surface Si(111)-7x7, (50nm x 45 nm),  $I_t = 1.293$  nA,  $V = 1$  V.

La figure V- 6 présente une image par microscopie à force atomique AFM d'une surface de Si(111).





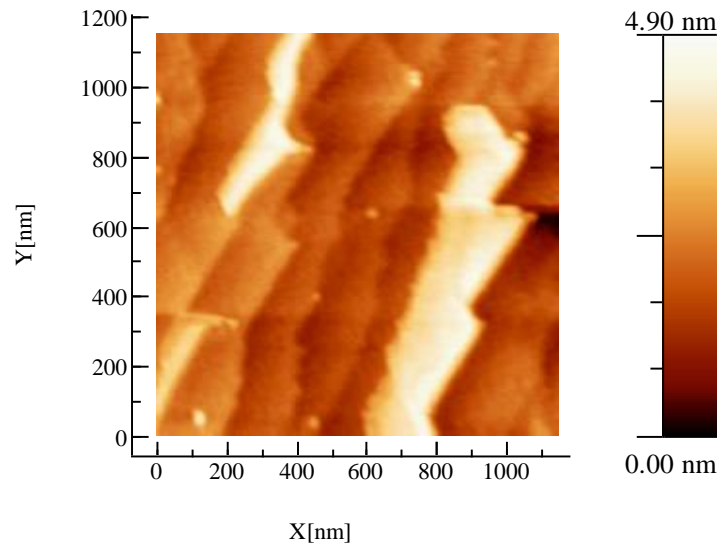
**Figure V- 6 : (1 $\mu\text{m}$  x 1 $\mu\text{m}$ ) image AFM sous vide d'un échantillon de Si(111), après le chauffage jusqu'à 1200 °C.**

Sur la surface ci-dessus, nous observons des terrasses dues au miscut de la maille de Si suivant le plan (111).

### **V.1.2.1 Dépôt du CaF<sub>2</sub>**

Le réglage du taux de dépôt est réalisé grâce à la balance à quartz et en faisant varier le courant de filament de l'évaporateur. La cible est ensuite positionnée à la place de la balance à quartz. Afin d'obtenir des couches lisses, il est nécessaire de chauffer le substrat de Si pendant le dépôt (voir le paragraphe II.4.2), la température du substrat étant contrôlée par un pyromètre optique.

La figure V- 7 montre une image AFM sous vide d'un échantillon de CaF<sub>2</sub>/Si, après dépôt à une température de 730 °C.



**Figure V- 7 : Image AFM après le dépôt de 1,2 nm de  $\text{CaF}_2$  sur le Si(111) à  $T = 730^\circ\text{C}$ . La rugosité est de 1 nm.**

Le  $\text{CaF}_2$  est déposé sous forme d'îlots, la rugosité moyenne sur une terrasse est de 1 nm, elle forme alors 80 % de l'épaisseur de  $\text{CaF}_2$  déposé.

Nous avons réalisé des dépôts à différentes températures : la rugosité la plus basse est obtenue avec le dépôt à une température de  $680^\circ\text{C}$ . Ce résultat est conforme à celui décrit par [Asano 1982].

Nous avons choisi un taux de dépôt relativement bas afin de laisser le temps suffisant aux molécules de migrer en surface, permettant ainsi la formation de couches lisses. Le taux de dépôt utilisé est de 1 nm par heure, le temps nécessaire pour déposer une épaisseur de 11 nm de  $\text{CaF}_2$  est donc de 11 heures.

### **V.1.3 Evolution de la structure cristalline avec l'épaisseur**

Nous présentons ici le changement de reconstruction à la surface en fonction de l'épaisseur des couches de  $\text{CaF}_2$  déposées.

Pour une épaisseur de 1,2 nm de  $\text{CaF}_2$  déposée sur Si, l'image obtenue par le LEED montre une reconstruction  $3\times 3$  (figure V- 8).

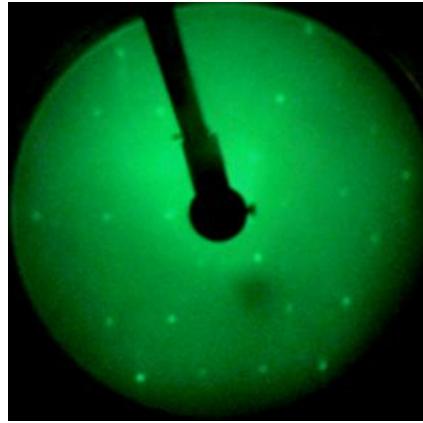


Figure V- 8 : Image LEED sur 1,2 nm du  $\text{CaF}_2$  déposé sur le Si(111),  $E_e = 130$  eV.

Pour des couches plus épaisses, l'observation par LEED révèle une reconstruction  $1 \times 1$  sur la surface de l'échantillon (Figure V- 9).

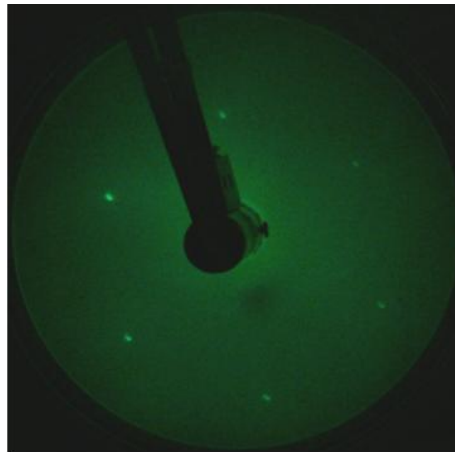


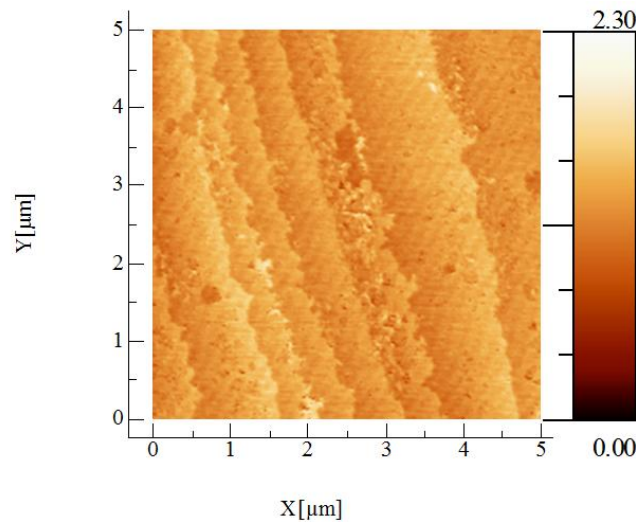
Figure V- 9 : Image LEED sur 11 nm du  $\text{CaF}_2$  déposé sur le Si(111),  $E_e = 80$  eV.

La reconstruction  $1 \times 1$  présentée dans la figure V- 9 est identique à celle de  $\text{CaF}_2(111)$ . Avec le dépôt de  $\text{CaF}_2$  sur le Si(111)- $7 \times 7$ , la reconstruction de la surface passe par la reconstruction intermédiaire  $3 \times 3$ , avant d'avoir la même reconstruction  $1 \times 1$  que la surface  $\text{CaF}_2(111)$ . Les reconstructions surfaciques présentées ci-dessus montrent que le  $\text{CaF}_2$  est déposé sous forme d'un cristal.

#### V.1.4 Qualité des surfaces préparées

La rugosité des échantillons a été mesurée à l'aide de la microscopie AFM, la figure V- 10 présente une image AFM d'un échantillon de  $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ , dont l'épaisseur du  $\text{CaF}_2$  est de 3,5 nm. Sur cette image, on observe des marches de la surface provenant de la surface

du Si. Les terrasses ont des largeurs différentes et la hauteur séparant deux marches successives est de  $(4 \pm 1) \text{ \AA}$ .



**Figure V- 10 : AFM (5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$ ) de la surface de  $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  d'épaisseur 3,5 nm, la rugosité moyenne de cette surface est de 0,1 nm.**

La valeur moyenne de rugosité (RMS : Root Mean Square) est mesurée à l'aide du programme WSxM 5 [Horcas 2007] sur une terrasse. Cet échantillon possède donc une rugosité moyenne de 0,1 nm.

Nous avons préparé des couches minces de  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  de plusieurs épaisseurs comprises entre 1,2 nm et 11 nm. Les épaisseurs des couches minces et leur rugosités sont illustrées dans le tableau suivant.

<b>Echantillon</b>	<b>Epaisseur</b>	<b>Rugosité</b>
$\text{CaF}_2/\text{Si-1}$	1,2 nm	0,2 nm
$\text{CaF}_2/\text{Si-5}$	5 nm	0,3 nm
$\text{CaF}_2/\text{Si-8}$	3,5 nm	0,1 nm
$\text{CaF}_2/\text{Si-11}$	7,5 nm	0,3 nm
$\text{CaF}_2/\text{Si-10}$	11 nm	0,1 nm

**Tableau V- 1 : Les échantillons des couches épitaxiales du  $\text{CaF}_2$  déposées sur le Si d'épaisseurs variantes entre 1,2 nm et 11 nm.**

Dans le cadre de cette étude, nous avons irradié les échantillons ci-dessus préparés ex-situ sur le dispositif AoDo, au CIMAP, les échantillons ont été stockés à l'air pendant 8 mois avant l'irradiation.

## **V.2 Dispositif expérimental pour identifier les ions émis par la technique SIMS**

Dans cette partie, nous abordons la technique expérimentale utilisée pour l'identification des ions secondaires par la technique SIMS. Dans le premier paragraphe, nous présentons le dispositif expérimental AoDo, muni d'un spectromètre de temps de vol des ions secondaires. Dans le deuxième paragraphe, nous exposons la méthode de détection des ions secondaires et son importance sur la visualisation du spectre de temps de vol. Dans le troisième paragraphe, nous présentons la méthode d'étalonnage en vue de l'identification des ions secondaires selon leur masse.

### **V.2.1 Dispositif expérimental "AoDo"**

Le dispositif AoDo est consacré à la mesure du temps de vol des ions éjectés d'une surface irradiée. Ce dispositif est monté sous une pression de base de  $10^{-9}$  mbar, sur la ligne physique atomique du GANIL. Cette ligne est située dans la salle de la sortie moyenne énergie (SME) du GANIL et délivre des ions d'énergie comprise entre 3,6 MeV/u et 13 MeV/u. Ce dispositif a été conçu par notre équipe et monté par Monseieur H. Hijazi et moi-même dans le cadre de nos doctorats.

Ce dispositif est constitué d'un détecteur de projectiles, d'une chambre de préparation, d'une chambre d'irradiation, d'une canne de transfert et d'un système sas rapide (Figure V-11), ce dernier sert à introduire la cible dans la chambre de préparation sans affecter sa pression. La canne de transfert assure le transfert de la cible entre la chambre de préparation et la chambre d'irradiation (Figure V-11).

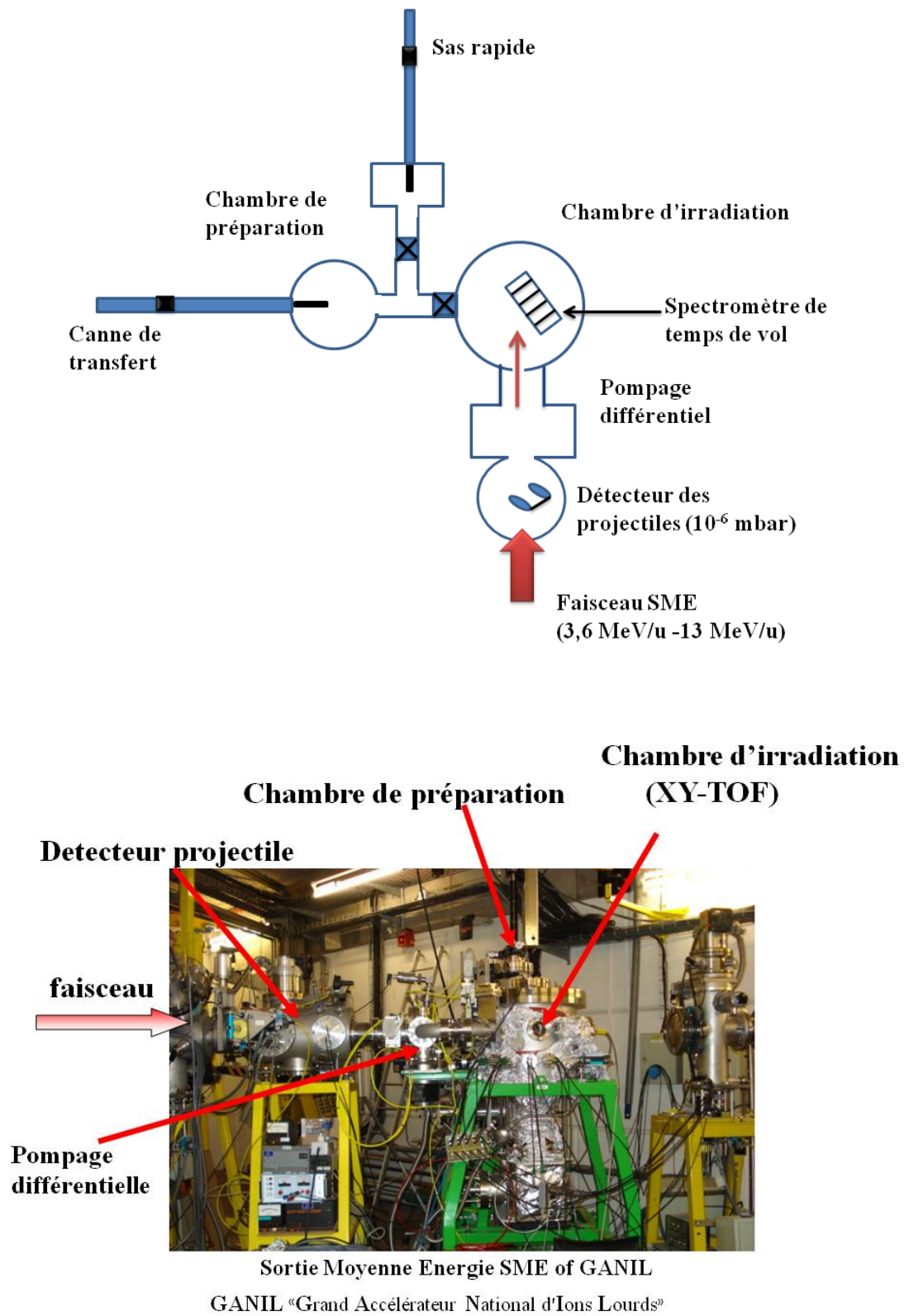


Figure V- 11 : Dispositif expérimental AoDo, monté sur la ligne physique atomique, l'énergie des ions (3,6 MeV/u – 13 MeV/u).

Le dispositif est monté de sorte que les projectiles puissent traverser le détecteur projectile et interagir ultérieurement avec la cible, située dans la chambre d'irradiation (Figure V- 11).

### V.2.1.1 Le détecteur de projectiles

Le détecteur de projectiles est constitué d'une feuille d'aluminium et d'un empilement de deux galettes à microcanaux. Il est maintenu à un angle  $45^\circ$  par rapport à la direction du faisceau, afin que le faisceau puisse traverser la feuille sans toucher les galettes à microcanaux (Figure V- 12).

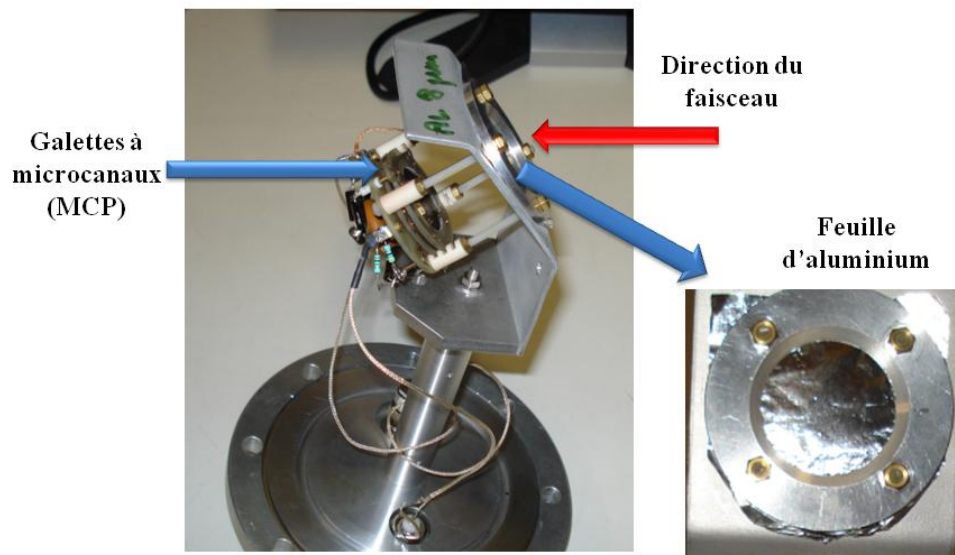


Figure V- 12 : Détecteur de projectiles maintenu à  $45^\circ$  par rapport au faisceau d'ions.

L'efficacité géométrique de ces galettes est de 60%. Quand un ion projectile traverse la feuille d'aluminium, il génère un grand nombre d'électrons secondaires (200 électrons pour des ions  $\text{Cu}^{28+}$ ) [Rothard 2006]. Il existe donc plusieurs électrons émis par un seul projectile, ces électrons sont ensuite attirés vers les galettes à l'aide d'une tension de 2 kV. Au moins un de ces électrons doit être détecté par les galettes en entrant dans l'un de ses trous, ce qui augmente l'efficacité de détection des ions projectiles jusqu'à 100%.

Nous avons utilisé ce détecteur comme un outil de comptage des projectiles, ainsi qu'un générateur d'un signal électronique appelé  $V_{start}$ . Ce signal définit l'instant de détection du projectile  $t_{start}$ , la différence de temps entre  $t_{start}$  et l'instant de détection d'un ion secondaire émis par ce projectile servira à visualiser le temps de vol de l'ion secondaire.



### **V.2.1.2 La chambre de préparation**

Un échantillon de CaF<sub>2</sub>/Si préparé ex-situ (paragraphe V.2) est fixé sur un porte cible chauffant la cible par chauffage direct. Ce chauffage permet de dégazer les contaminations situées à la surface de l'échantillon. Afin d'assurer le chauffage de la cible dans un environnement propre, la pression de base de la chambre de préparation est de 10<sup>-9</sup> mbar. En effet, le temps nécessaire pour déposer une monocouche de gaz résiduel à une pression de 10<sup>-9</sup> mbar est de 4 heures, donc en 4 heures une seule monocouche de gaz résiduel peut être déposée à la surface. Après chauffage, la cible est transférée dans la chambre d'irradiation à l'aide de la canne de transfert, qui sert également à fixer et à libérer le porte cible du spectromètre de temps de vol par rotation.

Dans la chambre de préparation, nous avons monté un évaporateur à flux d'électrons et une balance à quartz, qui pourront être utilisés à l'avenir pour préparer et irradier des couches minces de CaF<sub>2</sub>/Si in-situ.

### **V.2.1.3 La chambre d'irradiation**

La chambre d'irradiation, maintenue à un vide de 10<sup>-9</sup> mbar, est munié d'un spectromètre de temps de vol, permettant la mesure du temps de vol de chaque ion secondaire éjecté de la surface [Akcöltekin 2009b]. Ce spectromètre est caractérisé par un système d'anode mesurant la position des ions secondaires à la fin de leur vol. Cette combinaison anode-(temps de vol) produit une imagerie de chaque ion secondaire, permettant d'étalonner le spectre de temps de vol des ions secondaires en spectre de masse.

#### ***V.2.1.3.1 Spectromètre de temps de vol (technique SIMS)***

La technique SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) est une méthode d'identification des ions secondaires suivant leurs masses, en mesurant leur temps de vol ( $t$ ). Afin de mesurer ce paramètre, nous avons utilisé un spectromètre de temps de vol en deux zones d'accélération (Figure V- 13).

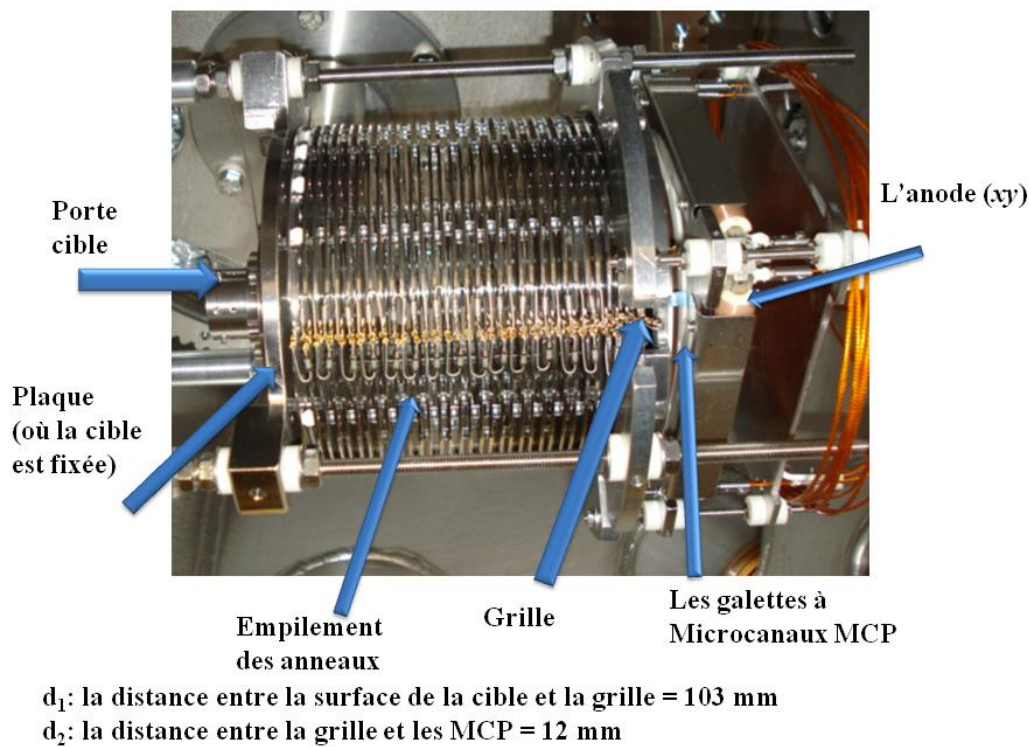
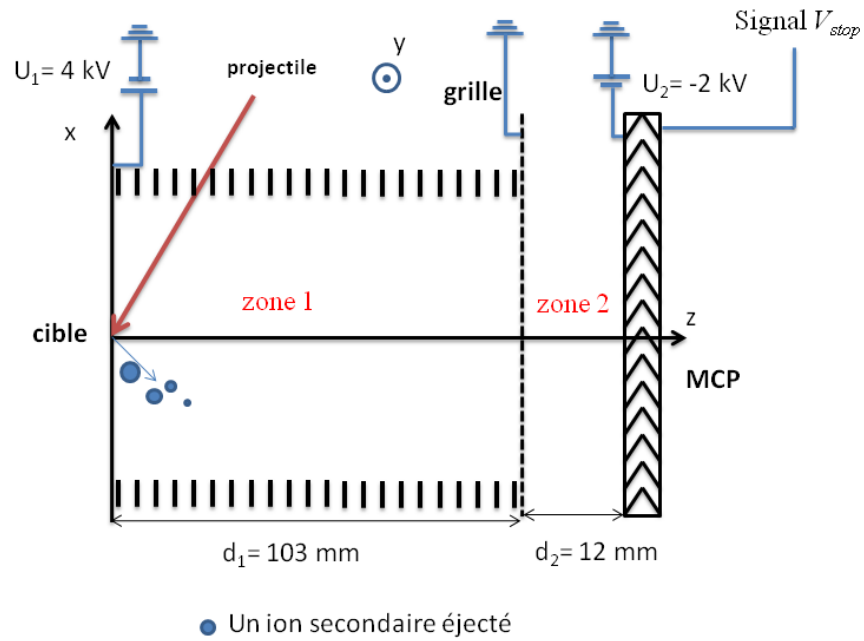


Figure V- 13 : Spectromètre de temps de vol des ions secondaires.

Le spectromètre est formé d'une plaque métallique sur laquelle la cible est fixée, et d'une grille située à une distance  $d_1 = 103$  mm de la plaque. L'accélération des ions

secondaires est effectuée par polarisation de la cible à 4 kV et en reliant la grille à la masse (Figure V- 13).

Une succession d’anneaux équidistants séparés par des résistances de 1 M $\Omega$  sont montés entre la plaque et la grille pour créer des lignes de champ électrique uniformes entre la surface de la cible et la grille. La zone située entre la cible et la grille est la zone d’accélération, appelée zone 1. Une autre zone (zone 2) de post accélération est définie par une distance  $d_2 = 12$  mm, qui sépare la grille de l’empilement de deux galettes à microcanaux (Figure V- 13). Ces galettes génèrent un signal  $V_{stop}$  lors de la détection d’un ion secondaire. Le signal  $V_{stop}$  et le signal  $V_{start}$  serviront à visualiser le temps de vol des ions secondaires.

### a) Galettes à microcanaux

Dans la zone 2, les ions secondaires sont accélérés par un autre champ électrique vers les galettes à microcanaux MCP, en polarisant négativement la face avant des galettes à -2 kV (Figure V-14).

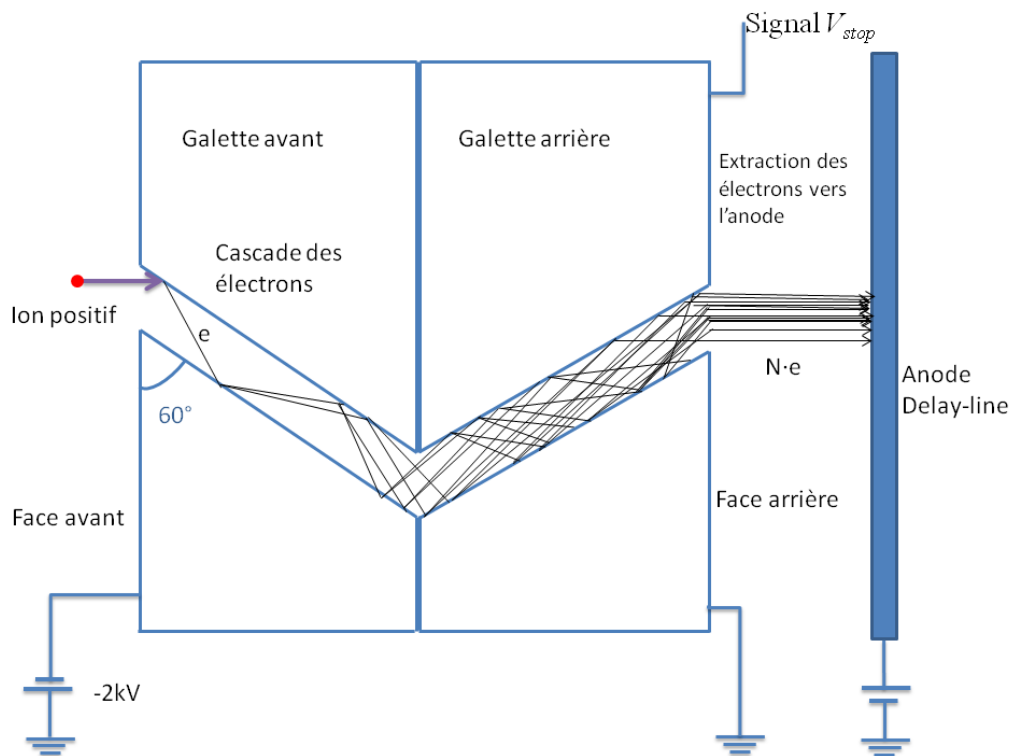


Figure V- 14 : Cascades électroniques dans un canal des galettes à microcanaux (MCP), montées comme un montage chevron. La face avant des galettes est polarisée à -2 kV. Un signal  $V_{stop}$  est récupéré de la face arrière par la détection d’un ion secondaire.

La face arrière des galettes permet de donner un signal électrique à partir de l'impact d'un ion secondaire avec la face avant, ce signal est nommé  $V_{stop}$ . L'instant de détection de ce signal  $t_{stop}$  servira à la visualisation du temps de vol  $t$  des ions secondaires.

Lorsqu'un ion secondaire arrive sur la face avant des galettes, il génère un électron s'il entre dans un canal (Figure V- 14), l'électron est alors accéléré vers la face arrière en polarisant la face avant à -2 kV et en reliant la face arrière à la masse. Il subit une collision avec les parois du canal, conduisant à la création d'autres électrons par cascades électroniques (Figure V- 14). Grâce aux collisions multiples avec les parois du canal, le nombre d'électrons augmente après chaque collision (Figure V- 14). Afin d'augmenter le nombre de cascades, les canaux sont étendus suivant un angle de  $60^\circ$  par rapport à la surface de la galette.

L'empilement de deux galettes sous forme d'un montage chevron permet d'augmenter la probabilité de collision des ions avec les parois de canal. Le nombre de cascades électronique dans le canal augmente en utilisant un empilement de deux galettes, ce qui augmente le nombre d'électrons sortant de la face arrière des galettes. Pour un ion arrivant sur la face avant des galettes, le nombre d'électrons générés par la face arrière est de l'ordre de  $10^6$  électrons, ces derniers serviront à localiser l'ion secondaire sur la surface des galettes. De plus, ce type de montage des galettes (montage chevron) minimise l'effet de réaction positive des ions ionisé par les électrons à la sortie des galettes. En effet, les atomes ionisés à la sortie des électrons ne peuvent plus se déplacer vers la galette avant à cause de la géométrie de montage chevron.

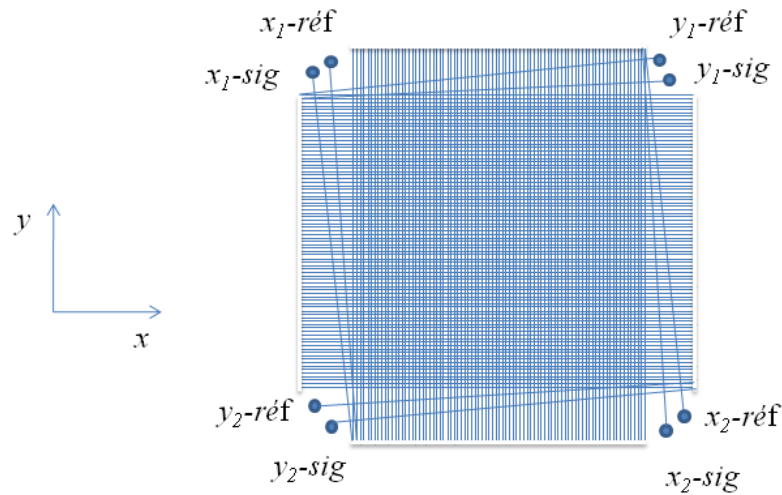
L'efficacité géométrique de la galette est le rapport entre l'aire des canaux existant dans la galette et la surface totale de celle-ci, elle est égale à 60 %. L'efficacité de détection de la galette dépend aussi de la masse  $m$  et de l'énergie cinétique d'un ion secondaire [Krems 2006]. Pour des ions relativement lourds tel que le calcium  $^{40}\text{Ca}$  à une énergie de 4 keV, l'efficacité de détection du  $\text{Ca}^+$  est de 60% [Krems 2005]. L'efficacité de détection globale est l'efficacité géométrique multipliée par l'efficacité de détection d'un ion de masse  $m$  et d'énergie  $E_c$ . Pour un ion  $\text{Ca}^+$  d'énergie 4 keV, l'efficacité de détection globale est de 36%.

### ***b) Anode et localisation des ions secondaires***

La localisation des ions secondaires se fait à l'aide d'une anode montée au-dessus des galettes, dans un plan ( $xy$ ) parallèle à la surface de la cible. Cette localisation est réalisée par guidage des électrons émis de la galette arrière vers l'anode.

L'anode est formée de deux bobinages de deux fils de cuivre en parallèle sur un support métallique, les deux fils ayant la même longueur. Le premier bobinage est orienté suivant

l'axe  $x$  et le deuxième suivant l'axe  $y$ . Les deux fils bobinés parallèlement suivant la direction  $x$  sont nommés par  $x$ -réf,  $x$ -sig, et les deux autres bobinés suivant l'axe  $y$  sont nommés par  $y$ -réf,  $y$ -sig (Figure V-15). L'anode contient 4 fils qui sont :  $x$ -réf,  $x$ -sig,  $y$ -réf et  $y$ -sig (Figure V-15). Les électrons sortant des galettes arrières sont attirés vers l'anode en polarisant positivement les fils  $sig$  et  $réf$  de l'anode.



**Figure V- 15 : Anode pour la localisation des ions secondaires, deux fils sont bobinés en parallèle suivant la direction  $x$  et deux autres bobinés en parallèle suivant la direction  $y$ .**

Les électrons passent dans les 4 fils d'anode, puis se propagent vers chaque extrémité en générant un signal électronique. Chaque fil possédant deux extrémités, il existe 8 extrémités, nous obtenons alors 8 signaux de ces 8 extrémités :  $V_{x1-réf}$ ,  $V_{x1-sig}$ ,  $V_{x2-réf}$ ,  $V_{x2-sig}$ ,  $V_{y1-réf}$ ,  $V_{y1-sig}$ ,  $V_{y2-réf}$ ,  $V_{y2-sig}$ . (les indices 1 et 2 expriment les deux extrémités d'un même fil). Chacun de ces signaux possède un bruit de fond empêchant le traitement par des modules électroniques afin de localiser l'ion secondaire. Le bobinage avec un double fil permet d'éliminer les bruits de fond dans les signaux électroniques. En effet, l'élimination du bruit de fond s'effectue par la différenciation des signaux  $réf$  et  $sig$ , réalisée à l'aide d'amplificateurs différentiels. Nous obtenons alors les 4 signaux différenciés suivants :

$$V_{x1} = V_{x1\_Sig} - V_{x1\_Réf}; V_{x2} = V_{x2\_Sig} - V_{x2\_Réf}$$

$$V_{y1} = V_{y1\_Sig} - V_{y1\_Réf}; V_{y2} = V_{y2\_Sig} - V_{y2\_Réf}$$

**Equation V- 4 : Signaux d'anodes différenciés.**

Afin d'éviter l'annulation du signal différencié, les fils *réf* et *sig* sont polarisés respectivement aux tensions positives de 350 V et 400 V. Les paramètres  $t_{x1}$ ,  $t_{x2}$ ,  $t_{y1}$  et  $t_{y2}$  sont les temps de propagation des électrons vers chaque extrémité de l'anode. Ils correspondent respectivement au temps entre un signal  $V_{stop}$  généré par les galettes du spectromètre des ions secondaires et les signaux  $V_{x1}$ ,  $V_{x2}$ ,  $V_{y1}$  et  $V_{y2}$ .

$t_{x1}$ ,  $t_{x2}$ ,  $t_{y1}$  et  $t_{y2}$  sont donnés par l'équation V- 5.

$$t_{x1} = t_{Vx1} - t_{stop}$$

$$t_{x2} = t_{Vx2} - t_{stop}$$

$$t_{y1} = t_{Vy1} - t_{stop}$$

$$t_{y2} = t_{Vy2} - t_{stop}$$

**Equation V- 5 : Temps de propagation des électrons vers chaque extrémité de l'anode.**

Où  $t_{stop}$  est l'instant défini par un  $V_{stop}$ . La position des ions sur l'anode est définie à partir des grandeurs  $t_{x1}$ ,  $t_{x2}$ ,  $t_{y1}$  et  $t_{y2}$  de la façon suivante :

$$t_x = t_{x1} - t_{x2} ; t_y = t_{y1} - t_{y2}$$

**Equation V- 6 : Positions  $t_x$  et  $t_y$  mesurées en temps.**

Les grandeurs  $t_x$  et  $t_y$  correspondent respectivement aux positions des ions secondaires sur l'axe  $x$  et l'axe  $y$  de l'anode, et ils sont mesurés en unité de temps.

## V.2.2 Méthode de détection des ions secondaires

Les 8 signaux sortant de l'anode sont ainsi différenciés pour donner 4 signaux  $V_{x1}$ ,  $V_{x2}$ ,  $V_{y1}$ ,  $V_{y2}$ . Le détecteur de projectiles donne un signal  $V_{start}$  lors de la détection d'un projectile, l'instant de détection d'un signal est  $t_{start}$ . De même, les galettes du spectromètre donnent un signal  $V_{stop}$  lors de la détection d'un ion secondaire, qui est défini par l'instant  $t_{stop}$ . Le temps écoulé entre ces deux signaux sert à visualiser le temps de vol de l'ion secondaire.

Au total, on obtient 6 signaux :  $V_{x1}$ ,  $V_{x2}$ ,  $V_{y1}$ ,  $V_{y2}$ ,  $V_{start}$  et  $V_{stop}$ . Les signaux étant souvent atténués lors de leurs propagations dans les câbles, ils sont amplifiés à l'aide d'amplificateurs rapides (Figure V- 16).

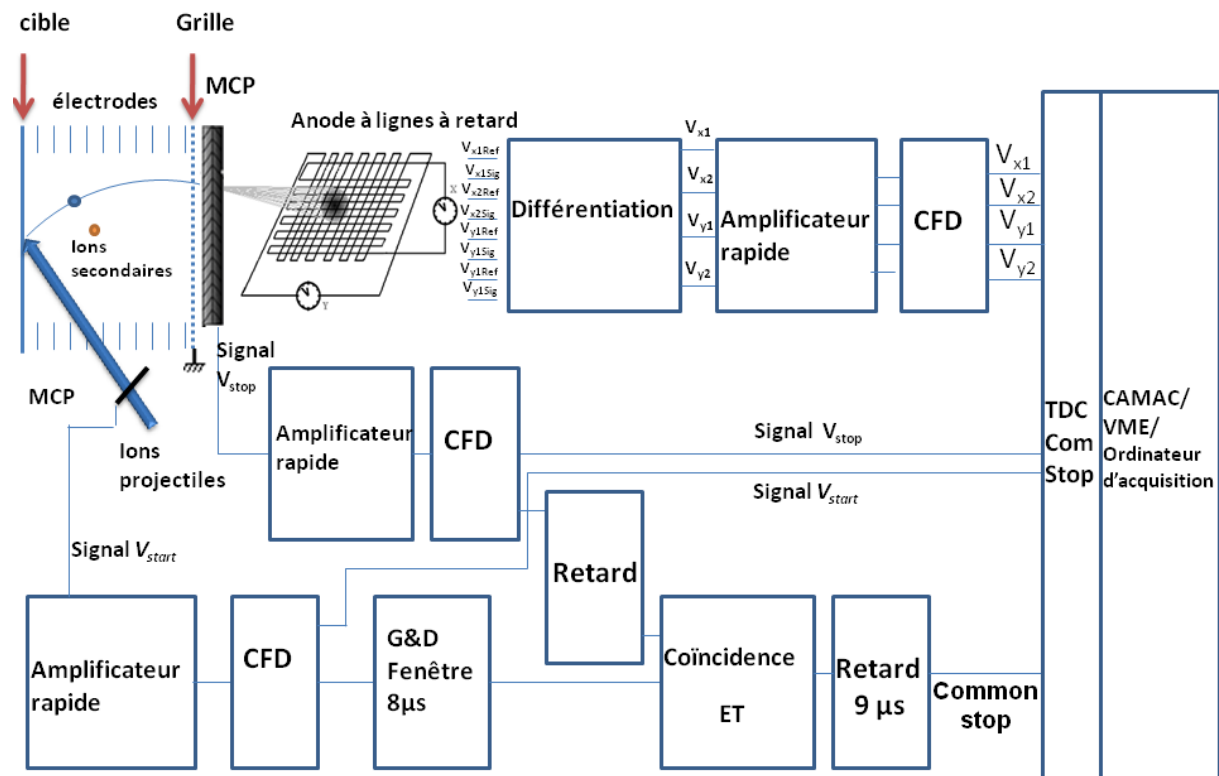


Figure V- 16 : Chaîne d'acquisition pour mesurer le temps de vol  $t$  et localiser chaque ion secondaire. Ampli désigne un amplificateur rapide des signaux, CFD un discriminateur à fraction constante. Les données traitées par le TDC sont envoyées à l'ordinateur d'acquisition en passant par les modules CAMAC et VME.

Afin d'effectuer des mesures précises de temps (indépendantes des temps de montée de ces signaux d'amplitudes variables), les signaux sont discriminés et mis en forme par des discriminateurs à fraction constante (en anglais : Constant Fraction Discriminator : CFD). La discrimination se fait par réglage d'un seuil dépendant de la forme du signal, elle permet d'éliminer le bruit de fond ou d'éventuels rebonds du signal dus aux problèmes d'adaptation d'impédance des connexions. L'erreur systématique du CFD sur la précision de temps est de 1 ns.

Afin de mesurer le temps de chaque signal, tous les signaux ( $V_{x1}$ ,  $V_{x2}$ ,  $V_{y1}$ ,  $V_{y2}$ ,  $V_{start}$  et  $V_{stop}$ ) sortant du CFD sont envoyés sur le TDC (en anglais : Time to Digital Converter : TDC) (Figure V- 16). Le TDC fonctionne en mode common stop et code le temps de tous les signaux qui précèdent le signal connecté sur sa voie common stop. Le codage du temps des signaux se fait sur une échelle de 16  $\mu$ s, qui est distribuée sur une échelle de temps de 32000 canaux, c.à.d. 1 canal = 0,5 ns.

Afin d'enregistrer les données traitées par le TDC, celles-ci sont envoyées à l'ordinateur d'acquisition, en passant par les modules CAMAC/VME (Computer Automated Measurement And Control : CAMAC)/ (Versa Module Eurocard : VME). Le stockage des données se fait sous forme d'événements, chaque événement correspond à un ion secondaire émis par un projectile bien défini et doit être défini par  $tx_1$ ,  $tx_2$ ,  $ty_1$ ,  $ty_2$ ,  $t_{start}$  et  $t_{stop}$ .

Le temps de vol d'un ion secondaire est visualisé en mesurant le temps entre un signal  $V_{start}$  déclenché par le détecteur projectile et un signal  $V_{stop}$  fourni par les galettes dans le spectromètre, sachant que le signal  $V_{stop}$  est associé à un projectile bien défini. Donc il faut déterminer quel ion secondaire est associé à un projectile donné. Nous présentons dans la figure V- 17 une méthode de sélection d'un ion secondaire correspondant à un seul projectile, ce que l'on appelle "sélection des événements".

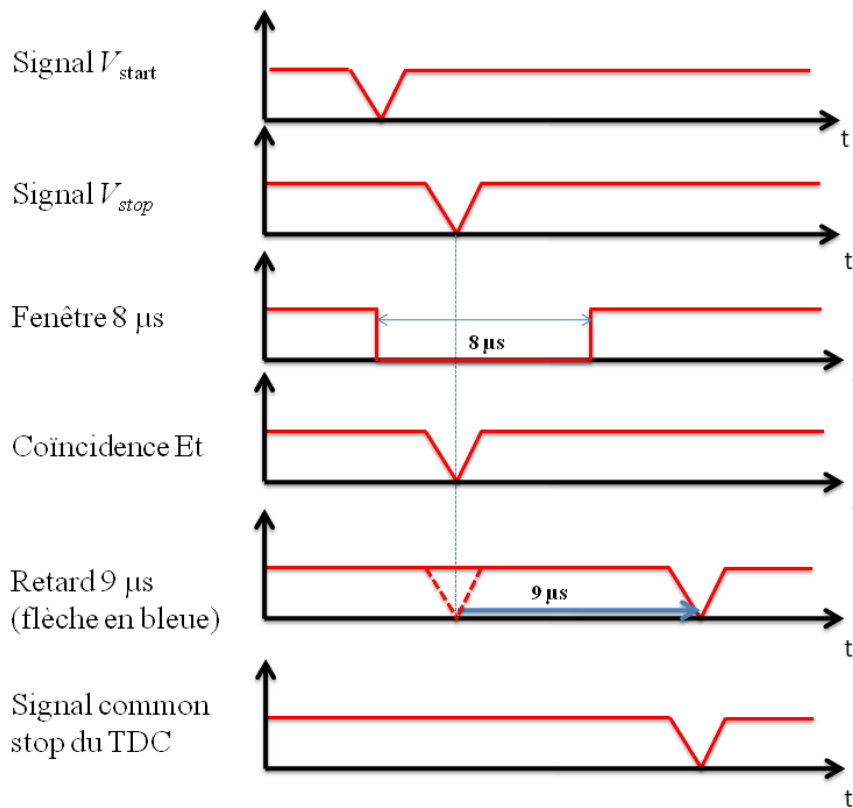
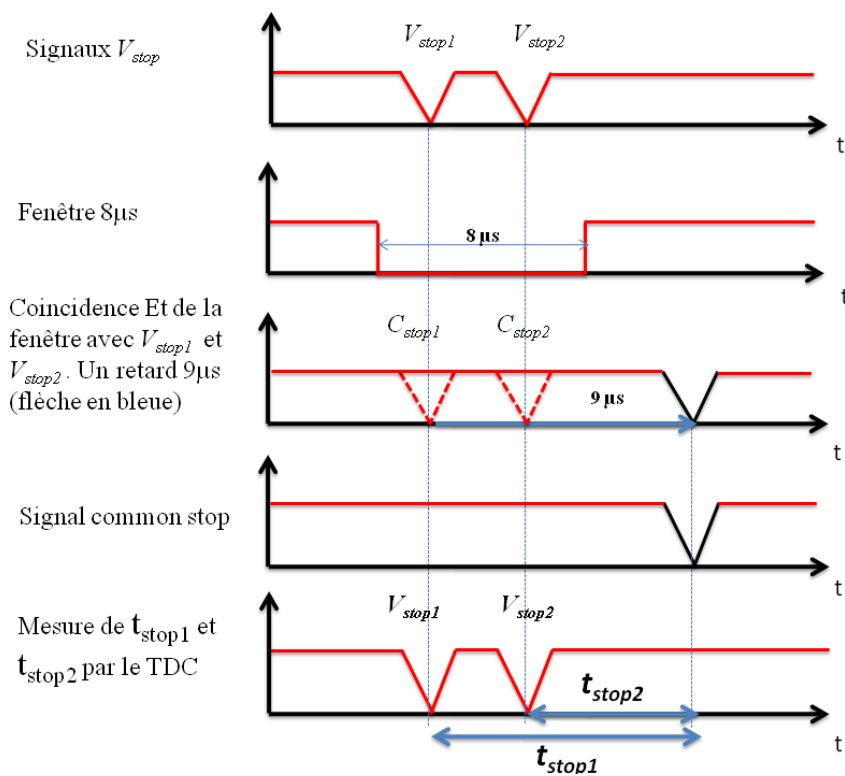


Figure V- 17 : Coïncidence "Et" d'un signal stop et la fenêtre 8 µs. Le signal coïncidence est ensuite retardé de 9 µs, pour former un signal common stop du TDC.

La sélection des ions secondaires déclenchés par le même projectile se fait par des opérations effectuées sur les signaux à l'aide des modules électroniques. La méthode de sélection est construite de sorte qu'à partir d'un signal  $V_{start}$  de projectile, on ouvre une fenêtre de temps 8 µs (Figure V- 17).



Une coïncidence "Et" d'un signal  $V_{stop}$  se fait avec la fenêtre de  $8 \mu\text{s}$ , le signal de coïncidence subit un retard de  $9 \mu\text{s}$  afin de former un signal référence à l'extérieur de la fenêtre  $8 \mu\text{s}$ . Ce signal est appelé signal "common stop". La figure V- 17 présente la coïncidence entre la fenêtre de  $8 \mu\text{s}$  et un signal  $V_{stop}$ , puis celle-ci est ensuite retardée d'un temps de  $9 \mu\text{s}$ . Le temps de tous les signaux ( $t_{x1}$ ,  $t_{x2}$ ,  $t_{y1}$ ,  $t_{y2}$ ,  $t_{start}$  et  $t_{stop}$ ) est mesuré par rapport au signal common stop dans un module électronique TDC, celui-ci code jusqu'à 16 événements par voie, dans une échelle de temps de  $16 \mu\text{s}$ . Il est donc possible de visualiser jusqu'à 16 ions secondaires (stop1, stop2, ..., stop16) éjectés par le même projectile. Dans le cas où plusieurs ions secondaires sont émis par un seul projectile, plusieurs signaux  $V_{stop}$  peuvent se trouver dans la même fenêtre  $8 \mu\text{s}$ . La coïncidence se fait alors par rapport au premier signal  $V_{stop}$ . La figure V- 18 présente la coïncidence des signaux  $V_{stop1}$  et  $V_{stop2}$  avec la fenêtre, ainsi que la mesure du temps des ces deux signaux.



**Figure V- 18 : Coïncidence "Et" entre les deux signaux stop et la fenêtre  $8 \mu\text{s}$  donne deux signaux. Seul le premier signal  $V_{stop1}$  coïncidence est retardé de  $9 \mu\text{s}$ . Le TDC en mode common stop prend le premier signal  $C_{stop1}$  retardé comme un signal de common stop.  $t_{stop1}$  et  $t_{stop2}$  sont mesurés par rapport au signal common stop.**

La coïncidence entre les signaux  $V_{stop1}$  et  $V_{stop2}$  avec la fenêtre nous donne deux signaux (Figure V- 18). Si le signal  $V_{stop1}$  n'est pas retardé de  $9 \mu\text{s}$  et il est envoyé au TDC comme un

signal common stop, le TDC ne peut donc pas mesurer le temps du signal  $V_{stop2}$  qui suit le signal  $V_{stop1}$ . Afin de mesurer le temps des signaux suivant le signal  $V_{stop1}$ , il est donc nécessaire de retarder le signal common stop afin qu'il sorte de la fenêtre de 8  $\mu$ s (Figure V-18), pour cela seul le signal coincidence  $C_{stop1}$  subit un retard de 9  $\mu$ s (Figure V-18).

Le TDC tient compte du signal  $C_{stop1}$  retardé comme un signal common stop (Figure V-18), il mesure le temps des signaux  $V_{start}$ ,  $V_{stop}$ ,  $V_{x1}$ ,  $V_{x2}$ ,  $V_{y1}$  et  $V_{y2}$  par rapport à ce signal.

### V.2.2.1 Visualisation du temps de vol

Cette méthode de sélection permet de visualiser le temps de vol de plusieurs ions secondaires émis par un seul projectile, dans un intervalle de temps de 16  $\mu$ s à partir de la détection de ce projectile. La visualisation du temps de vol est effectuée sur l'ordinateur d'acquisition. Typiquement, l'irradiation est effectuée à un flux très bas, la fréquence de détection des projectiles sur le détecteur de projectiles est de l'ordre de 1 kHz. La probabilité d'avoir deux projectiles dans la même fenêtre (8  $\mu$ s) est donc de  $8 \cdot 10^{-3}$ . Tout les 125 projectiles, il peut exister un projectile qui se trouve dans la fenêtre de 8  $\mu$ s. S'il existe deux signaux  $V_{start1}$  et  $V_{start2}$  dans la fenêtre, le signal  $V_{start2}$  est ignoré dans le calcul de temps de vol : on ne tient compte que du premier signal start  $V_{start1}$ . Cette sélection du premier start est effectuée à l'aide d'un programme Fortran en utilisant l'équation suivante :

$$t_1 = t_{stop1} - t_{start1} \text{ et } t_2 = t_{stop2} - t_{start1}$$

**Equation V- 7 : Temps de vol  $t$ .**

Où  $t_1$  désigne le temps entre un signal  $V_{start1}$  et un signal  $V_{stop1}$ ,  $t_2$  désigne le temps entre un signal  $V_{start1}$  et un signal  $V_{stop2}$ .

La chaîne d'acquisition permet ainsi de visualiser le temps de 16 ions secondaires sur une échelle de 16  $\mu$ s (ou 32000 canaux). Le temps de vol  $t$ , la position  $t_x$  et la position  $t_y$  des ions secondaires sont mesurés en unité de temps (1 canal = 0,5 ns). La mesure de temps de vol est effectuée par l'équation suivante :

$$t_i = t_{stop[i]} - t_{start[1]} \quad ; \text{ avec } i=1; \dots; 16$$

**Equation V- 8 : Temps de vol  $t$  en fonction de la multiplicité  $i$ .**

Où  $t_{stop}$  exprime l'instant de détection d'un ion secondaire sur les galettes dans le détecteur des ions secondaires,  $t_{start}$  l'instant de détection d'un projectile sur le détecteur de projectiles.

Parfois un seul projectile est capable de générer  $i$  ions secondaires de masses différentes,  $i$  est l'ordre des ions secondaires détectés par les galettes du spectromètre, et est désigné par le nombre de hits des ions secondaires, ou par la multiplicité des ions secondaires. Le temps de vol des ions secondaires est visualisé sur une échelle de temps définie par la valeur de  $t$ .

La figure V- 19 présente le nombre d'événements sur les galettes du détecteur des ions secondaires en fonction de la multiplicité  $i$ . La figure V- 19 montre qu'avec un seul projectile, il est possible d'éjecter plusieurs ions secondaires émis d'une cible de Fluorure de Calcium ( $\text{CaF}_2$ )

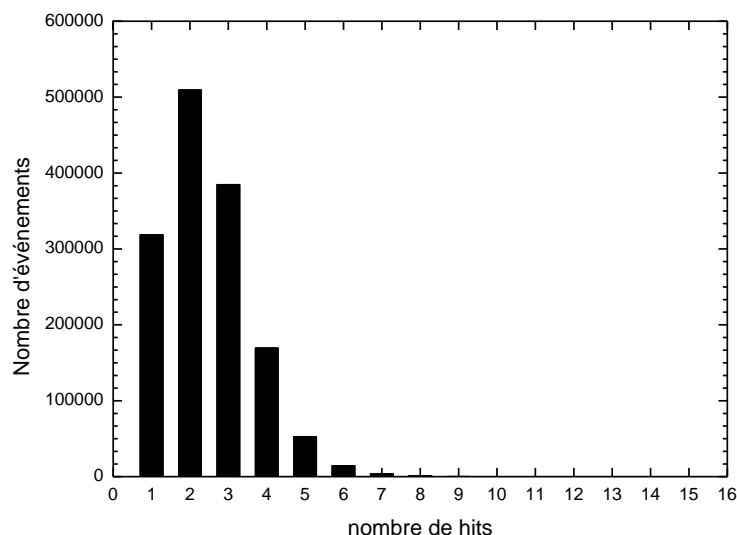


Figure V- 19 : Evolution du nombre d'événements en fonction de la multiplicité  $i$ .

### V.2.2.2 Effet de la multiplicité $i$ sur la visualisation de spectre de temps de vol

La mesure de temps de vol dépend fortement de cette multiplicité. Si les ions secondaires détectés ont un seul hit (Figure V- 20.a), on obtient :  $t = t_{stop[1]} - t_{start[1]}$ . On ne détecte alors que l'espèce qui arrive en premier sur les galettes du spectromètre. Celles-ci sont typiquement des photons ou des ions légers comme  $\text{H}^+$  et  $\text{H}_2^+$  (Figure V- 20.a). L'étalonnage du spectre de temps de vol se fait en tenant compte de la position du pic de photon comme

origine des temps de vol des ions secondaires. La figure V- 20.b présente un spectre de temps de vol  $t$  des ions secondaires dont le principe de détection est à multi hit ( $1 \leq i \leq 16$ ). Cette méthode consiste à prendre en compte jusqu'à 16 ions secondaires détectés, le calcul du temps de vol  $t$  suit alors l'équation (Equation V- 8).

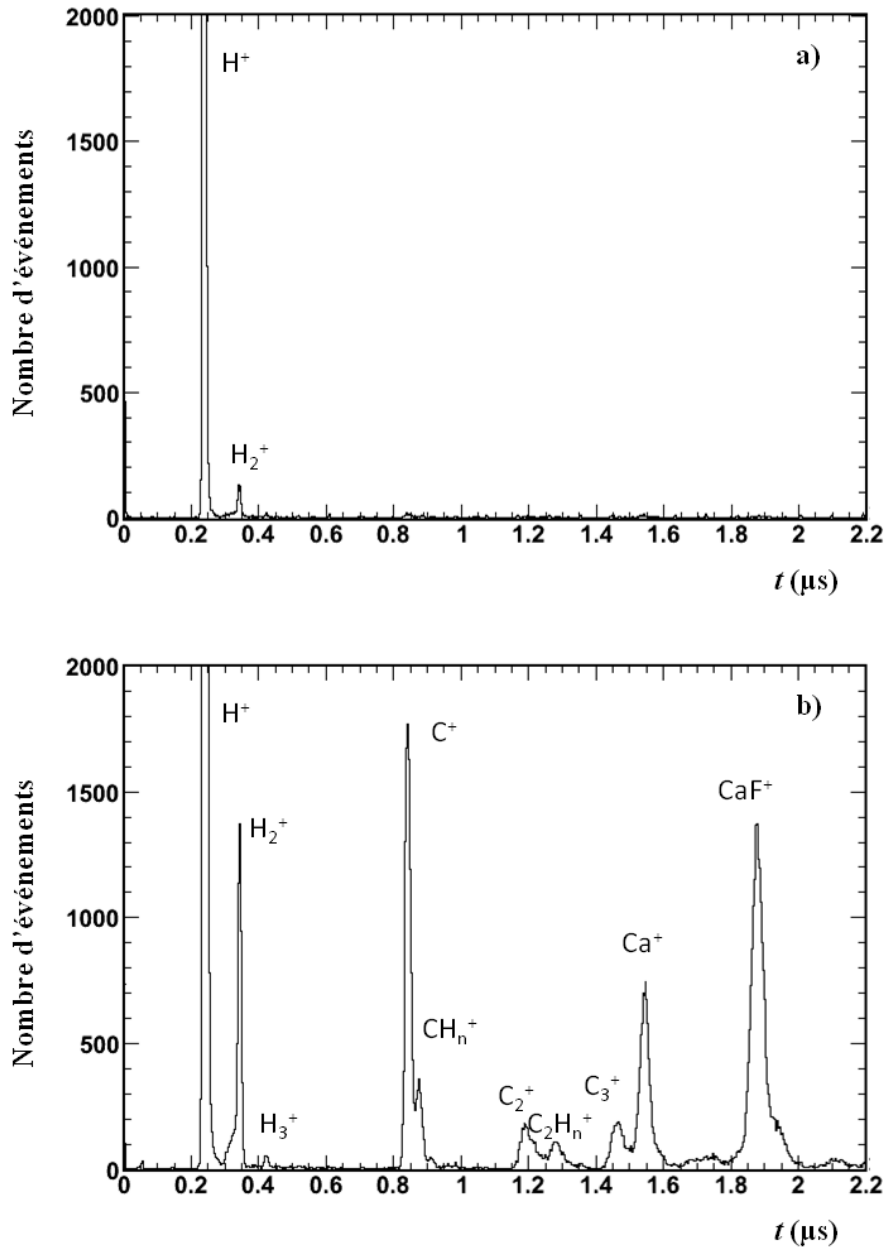


Figure V- 20 : a) Spectre de temps de vol dont le principe de détection est à un seul hit ( $i = 1$ ). b) Spectre de temps de vol des ions secondaires dont le principe de détection est suivant l'équation V- 9. Les spectres de temps de vol correspondent à la même cible de  $\text{CaF}_2$  irradiée par le même projectile  $\text{Xe}$ ,  $E_c = 8,5 \text{ MeV}$ .

Par comparaison des deux spectres de temps de vol donnés par la figure V- 20 nous pouvons conclure que la méthode de détection à un seul hit ( $i = 1$ ) n'est pas suffisante pour

visualiser tout les ions secondaires. En effet, plusieurs ions secondaires légers et lourds sont émis par le même projectile. Il est donc nécessaire de prendre en compte toutes les multiplicités (tout les hit  $i$ ) pour afficher tous les ions secondaires émis. Nous avons utilisé la méthode de détection à multi hit pour visualiser les spectres de temps de vol des ions secondaires.

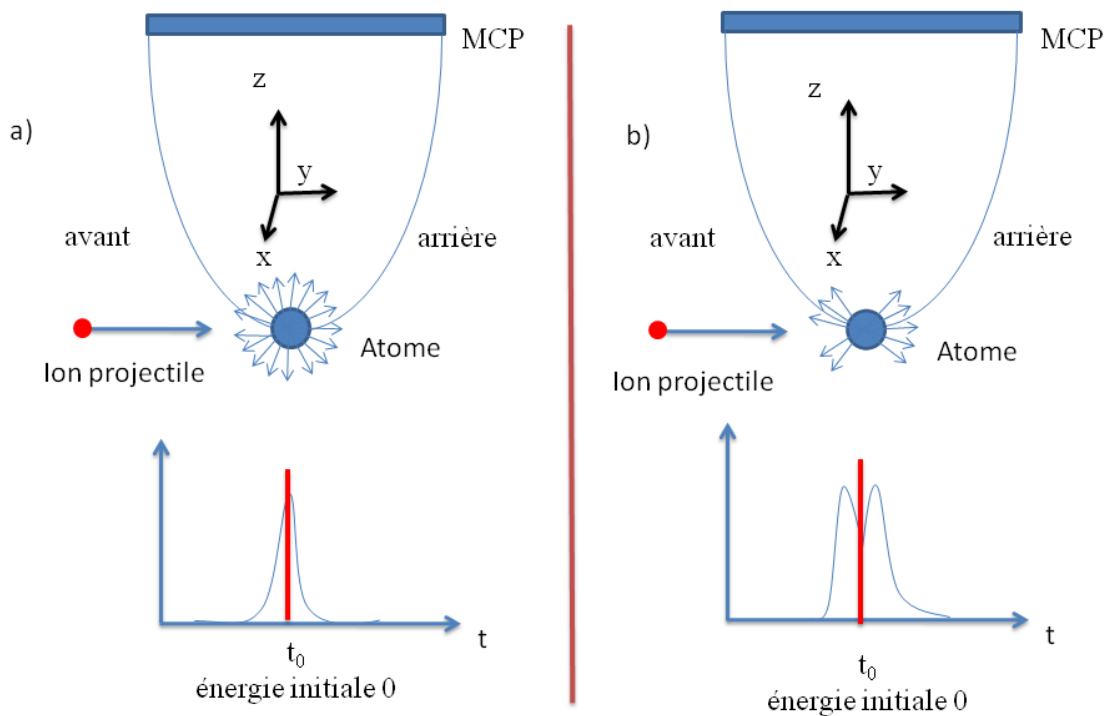
### **V.2.3 Methode d'étalonnage**

Jusqu'à présent, seul le temps de vol des ions secondaires a été mesuré. Afin d'identifier les ions secondaires, il faut étalonner les valeurs de temps de vol en masse. Cet étalonnage se fait de sorte que le temps de vol  $t$  soit proportionnel à la racine carrée de la masse de l'ion secondaire (voir annexe temps de vol), sachant que les valeurs de  $t$  doivent correspondre aux valeurs de temps de vol  $t_0$  où les ions sont émis avec une énergie initiale nulle.

Dans les paragraphes suivants, nous expliquons les différents méthodes d'étalonnage en présentant la validité de chacune sur l'étalonnage de spectre de masse.

#### **V.2.3.1 Cible gazeuse**

Dans le cas du bombardement d'atomes de gaz par des ions multichargés, sachant qu'il n'y a aucune interaction entre les molécules de gaz, les atomes subissent des mouvements de recul. L'ion peut être émis dans un angle solide de  $4\pi$  (Figure V- 21.a), il est également possible que l'ion soit émis, vers l'arrière ou vers l'avant (Figure V- 21.b). La valeur  $t_0$  du temps de vol d'un ion émis avec une énergie initiale nulle est obtenue soit par approximation par une fonction gaussienne (Figure V- 21.a) soit par une fonction multi-gaussienne, sur les pics de temps de vol (Figure V- 21.b). L'étalonnage du spectre de masse se fait par rapport aux valeurs de  $t_0$  pour les ions secondaires connus.



$t_0$  est le temps de vol d'un ion émis à une vitesse initiale  $v_0=0$

MCP : les galettes à micro canaux

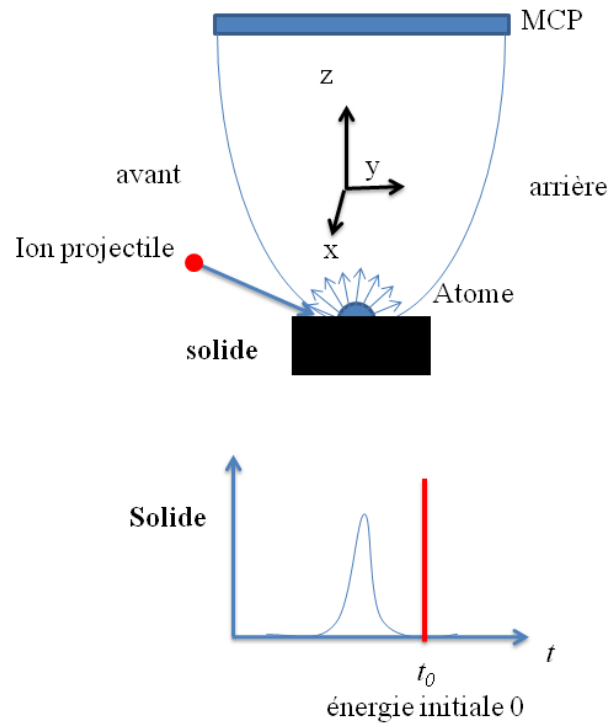
Figure V- 21 : Deux cas à distinguer pendant le bombardement d'un atome de gaz :

a) Le premier cas où le recul de l'atome se fait dans toutes les directions (dans l'angle solide  $4\pi$ ), ce type de recul donne un pic (gaussien) sur le temps de vol. Le temps de vol  $t_0$  pour un ion ayant une vitesse initiale nulle est le sommet de ce pic gaussien.

b) Le deuxième cas où le recul se fait vers l'avant et vers l'arrière, ce qui conduit à deux pics,  $t_0$  est le temps qui correspond à l'intersection de deux pics gaussiens.

### V.2.3.2 Cibles solides

Dans le cas d'irradiation de solides, il n'existe pas de reculs vers l'arrière. En effet, les ions secondaires sont émis suivant un angle solide de  $2\pi$  et non plus de  $4\pi$ . Dans le cas où tous les ions sont émis avec une énergie initiale non nulle, le pic de temps de vol est décalé vers à un temps inférieur à  $t_0$  (Figure V- 22). Le pic sur le spectre de temps de vol ne renseigne pas sur  $t_0$ , il sera alors impossible de déduire la valeur de  $t_0$  du pic. La méthode d'étalonnage utilisée dans le cas des cibles gazeuses n'est plus valable dans ce cas.



$t_0$  est le temps de vol d'un ion émis à une vitesse  $v_0 = 0$

MCP : les galettes à microcanaux

**Figure V- 22 :** Irradiation d'une cible solide, le vecteur vitesse initiale de recul est orienté suivant un angle solide de  $2\pi$  au lieu de  $4\pi$ . Dans ce cas, tous les ions sont émis avec une vitesse initiale  $v_0$ . Le temps de vol  $t_0$  est décalé par rapport au pic grâce à la vitesse initiale  $v_0$ .

### V.2.3.3 Méthode d'étalonnage avec la ligne de gaz

La méthode d'étalonnage du spectre de masse par la ligne de gaz a été proposée par [Jalowy2002 et Jalowy2004]. Pendant l'irradiation, on injecte dans la chambre du gaz hélium ( $^4\text{He}$ ), avant d'interagir avec la cible, le projectile ionise alors les atomes He présents dans la zone d'extraction du spectromètre. La projection des ions  $\text{He}^+$  sur le plan  $(xy)$  de l'anode permet de pointer le trajet du faisceau dans la zone d'extraction (voir annexe temps de vol). Le spectre de la position  $t_y$  en fonction du temps de vol  $t$  présente la projection suivant l'axe  $y$  de l'anode des atomes He ionisés par le projectile (Figure V- 23), cette projection est nommée ligne de gaz (Figure V- 23).

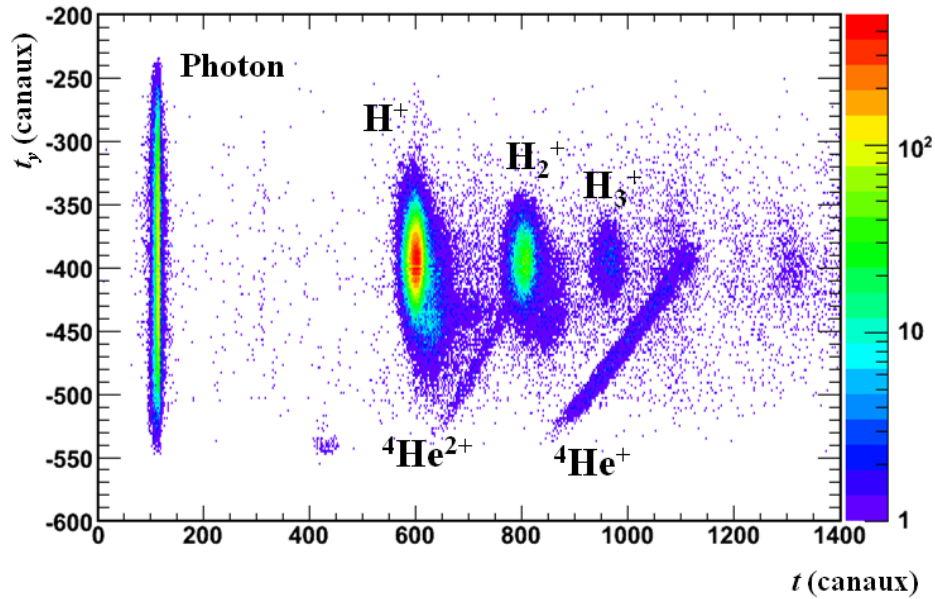


Figure V- 23 : Spectre de la position  $t_y$  en fonction du temps de vol  $t$  des ions secondaires.  $t_y$  et  $t$  sont mesurés en unité de temps (1 canal = 0,5 ns).

Afin de déterminer la masse des espèces émises, on réalise un étalonnage du spectre de masse. Le temps de vol  $t_0$  est une fonction affine de la racine de  $m$  (voir annexe temps de vol) :

$$t = c \sqrt{m} + d$$

Equation V- 9 : Temps de vol  $t$  en fonction de la masse  $m$ .

Avec  $c$  une constante définie par ( $d_1$ ,  $d_2$ ,  $U_1$  et  $U_2$ ) et  $d$  le temps entre l'instant de détection d'un projectile sur le détecteur de projectiles et l'instant d'arrivée du projectile à la cible. Le paramètre  $d$  dépend de la vitesse du faisceau et de la distance entre le détecteur de projectiles et la cible.

D'après la figure V- 23, nous avons déterminé  $t_{\text{photon}} = (111 \pm 7)$  canaux. Le temps  $t_{\text{He}}$  est mesuré par plusieurs coupes parallèles à l'axe  $t$  sur la ligne de gaz, permettant d'obtenir les coordonnées de plusieurs points sur la ligne de gaz. Un fit linéaire mené sur ces points permet d'obtenir les paramètres de l'équation de la ligne de gaz :

$$t = a' t_y + b'$$

Equation V- 10 : Temps de vol  $t$  en fonction de la position  $t_y$ .



Avec  $a'$  une constante égale à  $1,75 \pm 0,13$  et  $b'$  un temps égale à  $(1806 \pm 57)$  canaux.

Or  $t_{y0} = (-396 \pm 2)$  canaux.  $t_{y0}$  est mesuré de l'extrémité de la ligne de gaz, qui correspond à la position d'impact du faisceau avec la cible projetée sur l'axe  $y$ . L'extrémité de la ligne de gaz donne la valeur du temps de vol  $t_{He}$  d'un ion  $He^+$  au voisinage de la surface. Le temps  $t$  à cette position (à l'extrémité de la ligne de gaz) est  $(1100 \pm 11)$  canaux. Le temps de vol de l'ion  $He^+$   $t_{He}$  est alors mesuré en prenant le pic de photon comme origine des temps de vol, soit  $t_{He} = (989 \pm 19)$  canaux =  $(494,5 \pm 9,5)$  ns.

En introduisant les valeurs de  $t_{He}$ ,  $m_{He}$ ,  $t_{photon}$  et  $m_{photon}$  dans l'équation V- 9, on trouve :  $c = 494 \pm 9,5$  et  $d = (111 \pm 7)$  canaux. D'après l'équation V- 9, la masse  $m$  est :

$$m = \left( \frac{t - d}{c} \right)^2$$

**Equation V- 11 : Masse d'un ion secondaire en fonction de  $t$ ,  $c$  et  $d$ .**

$$\frac{\Delta m}{m} = 2 \left( \left| \frac{\Delta t - \Delta d}{t - d} - \frac{\Delta c}{c} \right| \right)$$

**Equation V- 12 : Erreur sur la masse  $m$ .**

$\Delta t$  l'erreur sur la mesure de temps, est la somme de la largeur du pic photon et l'erreur de précision de temps avec le CFD.  $\Delta t = 16$  canaux =  $8$  ns.

Par exemple, pour un ion  $Ca^+$ ,  $m = 40$  u.m.a. et  $t = 1,567$   $\mu s$ ,  $\Delta m \approx 1$  u.m.a. Le calcul de la masse de chaque ion secondaire d'après l'équation V- 12 permet d'étalonner le spectre de temps de vol par rapport au spectre de masse.

Dans le cadre de notre étude de la spectrométrie de masse des ions secondaires, nous avons utilisé cette méthode d'étalonnage pour identifier les ions émis par irradiation.

#### V.2.3.4 Etalonnage par calcul de temps de vol

La valeur de  $t_{He}$  calculée en fonction de  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $U_1$  et  $U_2$  est  $495,4$  ns (annexe temps de vol). La valeur mesurée par la ligne de gaz  $He^+$  et la valeur calculée sont très proches, ce qui confirme ainsi l'existence de lignes de champs équipotentielles créées par les anneaux dans la zone 1 du spectromètre.

## V.3 Résultats et discussions

Nous présentons ici les premiers résultats concernant l'identification des ions secondaires émis après irradiation du  $\text{CaF}_2$  en utilisant la technique SIMS. Les cibles (cristal massif de  $\text{CaF}_2$  et couches minces de  $\text{CaF}_2/\text{Si}$ ) ont été irradiées par des ions lourds rapides, où  $(dE/dx)_e \gg (dE/dx)_n$ , sous une incidence de  $37^\circ$ .

### V.3.1 $\text{CaF}_2(111)$ massif

La surface du  $\text{CaF}_2(111)$  est préparée par un clivage suivant le plan cristallin (111) suivi d'une mise sous vide (la pression de base est de  $10^{-9}$  mbar). L'irradiation du  $\text{CaF}_2(111)$  par des ions rapides (Xe,  $E_c = 8,5$  MeV/u) a conduit à l'éjection d'ions secondaires de la cible. Le projectile Xe est caractérisé par une perte d'énergie électronique  $(dE/dx)_e = 19,2$  keV/nm [SRIM 2008]. La figure V- 24 présente un spectre de temps de vol des ions émis par irradiation.

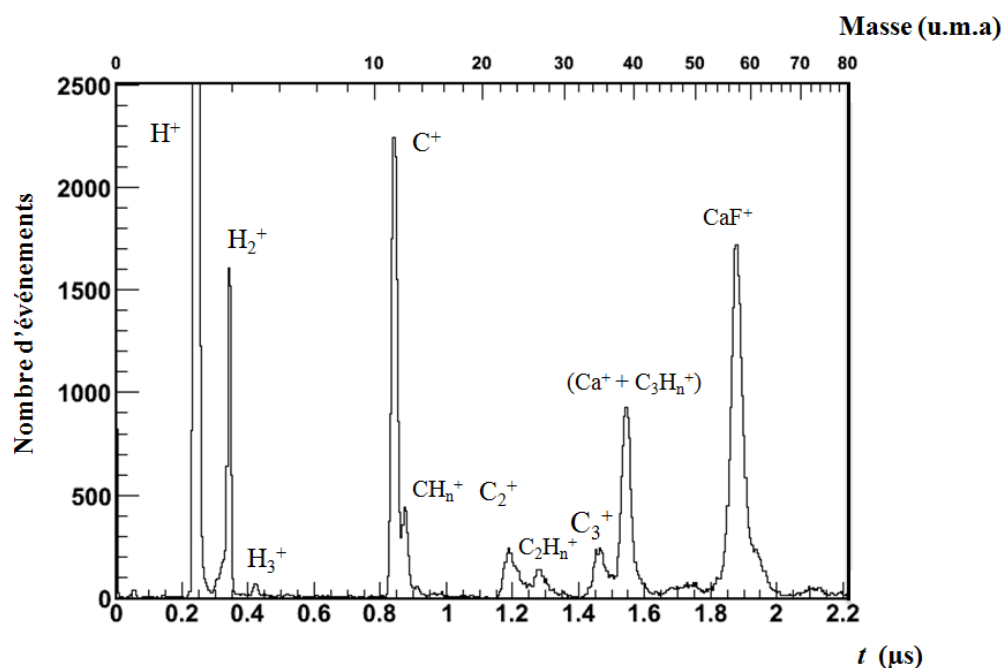


Figure V- 24 : Spectre de temps de vol des ions secondaires éjectés du  $\text{CaF}_2(111)$  massif irradié par des ions Xe,  $E_c = 8,5$  MeV/u.

L'hydrogène étant omniprésent, les ions  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_3^+$  sont observables sur le spectre de temps de vol (Figure V- 24). La présence des contaminations à la surface est confirmée par la détection des ions  $\text{C}^+$ ,  $\text{CH}_n^+$ ,  $\text{C}_2^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_n^+$ ,  $\text{C}_3^+$  et  $\text{C}_3\text{H}_n^+$ . Les ions  $\text{Ca}^+$  et  $\text{CaF}^+$  sont émis de la

cible et possèdent respectivement les masses 40 et 59 u.m.a. Le pic à la masse 40 est attribué à l'hydrocarbure  $C_3H_4^+$  et au  $Ca^+$ . Les ions monomères et polymères tels que  $Ca^+$  et  $CaF^+$  apparaissent avec des taux de comptage assez élevés.

L'isotope  $^{44}Ca$  forme 2% de  $^{40}Ca$ , nous n'avons pas noté de pic significatif expliquant l'émission  $^{44}Ca^+$ . On observe un décalage des pics vers les temps les plus courts, ceci est dû au fait que les ions secondaires sont émis avec une énergie initiale minimisant le temps de vol des ions.

### V.3.2 $CaF_2/Si(111)$

Avant irradiation, la cible est chauffée jusqu'à 400°C pendant 3 heures sous une pression de  $10^{-8}$  mbar. Nous avons irradié deux échantillons de  $CaF_2/Si$  avec des épaisseurs de  $CaF_2$  respectivement de 3,5 nm et de 11 nm. Nous présentons ici le résultat du spectre de temps de vol obtenu par irradiation des couches de  $CaF_2$  d'épaisseur 11 nm. Cette épaisseur est la plus grande utilisée pour les études de profondeur d'éjection des ions secondaires.

La cible a été irradiée par des ions Pb à une énergie de 4,5 MeV/u. La perte d'énergie électronique de ce projectile dans le  $CaF_2$  et dans le Si est respectivement de 30 keV/nm et de 23 keV/nm [SRIM 2008].

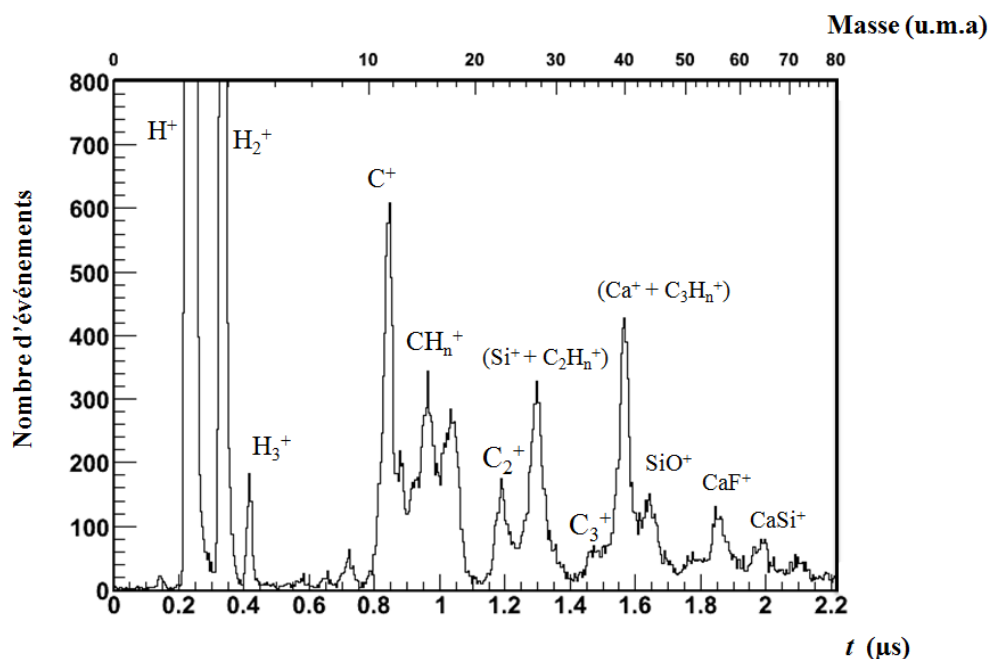


Figure V- 25 : Spectre de temps de vol des ions secondaires éjectés de  $CaF_2/Si(111)$  irradié par Pb à 4,5 MeV/u.

Un spectre de temps de vol identique au précédent a été obtenu dans le cas d'irradiation de couches plus minces, d'épaisseur 3,5 nm.

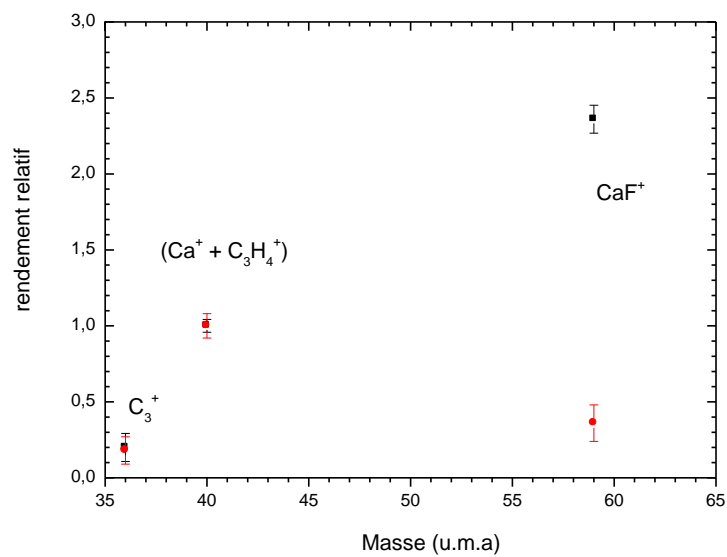
L'émission des ions  $\text{CH}_n^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_n^+$  signe la présence d'hydrocarbures à la surface. Le chauffage de la cible avant irradiation n'a donc pas été suffisant pour évaporer ces contaminations de surface. Le pic obtenu à la masse 28 correspond à la masse de  $\text{C}_2\text{H}_4^+$  et de  $\text{Si}^+$ . Ce pic étant plus grand que celui de  $\text{C}_2^+$ , nous l'attribuons à un mélange de ces deux ions.

Mis à part les ions d'hydrogène et les contaminations des hydrocarbures, il est intéressant de mentionner dans la figure V- 25 la présence d'ions secondaires  $\text{Si}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{CaF}^+$  et  $\text{CaSi}^+$ . L'ion  $\text{CaSi}^+$  est éjecté de l'interface Si-Ca. Les ions  $\text{Ca}^+$  et  $\text{CaF}^+$  sont attribués aux couches de  $\text{CaF}_2$ .

Nous notons un pic à la masse 44, qui peut être attribué, soit au  $^{44}\text{Ca}^+$ , soit au  $\text{SiO}^+$ . N'ayant pas détecté d'ion  $^{44}\text{Ca}^+$  dans le cas de l'irradiation du  $\text{CaF}_2$  massif, ce pic ne peut être dû qu'au  $\text{SiO}^+$ . La détection d'un ion  $\text{SiO}^+$  signe l'oxydation de la surface du substrat Si. La cible ayant été conservée à l'air pendant 8 mois avant irradiation, il est possible que sa surface soit endommagée avec le temps. En effet, des fissures (et/ou) des cratères peuvent être créés dans les couches de  $\text{CaF}_2$  rendant la surface rugueuse et conduisant à une oxydation du substrat de Si. La surface étant rugueuse, nous ne pouvons pas affirmer que les ions  $\text{CaSi}^+$  soient émis de l'interface, située à une profondeur de 11 nm.

### **V.3.3 Rendement de pulvérisation**

Afin d'étudier l'effet de l'épaisseur de la cible de  $\text{CaF}_2$  sur l'émission d'ion  $\text{CaF}^+$ , nous avons déterminé le rendement de pulvérisation relatif de  $\text{CaF}^+$  normalisé à celui de  $\text{Ca}^+$  et  $\text{C}_3\text{H}_4^+$ . La figure V- 28 montre une comparaison du rendement de pulvérisation relatif normalisé par rapport au pic de ( $\text{Ca}^+$  et  $\text{C}_3\text{H}_4^+$ ), des ions éjectés d'un cristal  $\text{CaF}_2$  massif d'une part, et des ions éjectés des couches minces de  $\text{CaF}_2$  déposée sur le Si d'autre part.



**Figure V- 26 : Rendement de pulvérisation relatif normalisé par rapport au pic ( $\text{Ca}^+ + \text{C}_3\text{H}_4^+$ ) d'un cristal massif de  $\text{CaF}_2$  (en noir) et de 11 nm de couches minces  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  (en rouge).**

Sur la figure V- 26, on observe que l'émission de  $\text{CaF}^+$  est 5 fois plus élevée dans le cas de l'irradiation d'un  $\text{CaF}_2$  massif que celle obtenue dans le cas d'irradiation des couches minces. On peut conclure que l'émission du  $\text{CaF}^+$  augmente lors de passage de couches minces vers un cristal massif. L'émission d'ion  $\text{CaF}^+$  peut effectivement provenir des couches profondes de  $\text{CaF}_2$ .

## Conclusion et perspectives

Le travail présenté comporte trois parties : l'étude d'endommagement de surfaces cristallines induits par interaction d'une part avec des ions lents, et d'autre part avec des ions rapides, et enfin l'étude de la pulvérisation électronique induite par des ions lourds rapides.

Nous avons étudié l'endommagement de surface induit par des ions lents ( $E_c = 200$  keV) où la perte d'énergie nucléaire est plus importante que la perte d'énergie électronique. La diffraction aux électrons lents LEED a été utilisée comme outil afin d'étudier l'endommagement de surface. L'effet de l'énergie potentielle sur l'endommagement d'une surface isolante  $\text{TiO}_2(100)$  et d'une surface conductrice Graphite(0001) a été mis en évidence. L'endommagement induit par l'énergie potentielle sur une surface isolante est plus important que sur une surface conductrice. Le dépôt d'énergie potentielle dû à la capture des électrons de la surface avant que l'ion ne pénètre dans la cible induit une forte ionisation des atomes en surface. La répulsion coulombienne entre ces atomes provoque un désordre et par suite un endommagement de la surface.

Un phénomène de polygonisation est observé sur l'irradiation du graphite. Les sections efficaces d'endommagement et de polygonisation du graphite sont très proches, la probabilité d'amorphisation directe du graphite sans passer par la polygonisation est très faible. La polygonisation est donc un phénomène d'endommagement intermédiaire se produisant avant l'amorphisation.

En revanche, ce phénomène n'a pas été observé dans le cas de l'irradiation du  $\text{TiO}_2$ . Bien que la surface du  $\text{TiO}_2$  soit isolante, la section efficace d'endommagement de  $\text{TiO}_2$  est inférieure à celle du graphite. L'effet de l'énergie potentielle n'est donc pas le seul effet conduisant à l'endommagement, il existe un autre effet qui se manifeste par le dépôt d'énergie cinétique. L'endommagement de surface est alors dû au dépôt d'énergie cinétique et d'énergie potentielle du projectile.

Dans cette étude, nous avons étudié l'effet de l'énergie potentielle sur la modification de la surface isolante ( $\text{TiO}_2$ ) et la surface conductrice (Graphite). Il serait intéressant de faire la même étude avec une surface semi-conductrice (Si). Ce qui permettra d'étudier l'effet de  $E_p$  en fonction de la conductivité de la surface.

Afin d'étudier la relation entre l'énergie potentielle et la section efficace d'endommagement, il est nécessaire d'irradier la surface  $\text{TiO}_2(100)$  avec des ions Xe à  $E_c = 200$  keV mais avec des états de charges autres que 14 et 27.

Nous avons présenté une première étude expérimentale sur l'endommagement de la surface cristalline du silicium induite par irradiation aux ions rapides. Aucune modification de la surface n'a été observée dans le cas d'une perte d'énergie électronique de 10 keV/nm, tandis que la valeur du seuil d'endommagement calculée suivant le modèle de la pointe thermique est 8 keV/nm. Le désaccord entre la valeur théorique et expérimentale peut être expliqué par une recristallisation de la région liquifiée après irradiation. Il est également possible que des électrons balistiques non thermalisés soient créés par excitation. Une partie de l'énergie de ces électrons est déposée près de la trace de l'ion, la perte d'énergie électronique n'est donc pas totalement convertie en réchauffement de la région proche de cette trace.

Pour une perte d'énergie électronique de 12 keV/nm, la probabilité maximale de création de trace est de 0,3 %. Le seuil d'endommagement induit par effet de perte d'énergie électronique du projectile est donc compris entre 10 et 12 keV/nm.

Il est intéressant d'irradier une surface cristalline de Si par des ions rapides à  $E_c > 1$  MeV/u afin d'étudier l'efficacité de création d'une trace par ion incident rapide. Ceci permettra d'étudier l'évolution de l'efficacité d'endommagement du Si avec la perte d'énergie électronique.

Le dispositif expérimental AoDo a permis d'étudier l'émission d'ions secondaires par irradiation du Fluorure de Calcium ( $\text{CaF}_2$ ) sous forme du cristal massif et de couches minces déposées sur un substrat de Si ( $\text{CaF}_2/\text{Si}$ ). Nous avons détecté des ions  $\text{SiO}^+$  émis lors de l'irradiation de couches de  $\text{CaF}_2$  de 11 nm déposées sur le Si. La présence de  $\text{SiO}^+$  implique une oxydation du substrat de Si. En effet, la présence des fissures profondes dans les couches de  $\text{CaF}_2$  signifie qu'une partie de la surface de substrat a été exposée à l'air et a donc pu s'oxyder.

Le rendement de pulvérisation de  $\text{CaF}^+$  normalisé à celui de  $\text{Ca}^+$  est plus grand lors d'irradiation d'un cristal massif que lors d'irradiation de couches minces. L'émission des ions  $\text{CaF}^+$  peut provenir des couches profondes du cristal.

L'ensemble des spectres d'émission d'ions secondaires présentés dans ce mémoire a mis en évidence la présence de contaminations surfaciques (hydrocarbures) et d'ions  $\text{SiO}^+$ . Afin d'obtenir des spectres de masses propres il faudrait à l'avenir envisager la préparation et l'irradiation des couches minces déposées sur un substrat in-situ.

Ce dispositif est depuis peu monté sur AoDo et permettra de préparer et irradier les échantillons sous un environnement ultra vide.

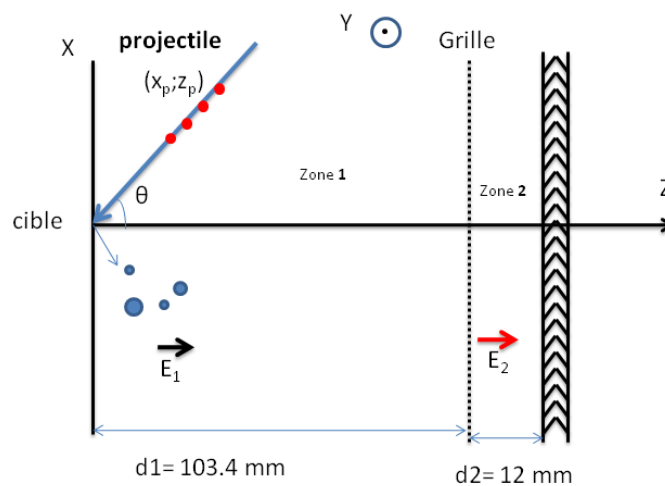
Il serait intéressant d'étudier l'évolution du rendement de pulvérisation de particules émis en fonction de l'épaisseur des couches de  $\text{CaF}_2/\text{Si}$ . Ceci permettrait de comparer l'évolution du rendement de pulvérisation avec celui d'un cristal massif. L'épaisseur des couches donnant un rendement de pulvérisation identique à celui de cristal massif sera égale à la profondeur maximale d'émission des particules secondaires.



## Annexe : Temps de vol

Dans cette annexe, nous présentons le calcul de temps de vol  $t$  des ions secondaires. Nous démontrons que  $t$  est une fonction de la vitesse initiale  $v_0$  de l'ion éjecté, de sa masse et de sa charge. Nous allons calculer la valeur de  $t$  pour l'hélium  $\text{He}^+$  émis à  $v_0 = 0$ .

Nous avons utilisé un spectromètre à deux zones d'accélération, la zone 1 et la zone 2 (Figure 1).



- Ion secondaire éjecté avec une certaine vitesse initiale
  - Atome de gaz ionisé par le faisceau à l'intérieur du spectromètre
- $E_1$  et  $E_2$  sont les champs électrostatique dans les zones 1 et 2

**Figure 1: Deux zones d'accélération des ions secondaires (zone 1 et zone 2).**

L'expression du temps de vol  $t$  pour un ion secondaire est la somme de temps dans les deux zones :

$$t = t_1 + t_2$$

$t_1$  : est le temps de vol dans la d'accélération zone (1) (entre la cible et la grille)

$t_2$  : est le temps de vol dans la zone de post-accélération (2) (entre la grille et les galettes)

Dans la zone 1 : Le mouvement des ions dans les deux zones et uniformemons accéléré.

L'équation de mouvement des ions dans la zone 1 :

$$d_1 = \frac{1}{2} a_1 t_1^2 + v_0 t_1$$

**Equation 1 : Equation de mouvement d'un ion seocndaires dans la zone1.**

D'après la deuxième loi de Newton, l'accélération dans la zone 1 est :

$$a_1 = \frac{qU_1}{md_1}$$

**Equation 2 : Accélération dans la zone 1.**

En remplaçant la valeur de  $a_1$  dans l'équation 1 et en résolvant l'équation de second degré en

$$t_1, \text{ on obtient : } t_1 = \frac{-v_0 + \sqrt{v_0^2 + 2a_1 d_1}}{a_1}$$

De même dans la zone 2 :

$$d_2 = \frac{1}{2} a_2 t_2^2 + v_1 t_2$$

**Equation 3 : Equation de mouvement de l'ion dans la zone 2.**

où  $v_1$  est la vitesse dans la zone 1.  $v_1 = \sqrt{v_0^2 + 2a_1 d_1}$

En mettant  $v_1$  dans l'équation 3 et en résolvant l'équation de second degré en  $t_2$ , on obtient :

$$t_2 = \frac{-\sqrt{v_0^2 + 2a_1 d_1} + \sqrt{v_0^2 + 2a_1 d_1 + 2a_2 d_2}}{a_2}$$

L'équation de temps de vol devient :

$$t = t_1 + t_2 = \frac{-v_0 + \sqrt{v_0^2 + 2a_1 d_1}}{a_1} + \frac{-\sqrt{v_0^2 + 2a_1 d_1} + \sqrt{v_0^2 + 2a_1 d_1 + 2a_2 d_2}}{a_2}$$

$$\text{Donc } t = \frac{-v_0 + \sqrt{v_0^2 + 2\frac{qU_1}{m}}}{\frac{qU_1}{md_1}} + \frac{-\sqrt{v_0^2 + 2\frac{qU_1}{m}} + \sqrt{v_0^2 + 2\frac{qU_1}{m} + 2\frac{qU_2}{m}}}{\frac{qU_2}{md_2}}$$

Donc le temps de vol  $t$  dépend de la vitesse initiale  $v_0$  et de la masse  $m$  de l'ion secondaire.

Pour simplifier, si  $v_0 = 0 \rightarrow t_0 = \sqrt{\frac{2md_1^2}{qU_1}} + \frac{\sqrt{\frac{2qU_1 + 2qU_2}{m}}}{\frac{qU_2}{md_2}}$

$$\rightarrow t_0 = \sqrt{\frac{2md_1^2}{qU_1}} + \frac{d_2}{qU_2} \sqrt{2mqU_1 + 2mqU_2}$$

$$\rightarrow t_0 = \sqrt{\frac{2md_1^2}{qU_1}} + \frac{d_2}{U_2} \sqrt{\frac{2mU_1}{q} + \frac{2mU_2}{q}}$$

$$\rightarrow t_0 = \sqrt{\frac{m}{q}} \left( \sqrt{\frac{2d_1^2}{U_1}} + \frac{d_2}{U_2} \sqrt{2U_1 + 2U_2} \right)$$

Avec les valeurs :  $U_1 = 4 \text{ kV}$ ,  $U_2 = 2 \text{ kV}$ ,  $d_1 = 103,4 \text{ mm}$  et  $d_2 = 12 \text{ mm}$ .

Pour  ${}^4\text{He}^+$ , nous trouvons  $t_0 = 495,4 \text{ ns}$ .

Donc, le temps de vol  $t$  est fonction dépendante de la racine carrée de la masse de l'ion secondaire.

$$t_0 \propto \sqrt{\frac{m}{q}}$$

Dans notre cas, tout les ions émis sont monochargés. Donc  $q = 1 \text{ e} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ . On trouve donc que le temps de vol  $t$  forme une fonction linéaire affinée avec la racine carrée de la masse.

$$t_0 = c\sqrt{m} + d$$

La constante  $c$  est dépendante de  $U_1$ ,  $U_2$ ,  $d_1$  et  $d_2$ . La constante  $d$  est une constante dépendante de la vitesse des ions projectiles et de la distance entre le détecteur projectile et la cible.

## Références

[Akcöltekin 2007] : E. Akcöltekin, T. Peters, R. Meyer, A. Duvenbeck, M. Klusmann, I. Monnet, H. Lebius et M. Schleberger : Creation of multiple nanodots by single ions : *Nature Nanotechnology* **2** (2007) 290

[Akcöltekin 2008] : E. Akcöltekin, S. Akcöltekin, O. Osmani, A. Duvenbeck, H. Lebius et M. Schleberger : Swift heavy ion irradiation of SrTiO<sub>3</sub> under grazing incidence : *New Journal of Physics* **10** (2008) 0530

[Akcöltekin 2009a] : S. Akcöltekin, E. Akcöltekin, M. Schleberger et H. Lebius : Scanning probe microscopy investigation of nanostructured surfaces induced by swift heavy ions : *Journal of Vacuum Science & Technology B* **27** (2009) 944

[Akcöltekin 2009b] : S. Akcöltekin, I. Alzaher, B. Ban d'Etat, T. Been, P. Boduch, A. Cassimi, H. Hijazi, H. Lebius, B. Manil, J.M. Ramillon, H. Rothard, M. Schleberger et E.F. da Silveira : AODO secondary ion emission and surface modification : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **267** (2009) 649

[Akcöltekin 2011] : S. Akcöltekin, H. Bukowska, T. Peters, O. Osmani, I. Monnet, I. Alzaher, B. Ban d'Etat, H. Lebius et M. Schleberger : Unzipping and folding of graphene by swift heavy ions : *Applied Physics Letters* **98** (2011) 103103-1

[Andersen 1985] : H.H. Andersen, B. Stunum, T. Sorensen et H. Whitlow : angular distribution of particules sputtered from Cu Pt and Ge targets by keV Ar<sup>+</sup> ion bombardment : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **6** (1985) 459

[Andersen 1998] : H.H. Andersen, A. Johansen et V.S. Touboltsev : The angular distribution of gold selfsputtered thermal spike conditions : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **164-165** (1998) 727

[Andrieu 2005] : S. Andrieu et P. Müller : Les surfaces solides concepts et méthodes : *SAVOIRS ACTUELS, EDP sciences/CNRS éditions* (2005), page 208

[Asano 1982] : T. Asano et H. Ishiwara : An epitaxial Si/Insulator/Si structure prepared by vacuum deposition of CaF<sub>2</sub> and Si : *Thin Solid Films* **93** (1982) 143

## Références

- [Auer 1979] : P.P. Auer et M. Mönch : Cleaved Si(111) surface geometrical and annealing behavior : *Surface Science* **80** (1979) 45
- [Aumayr 1999] : F. Aumayr, P. Varga et HP. Winter : Potential sputtering desorption from insulator surfaces by impact of slow multicharged ions : *International Journal of Mass Spectrometry* **192** (1999) 415
- [Aumayr 2004] : F. Aumayr et H. Winter : Potential sputtering : *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A* **362** (2004) 77
- [Aumayr 2008] : F. Aumayr, A.S. El-Said et W. Meissl : Nano-sized surface modifications induced by the impact of slow highly charged ions a first review : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **266** (2008) 2729
- [Bak 2008] : T. Bak, J. Nowotny, M. K. Nowotny et L. R. Sheppard : Defect Engineering of Titanium Dioxide : *Journal of the Australian Ceramic Society* **44** (2008) 63
- [Baranov 1988] : I.A. Baranov, Y.V. Martynenko, S.O. Tsepelevich et N. Yavlinski : Inelastic sputtering of solids by ions : *Soviet Physics Uspekhi* **31** (1988) 1015
- [Baudin 1994] : K. Baudin, A. Brunelle, M. Chabot, S. Della-Negra, J. Depauw, D. Grades, P. Hakansson, Y. Le Beyec, A. Billebaud, M. Fallavier, J. Remillieux, J.C. Poizat et J.P. Thomas : Energy loss by MeV carbon clusters and fullerene ions in solids : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **94** (1994) 341
- [Bauer 1972] : E. Bauer. Methods of surface studies depending on inelastic scattering of electrons : *Vacuum Pergamon Press Ltd, Grande Bretagne* **22** (1972) 539
- [Benyagoub 2009] : A. Benyagoub et A. Audren : Study of the damage produced in silicon carbide by high energy heavy ions : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **267** (2009) 1255
- [Bethe 1933] : H. Bethe : *Handbuch der Physik* **14** (1933) 491
- [Bitsensky 1987] : I.S. Bitsensky et E.S. Parilis : Shock wave mechanism for cluster emission and organic molecule desorption under heavy ion bombardement : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **21** (1987) 26

## Références

[Boccanfuso 2001] : M. Boccanfuso. Thèse doctorat en physique milieux denses et matériaux. Université de Caen Basse-Normandie 2001 : Relation entre le gonflement et la création de défauts dans les cristaux ioniques irradiés par des ions lourds rapides.

[Boudjadar 2005] : S. Boudjadar, F. Haranger, T. Jalowy, A. Robin, B. B. d'Etat, T. Been, P. Boduch, H. Lebius, B. Manil, L. Maunoury et H. Rothard : Contribution of ion emission to sputtering of uranium dioxide by highly charged ions-Monomers and cluster size distributions : *European Physical Journal D* **32** (2005) 19

[Briand 1996] : J.-P. Briand, B. d'Etat-Ban, D. Schneider, M.A. Briere, V. Decaux, J.W. McDonald et S. Bardin : Time for the empty L shell of a hollow atom to be filled : *Physical Review A* **53** (1996) 2194

[Briand 2000] : J.-P. Briand, G. Giardino, G. Borsoni, V. Le Roux, N. Béchu, S. Dreuil, O. Tüske et G. Machicoane : The interaction of slow highly charged ions on surfaces : *Review of Scientific Instrument* **71** (2000) 627

[Bringa 1998] : E.M. Bringa et R.E. Johnson : Molecular dynamics study of nonequilibrium energy transport from a cylindrical track : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **143** (1998) 513

[Canut 1998] : B. Canut, N. Bonardi, S.M.M. Ramos et S. Della-Negra : Latent tracks formation in silicon single crystals irradiated with fullerenes in the electronic regime : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **146** (1998) 296

[Carvalho 2007] : A. M. J. F. Carvalho, M. Marinoni, A. D. Touboul, C. Guasch, H. Lebius, M. Ramonda, J. Bonnet et F. Saigne : Discontinuous ion tracks on silicon dioxide on silicon surfaces after grazing angle-heavy ion irradiation : *Applied Physics Letters* **90** (2007) 073116

[Chourasia 2002] : A.R. Chourasia, D.R. Chopra, Chih-Chen Cho et Bruce E. Gnade : Angle resolved X-ray photoémission study of CaF<sub>2</sub>/Si(111) interfaces : *Surface Science* **275** (2002) 424

[Chung 1977] : Y.W. Chung, W.J. Lo et G.A. Somorjai : Low-energy electron diffraction and electron spectroscopy studies of the clean (110) and (100) titanium dioxide (Rutile) crystal surfaces : *Surface Science* **64** (1977) 588

## Références

[Cortager 1992] : R. Coratger, A. Claverie, A. Chahboun, V. Landry, F. Ajustron et J. Beauvillain : Effects of ion mass and energy on the damage induced by an ion beam on graphite surfaces a scanning tunneling microscopy study : *Surface Science* **262** (1992) 208

[Delafosse 1961] : J. Delafosse et G. Mongodin : Les calculs de la technique du vide : *La Société Française des Ingénieurs et Techniciens du Vide* (1961) 26

[Dreebit] : [http://www.dreebit.com/en/highly\\_charged\\_ions/data/](http://www.dreebit.com/en/highly_charged_ions/data/). Base de données des potentielles d'ionisations

[Dunlop 1998] : A. Dunlop, G. Jaskierowicz et S. Della-Negra : Latent track formation in silicon irradiated by 30 MeV fullerenes : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **146** (1998) 302

[El-Said 2007] : A.S. El-Said, W. Meissl, M.C. Simon, J.R. Crespo Lopez-Urrutia, C. Lemell, J. Burgdörfer, I.C. Gebeshuber, HP. Winter, J. Ullrich, C. Trautmann, M. Toulemonde et F. Aumayr : Potential energy threshold for nano-hillock formation by impact of slow highly charged ions on a CaF<sub>2</sub>(111) surface : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **258** (2007) 167

[El-Said 2008] : A. S. El-Said, R. Heller, W. Meissl, R. Ritter, S. Facsko, C. Lemell, B. Solleder, I. C. Gebeshuber, G. Betz, M. Toulemonde, W. Möller, J. Burgdörfer et F. Aumayr : Creation of nanohillocks on CaF<sub>2</sub> surfaces by single slow highly charged ions : *Physical Review Letters* **100** (2008) 237601

[Facsko 2009] : S. Facsko, R. Heller, A. S. El-Said, W. Meissl et F. Aumayr : Surface nanostructures by single highly charged ions : *Journal of Physics Condensed Matter* **21** (2009) 224012

[Falcone 1987] : G. Falcone : Theory of collisional sputtering : *Surface Science* **187** (1987) 212

[Fleischer 1965] : R. L. Fleischer, P. B. Price et R. M. Walker : Solid-State track detectors applications to nuclear science and geophysics : *Annual Review of Nuclear Science* **15** (1965) 1

[Furuno 1996] : S. Furuno, H. Otsu, K. Hojou et K. Izui : Tracks of high energy heavy ions in solid : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **107** (1996) 223

## Références

[Gebeshuber 2003] : I. C. Gebeshuber, S. Cernusca, F. Aumayr et H. P. Winter : Nanoscopic surface modification by slow ion bombardment : *International Journal of Mass Spectrometry* **229** (2003) 27

[Gibbons 1972] : James F. Gibbons : Ion implantation in semiconductors-Part II damage production and annealing : *Proceeding IEEEExplore* **60** (1972) 1062

[Guo 1996] : Q. Guo, I. Cocks et E. M. Williams : ESDIAD and LEED studies of the clean TiO<sub>2</sub>(100) surface : *Surface science* **366** (1996) 99

[Håkansson 1982] : P. Håkansson, I. Kamansky et B. Sundqvist : Fast heavy ion induced desorption of Biomolecules : *Nuclear Instruments and Methods* **198** (1982) 43

[Haranger 2006] : F. Haranger, B. Ban-d'Etat, P. Boduch, S. Bouffard, H. Lebius, L. Maunoury et H. Rothard : Projectile charge and velocity effect on UO<sub>2</sub> Sputtering in the nuclear stopping regime : *European Physical Journal D* **38** (2006) 501

[Hartmann 1998] : T. Hartmann, L. M. Wang, W. J. Weber, N. Yu, K. E. Sickafus, J.N. Mitchell, C. J. Wetteland, M.A. Nastasi, M.G. Hollander, N.P. Baker, C.R. Evans, J. R. Tesmer et C. J. Maggiore : Ion beam radiation damage effects in rutile (TiO<sub>2</sub>) : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **141** (1998) 398

[Hayashiuchi 1977] : Y. Hayashiuchi, Y. Kitazoe, T. Sekiya et Y. Yamamura : Analysis of clustering phenomena based on shock wave model : *Journal of Nuclear Materials* **71** (1977) 181

[Hehr 2007] : B. D. Hehr, A. I. Hawari et V. H. Gillette : Molecular dynamics simulations of graphite at high temperatures : *Nuclear Technology* **160** (2007) 251

[Henrich 1976] : V.E. Henrich, G. Dresselhaus et H.J. Zeiger : Observation of two-dimensional phases associated with defect states on the surface of TiO<sub>2</sub> : *Physical Review Letters* **36** (1976) 1335

[Hijazi 2011] : H. Hijazi, H. Rothard, P. Boduch, I. Alzaher, F. Ropas, A. Cassimi, J. M. Ramillon, T. Been, B. Ban d'Etat, H. Lebius, L. S. Farenzena et E. F. da Silveira : Interaction of swift ion beams with surfaces sputtering of secondary ions from LiF studied by XY-TOF-SIMS : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **269** (2011) 1003



## Références

[Horcas 2007] : I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero et A. M. Baro : WSXM a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology : *Review of Scientific Instrument* **78** (2007) 013705

[Horn-von Hoegen] : Groupe Horn-von Hoegen à l'université de Duisburg-Essen, Duisburg, Allemagne.

[Igor] : [www.wavemetrics.com](http://www.wavemetrics.com), Logiciel Igor Pro version 6 du WaveMetrics.

[Ishikawa 2006] : N. Ishikawa, S. Yamamoto et Y. Chimi : Structural changes in anatase TiO<sub>2</sub> thin films irradiated with high-energy heavy ions : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **250** (2006) 250

[Jaloway 2002] : T. Jalowy, R. Neugebauer and K. O. Groeneveld, C. R. Ponciano, L. S. Farenzena and E. F. da Silveira : Ionizing beam tracking in gaseous chambers for field mapping : *Review of Scientific Instruments* **73** (2002) 3187

[Jaloway 2004] : T. Jalowy, Th. Weber, L. Farenzena, V. M. Collado, E. F. da Silveira, H. Schmidt-Böcking et K. O. Groeneveld : Initial velocity of secondary ions from XY-TOF technique, simultaneous calibration by residual gas ionization : *International Journal of Mass Spectrometry* **231** (2004) 51

[Johnson 1987] : R.R Johnson : Mechanisms for the desorption of large organic molecules : *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Process* **78** (1987) 357

[Karlusic 2010] : M. Karlusic, S. Akcöltekin, O. Osmani, I. Monnet, H. Lebius, M. Jaksic, M. Schleberger : Energy threshold for the creation of nanodots on SrTiO<sub>3</sub> by swift heavy ions : *New Journal of Physics* **12** (2010) 043009

[Khalifaoui 2005] : N. Khalifaoui, C.C. Rotaru, S. Bouffard, M. Toulemonde, J.P. Stoquert, F. Haas, C. Trautmann, J. Jensen et A. Dunlop : Characterization of swift heavy ion tracks in CaF<sub>2</sub> by scanning force and transmission microscopy : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **240** (2005) 819

[Kinchin 1955] : G. Kinchin, R. S. Pease : The displacement of atoms in solids by radiation : *Report on Progress in Physics* **18** (1955) 1

## Références

[Kitazoe 1981] : Y. Kitazoe, N. Hiraoka et Y. Yamamura : Hydrodynamical analysis of ion-linear sputtering yield : *Surface Science* **111** (1981) 381

[Koguchi 2003] : I. Koguchi, T. Meguro, A. Hida, H. Takai, K. Maeda, Y. Yamamoto et Y. Aoyagi : Modification of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) surfaces with highly charged ion (HCI) irradiation : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **206** (2003) 202

[Krems 2005] : M. Krems, J. Zirbel, M. Thomason, et R. D. DuBois : Channel electron multiplier and channelplate efficiencies for detecting positive ions : *Review of Scientific Instruments* **76** (2005) 093305

[Kumar 2010] : M. Kumar, P. Rajput, S. A. Khan, D. K. Avasthi et A. C. Pandey : Substrate effect on electronic sputtering yield in polycrystalline fluoride (LiF, CaF<sub>2</sub> and BaF<sub>2</sub>) thin films : *Applied Surface Science* **256** (2010) 2199

[Lehmann 1977] : C. Lehmann : Interaction of radiation with solids and elementary defect production : *North-Holland Publishing Company-Amsterdam* (1977), page 59

[Lemell 2007] : C. Lemell, A.S. El-Said, W. Meissl, I.C. Gebeshuber, C. Trautmann, M. Toulemonde, J. Burgdörfer et F. Aumayr : On the nano-hillock formation induced by slow highly charged ions on insulator surfaces : *Solid-State Electronics* **51** (2007) 1398

[Lenoir 2007] : J. Lenoir, P. Boduch, H. Rothard, B. Ban-D'Etat, T. Been, A. Cassimi, T. Jalowy, H. Lebius, B. Manil, J. M. Ramillon : Sputtering by highly charged ions: Application of the XY TOF technique to secondary ion ejection from LiF : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **258** (2007) 178

[Lesueur 1993] : D. Lesueur et A. Dunlop : Damage creation via electronic excitations in metallic targets part II, a theoretical model : *Radiation Effects and Defects in Solids Incorporating Plasma Science and Plasma Technology* **126** (1993) 163

[Levallois 1992] : M. Levallois, P. Bogdanski et M. Toulemonde : Induced damage by high energy heavy ion irradiation at the GANIL accelerator in semiconductor materials : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **63** (1992) 14

## Références

- [Li 2000] : F. Li, M. Ishimaru, P. Lu, I. V. Afanasyev-Charkin et K. E. Sickafus : Damage evolution in Xe-ion irradiated rutile (TiO<sub>2</sub>) single crystals : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **166-167** (2000) 314
- [Lindhard 1961] : J. Lindhard et M. Scharff. Energy dissipation by ions in keV region : *Physical Review* **124** (1961) 128
- [Liu 1991] : S. Liu, Y-J. LU, M.M. Kappes et J.A. Ibers : The structure of C<sub>60</sub> molecule X-Ray Crystal structure determination of twin at 100 K : *Science* **254** (1991) 408
- [Mary 1992] : P. Mary, P. Bogdanski, M. Toulemonde, M. Spohr et J. Wetter : Deep-level transient spectroscopy studies of U-irradiated silicon : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **62** (1992) 391
- [Matsuda 1986] : Y. Matsuda, Y. Yamamuri, Y. Ueda, K. Uchino, K. Muraoko, M. Maeda et M. Akazaki : Energy dependance of angular distributions of sputtered particules by ion beam bombardment at normal incidence : *Japanese Journal of Applied Physics* **25** (1986) 8
- [Maunoury 2002] : L. Maunoury, R. Leroy, T. Been, G. Gauber, L. Guillaume, D. Leclerc, A. Lepoutre, V. Mouton, J. Y. Pacquet, J. M. Ramillon et R. Vicquelin et The GANIL ion production group : LIMBE a new facility for low energy beams : *Review of scientific Instruments* **73** (2002) 561
- [Medvedev 2010] : N.A. Medvedev, A.E. Volkov, N.S. Shcheblanov, et Rethfeld : Early stage of the electron kinetics in swift heavy ion tracks in dielectrics : *Physical Review B* **82** (2010) 125425
- [Meftah 1993] : A. Meftah, A. Brisard, J.M. Corstantini, M. Hageali, J.P. Stoquert, F. Studer et M. Toulemonde : Swift heavy ion in magnetic insulators a damage cross-section velocity effects : *Physical Review B* **48** (1993) 920
- [Meguro 2007] : T. Meguro, K. Kobashi, T. Ishii, N. Tsuji, Y. Yamamoto, H. Takai et M. Iwaki : Highly-charged ion induced surface nano-modification : *Surface and Coatings Technology* **201** (2007) 8452
- [Mieskes 1998] : H.D. Mieskes, W. Assmann, M. Brodale, M. Dobler, H. Gluckler, P. Hurtung et P. Stenzel : Measuring sputtering yields of high energy heavy ions on metals : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **146** (1998) 162

## Références

[Mieskes 2003] : H.D. Mieskes, W. Assmann, F. Grüner, H. Kucal, Z.G. Wang et M. Toulemonde : Electronic and nuclear thermal spike effects in sputtering of metals with energetic heavy ions : *Physical Review B* **67** (2003) 155414

[Mo 1995] : S-D. Mo, W. Y. Ching : Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide Rutile, anatase and brookite : *Physical Review B* **51** (1995) 13023

[Mookerjee 2008] : S. Mookerjee, M. Beuve, S.A. Khan, M. Toulemonde et A. Roy : Sensitivity of ion-induced sputtering to the radial distribution of energy transfers a molecular dynamics study : *Physical Review B* **78** (2008) 045435

[Munnix 1984] : S. Munnix et M. Schmeits : Electronic structure of ideal TiO<sub>2</sub>(110), TiO<sub>2</sub>(001) and TiO<sub>2</sub>(100) surfaces, Electronic structure of ideal TiO<sub>2</sub>(110), TiO<sub>2</sub>(001) and TiO<sub>2</sub>(100) surfaces : *Physical Review B* **30** (1984) 2202

[Neidhart 1995] : T. Neidhart, F. Pichler, F. Aumayr, H. P. Winter, M. Schmid et P. Varga. Potential sputtering of Lithium Fluoride by slow multicharged ions : *Physical Review Letters* **74** (1995) 5280

[Neugebauer 2003] : R. Neugebauer, T. Jalowy, J.A.M. Pereira, E.F. da Silveira, H. Rothard, M. Toulemonde et K.O. Groeneveld : The influence of the energy density inside the nuclear track on the secondary-ion emission : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **209** (2003) 62

[Omicron LEED] : Dispositif LEED chez OMICRON, Taunusstein, Allemagne.

[Omicron STM/AFM] : Dispositif STM/AFM, chez OMICRON, Taunusstein, Allemagne.

[Ono 1976] : S. Ono : C-Axis resistivity of graphite in connection with stacking faults : *Journal of the Physical Society of Japan* **40** (1976) 498

[Osmani 2008] : O. Osmani, A. Duvenbeck, E. Akçöltekin, R. Meyer, H. Lebius et M. Schleberger : Calculation of electronic stopping power along glancing swift heavy ion tracks in perovskites using ab initio electron density data : *Journal of Physics Condensed Matter* **20** (2008) 315001

## Références

- [Osmani 2011] : O. Osmani, I. Alzaher, T. Peters, B. Ban d'Etat, A. Cassimi, H. Lebius, I. Monnet, N. Medvedev, R. Rethfeld et M. Schleberger : Damage in crystalline silicon by swift heavy ion irradiation : doi:10.1016/j.nimb.2011.08.036
- [Oura 2003] : K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, M. Katayama : Surface science an introduction : *Springer* (2003) 183
- [Park 2010] : S.Y. Park, H.C. Floresca, Y.J. Suh, M.J. Kim : Electron microscopy analyses of natural and highly oriented pyrolytic graphites and the mechanically exfoliated graphenes produced from them : *Carbon* **48** (2010) 797
- [Pussi 2004] : K. Pussi, J. Smerdon, N. Ferralis, M. Lindroos, R. McGrath et R.D. Diehl : Dynamical low-energy electron diffraction study of graphite (0001) –  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$  – Xe : *Surface Science* **548** (2004) 157
- [Qiu 1983] : Y. Qiu, J.E. Griffith, W.J. Meng, T.A. Tombrello : Sputtering of silicon and its compounds in the electronic stooping region : *Radiation effects* **70** (1983) 231
- [Rotaru 2004] : C. Rotaru. Thèse doctorat en physique milieux denses et matériaux. Université de Caen Basse-Normandie 2004 : SiO<sub>2</sub> sur silicium comportement sous irradiation avec des ions lourds
- [Rothard 2006] : H. Rothard and B. Gervais : Ion beam science solved and unsolved problems. Edité par : Peter Sigmund, Copenhagen 2006 : *Matematisk-fysiske Meddelelser* **52** (2006) 509
- [Schlutig 2001] : Mme Sandrine Schlutig. Thèse doctorat en physique milieux denses et matériaux. Université de Caen Basse-Normandie 2001 : Contribution à l'étude de la pulvérisation et de l'endommagement du dioxyde d'uranium par des ions lourds rapides
- [Shi 2005] : H. Shi, R. I. Eglitis et G. Borstel : Ab initio calculations of the CaF<sub>2</sub> electronic structure and F centers : *Physical Review B* **72** (2005) 045109
- [Sigmund 1969] : P. Sigmund : Theory of sputtering I sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets : *Physical Review* **184** (1969) 383
- [Sigmund 1981a] : P. Sigmund : Sputtering by ion bombardment théoretical concepts : Editée par R. Behrisch : Sputtering by ion bombardment, Springer, Berlin **1** (1981) 9

## Références

- [Sigmund 1981b] : P. Sigmund et C. Claussen : Sputtering from elastic-collision spike in heavy-ion-bombarded metals : *Journal of applied Physics* **52** (1981) 990
- [Soule 1959] : D. E. Soule et J. W. McClure : Band structure and transport properties of single-crystal graphite : *Journal of Physics And Chemistry of Solids* **8** (1958) 29
- [Sporn 1997] : M. Sporn, G. Libiseller, T. Neidhart, M. Schmid, F. Aumayr, H. P. Winter, P. Varga, M. Grether et N. Stolterfoht : Potential sputtering of clean SiO<sub>2</sub> by slow highly charged ions : *Physical Review Letters* **79** (1997) 945
- [SRIM 2008] : J. F. Ziegler et J. P. Biersack : The stopping and range of ions in matter (2008) SRIM: <http://www.srim.org>
- [Sumiya 1996] : T. Sumiya, T. Miura et S. Tanaka : Initial growth stage of CaF<sub>2</sub> on Si(111)-7×7 studied by high temperature UHV-STM : *Surface Science* **357-358** (1996) 896
- [Sunner 1988] : J. Sunner : Mechanism of FAB Spectra : *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **86** (1988) 169
- [Terada 2005] : M. Terada, N. Nakamura, Y. Nakai, Y. Kanai, S. Ohtani, K. Komaki et Y. Yamazaki : Observation of an HCl-induced nano-dot on an HOPG surface with STM and AFM : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **235** (2005) 452
- [Thompson 1987] : M.W. Thompson : The velocity distribution of sputtered atoms : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **18** (1987) 411
- [Tong 1988] : S. Y. Tong, H. Huang et C. M. Wei : Low-energy electron diffraction analysis of the Si(111)7x7 structure : *Journal of Vacuum Science and Technology A* **6** (1988) 615
- [Toulemonde 1992] : M. Toulemonde, C. Dufour et E. Paumier : Transient thermal process after a high-energy heavy-ion irradiation of amorphous metals and semiconductors : *Physical Review B* **46** (1992) 14362
- [Toulemonde 2002] : M. Toulemonde, W. Assmann, C. Trautmann et F. Grüner : Jetlike component in sputtering of LiF induced by swift heavy ions : *Physical Review Letters* **88** (2002) 057602-2

## Références

[Toulemonde 2003] : M. Toulemonde W. Assmann, C. Trautmann, F. Grüner, H. D. Mieskes, H. Kucal et Z. G. Wang : Electronic sputtering of metals and insulators by swift heavy ions : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **212** (2003) 346

[Urbassek 1987] : H.M. Urbasek, et J. Michl : A gas-flow model for the sputtering of condensed gases : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **22** (1987) 480

[Wang 2002] : C.R. Wang, B.H. Müller et K.R. Hofmann : Epitaxy of atomically flat CaF<sub>2</sub> films on Si(111) substrates : *Thin solid Films* **41** (2002) 72

[Watanabe 1999] : M. Watanabe, T. Maruyama et S. Ikeda : Light emission from Si nanocrystals embedded in CaF<sub>2</sub> epilayers on Si(1 1 1) effect of rapid thermal annealing : *Journal of Luminescence* **80** (1999) 253

[Wollschläger 1998] : J. Wollschläger H. Pietsch, R. Kayser et A. Klust : Annealing of CaF<sub>2</sub> adlayers grown on Si(111) : *Thin solid films* **336** (1998) 120

<b>Figure I- 1 :</b> Variation de la perte d'énergie électronique $(-dE/dx)_e$ (en noir), de la perte d'énergie nucléaire $(-dE/dx)_n$ (en rouge) et de la perte d'énergie totale $(-dE/dx)_{tot}$ (en vert) en fonction de l'énergie cinétique $E_c$ du projectile, dans le cas d'une cible de $\text{CaF}_2$ irradiée avec du Xénon [SRIM 2008].	7
<b>Figure I- 2 :</b> Evolution de l'énergie potentielle $E_p$ des ions Xe en fonction de leur état de charge [Dreebit].	16
<b>Figure I- 3 :</b> Image AFM ( $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ) d'une surface de titanate de strontium ( $\text{SrTiO}_3$ ), irradiée par des ions rapides. a) Irradiation à une incidence normale. b) Irradiation à une incidence rasante de $1^\circ$ [Akcöltekin 2011].	18
<b>Figure I- 4 :</b> Rendement de pulvérisation de $\text{SiO}_2$ , irradié par des ions $\text{Ar}^{q+}$ ( $1 < q < 9$ ) et $\text{Xe}^{q+}$ ( $15 < q < 25$ ) d'énergie $E_c$ comprise entre 100 et 1000 eV [Sporn 1997].	22
<b>Figure II- 1 :</b> Structure du graphite composée d'empilements de graphène A et B [Hehr 2007].	28
<b>Figure II- 2 :</b> Image LEED sur SCG(0001), $E = 194$ eV [Pussi 2004, Figure 2].	29
<b>Figure II- 3 :</b> Structure HOPG.	30
<b>Figure II- 4 :</b> a) Transformée du réseau réel au réseau réciproque d'un graphite monocristal, b) Transformée du réseau réel au réseau réciproque des microcristaux d'orientations polaires différentes dans le plan ( $ab$ ).	30
<b>Figure II- 5 :</b> Image LEED sur HOPG(0001), Energie des électrons est de 186 eV.	31
<b>Figure II- 6 :</b> Les trois structures (a) Rutile. (b) Anatase. (c) Brookite du $\text{TiO}_2$ [Mo1995].	32
<b>Figure II- 7 :</b> Maille élémentaire cubique à face centrée du Silicium, le triangle en rouge présente une coupe de la maille suivant la direction (111).	34
<b>Figure II- 8 :</b> Localisation des atomes sur une surface de Si(111). Les atomes ont une forme hexagonale, les sphères rouges représentent les atomes les plus proches de la surface et les bleues, les atomes les plus en profondeur.	35
<b>Figure II- 9 :</b> Maille du Si(111) avec reconstruction $7 \times 7$ , contenant 12 adatoms, 30 dimers et les atomes du volume [Horn-Von Hoegen].	36
<b>Figure II- 10 :</b> a) Maille du Si(111) dans l'espace réel [Horn-Von Hoegen]. b) Image LEED d'une surface Si(111)- $7 \times 7$ , $E_e = 92$ eV.	36
<b>Figure II- 11 :</b> Efficacité de création des structures en surface en fonction du pouvoir d'arrêt électronique [Rotaru 2004].	39



<b>Figure II- 12 :</b> a) Structure (c.f.c) du $\text{CaF}_2$ , les sphères vertes représentent les atomes de fluore et les grises les atomes du calcium. b) La structure (c.f.c) du Si, les sphères bleues expriment les atomes de silicium. ....	40
<b>Figure III- 1 :</b> Dispositif expérimental.....	45
<b>Figure III- 2 :</b> Fenêtre LEED [Omicron LEED].....	47
<b>Figure III- 3 :</b> Plan du dispositif LEED, l'angle de vision maximal du LEED est $102^\circ$ , $E_e$ est l'énergie des électrons, $V_s$ est la tension de l'écran fluorescent, $V_{\text{MCP}}$ est la tension des galettes à Microcanaux, $V_r$ est la tension de retard des électrons rétrodiffusés et MCP galettes à microcanaux. ....	48
<b>Figure III- 4 :</b> Construction de la sphère d'Ewald.....	50
<b>Figure III- 5 :</b> Réseau réciproque LEED sous forme de bâtonnet. ....	51
<b>Figure III- 6 :</b> a) Image LEED sur $\text{TiO}_2(100)$ rutile avant irradiation aux ions Xe à $E_e = 25\text{eV}$ . b) la maille (100) du $\text{TiO}_2$ rutile avec les dimensions $a = b = 4,6 \text{ \AA}$ et $c = 2,9 \text{ \AA}$ , les cercles vides représentent les atomes de Titane et les cercles pleins les atomes d'oxygène. Les plus grands représentent les atomes les plus proches de la surface et les plus petits représentent les atomes les plus profonds [Munnix 1984 fig10]. ....	52
<b>Figure III- 7 :</b> L' angle d'ouverture du dispositif LEED est $102^\circ$ (en vert), l'angle formé entre les (spot 2 et spot 4) avec la cible est $111^\circ$ (en rouge). ....	53
<b>Figure III- 8 :</b> Evolution du spot 1, après l'irradiation avec des ions $\text{Xe}^{14+}$ à plusieurs fluence : $0$ ; $2 \cdot 10^{12}$ ; $4 \cdot 10^{12}$ ; $6 \cdot 10^{12}$ et $10^{14}$ ions/cm <sup>2</sup> .....	54
<b>Figure III- 9 :</b> a) Coupe bidimensionnelle menée sur un spot de diffraction du $\text{TiO}_2$ , b) Intensité $I$ du spot en fonction de la direction $x$ . ....	54
<b>Figure III- 10 :</b> Largeur du pic gaussien $W$ en fonction a) de la fluence d'irradiation du projectile $\text{Xe}^{27+}$ , et b) de l'haute tension de l'écran du LEED. ....	56
<b>Figure III- 11 :</b> Logarithme de l'intensité absolue $A$ du spot 1, en fonction de la fluence des ions $\text{Xe}^{14+}$ . ....	57
<b>Figure III- 12 :</b> Décroissance exponentielle des intensités absolue $A$ du spot 1 en fonction de la fluence $F$ des ions du $\text{Xe}^{14+}$ (en noir) et $\text{Xe}^{27+}$ (en rouge).....	58
<b>Figure III- 13 :</b> Décroissance exponentielle des intensités absolue $A$ du spot 2 en fonction de la fluence $F$ des ions du $\text{Xe}^{14+}$ (en noir) et $\text{Xe}^{27+}$ (en rouge). ....	59
<b>Figure III- 14 :</b> Image LEED sur SCG(0001), énergie des électrons $E = 186 \text{ eV}$ .....	60
<b>Figure III- 15 :</b> Deux orientations O1 et O2 des hexagones, O1 est tournée d'un angle $30^\circ$ par rapport à O2 dans le réseau réel (gauche) et donc aussi dans le réseau réciproque (droite). ...	61

**Figure III- 16 :** a) Image LEED sur le graphite vierge. b) Image LEED sur le graphite irradié avec des ions du  $\text{Xe}^{14+}$  à une fluence de  $3 \cdot 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>. c) Image LEED sur SCG irradié par des ions  $\text{Xe}^{14+}$  avec une fluence de  $8 \cdot 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>. Les trois images sont prises à la même énergie d'électrons,  $E_e = 186$  eV ..... 62

**Figure III- 17 :** Image du graphite obtenue par le LEED. Les coupes radiales sur le spot1 et le spot2 sont utilisées respectivement pour mesurer l'intensité  $I_{tot}$  et  $I'_{tot}$ , les intensités  $I_{tot}$  et  $I'_{tot}$  possèdent la forme gaussienne (Equation III- 6 et Equation III- 7).  $I$  représente la somme de l'intensité du spot et de l'intensité de l'anneau  $I_{an}$ . Avec  $W_s$  et  $W_{an}$  sont respectivement les largeurs des pics gaussiens à  $(I/e)$  et à  $(I_{an}/e)$  ..... 63

**Figure III- 18 :** Coupe obtenue à partir une image, le rayon  $r$  de l'anneau est la distance entre les deux sommets  $S_1S_2$ ,  $S_1$  et  $S_2$  sont obtenus par des fit gaussiens de l'intensité de l'anneau 1 sur les deux extrémités de la coupe. .... 64

**Figure III- 19 :** a) une Coupe radiale et une coupe perpendiculaire b) sont menées sur le spot 1. .... 65

**Figure III- 20 :** Intensité  $R$  du spot 1 en fonction de la fluence des ions  $\text{Xe}^{14+}$  (en noir) et  $\text{Xe}^{26+}$  (en rouge). .... 66

**Figure III- 21 :** Intensité  $R$  du spot 2 en fonction de la fluence  $F$  des ions  $\text{Xe}^{14+}$  (en noir) et  $\text{Xe}^{26+}$  (en rouge). .... 68

**Figure III- 22 :** Intensité  $R$  du spot 3 en fonction de la fluence des ions  $\text{Xe}^{14+}$  (en noir) et  $\text{Xe}^{26+}$  (en rouge). .... 69

**Figure III- 23 :** Intensité  $R$  du spot 4 en fonction de la fluence des ions  $\text{Xe}^{14+}$  (en noir) et  $\text{Xe}^{26+}$  (en rouge). .... 70

**Figure III- 24 :** Image LEED sur le graphite(0001) irradié par des ions  $\text{Xe}^{14+}$  à une fluence  $4 \cdot 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> ..... 71

**Figure III- 25 :** Intensité de l'anneau 1  $J'$  du en fonction de la fluence  $F$  des projectiles  $\text{Xe}^{14+}$  (en noir),  $I_{an1}$  en fonction de la fluence des ions  $\text{Xe}^{26+}$  (rouge). .... 72

**Figure III- 26 :** Schéma expliquant la destruction du graphite cristallin. Deux chemins conduisant à l'amorphisation, le premier chemin passe par la polygonisation en produisant des poly-cristaux (micro-grains) et la destruction des micro-grains conduit à l'amorphisation (flèches continues). Le deuxième chemin conduit à l'amorphisation directe (flèche pointillée). Les processus exprimés par les flèches (continues) sont les plus probables. Les processus exprimés par les flèches (pointillées) sont les moins probables. .... 73

**Figure III- 27 :** Intensité  $J'$  de l'anneau 2 du en fonction de la fluence  $F$  des projectiles  $\text{Xe}^{14+}$  (en noir),  $J'$  en fonction de la fluence des ions  $\text{Xe}^{26+}$  (rouge). .... 74

<b>Figure IV- 1 :</b> Dispositif expérimental UHV d'irradiation du silicium Si(111)-7x7.....	79
<b>Figure IV- 2 :</b> Géométrie de la chambre d'irradiation et de la chambre de pompage différentiel avec la ligne du faisceau. Les vitesses de pompage des pompes turbo moléculaires dans la chambre de pompage différentiel et dans la chambre d'irradiation sont respectivement de 345 L/s et 70 L/s. ....	80
<b>Figure IV- 3 :</b> Schéma de principe d'un microscope à effet tunnel. ....	82
<b>Figure IV- 4 :</b> Image LEED de Si(111)-7x7 préparé par chauffage rapide jusqu'à 1200°C, $E_e = 60$ eV. ....	84
<b>Figure IV- 5 :</b> a) Image STM (500 nm x 500 nm) sur une surface Si(111)-7x7, $V = 1,9$ V et $I_t = 0,6$ nA. ....	85
<b>Figure IV- 6 :</b> Image STM (600 nm x 417 nm) après irradiation avec des ions du Xe à une fluence $10^{12}$ ions/cm <sup>2</sup> , à incidence normale. $V = 2$ V, $I_t = 0,6$ nA. ....	86
<b>Figure IV- 7 :</b> Image STM (800 nm x 800 nm) sur une surface Si(111)-7x7 irradié par des ions Xe à une incidence rasante de 1,5°, avec une fluence de $2 \cdot 10^{12}$ ions/cm <sup>2</sup> , $V = 1,9$ V, $I_t = 0,5$ nA. La flèche noire désigne la direction des ions incidents dans la surface. ....	87
<b>Figure IV- 8 :</b> Image STM (500 nm x 500 nm) sur la surface Si(111)-7x7, après irradiation aux ions du Xe à une fluence de $2 \cdot 10^9$ ions/cm <sup>2</sup> , $V = 1,9$ V, $I_t = 0,5$ nA. La flèche noire désigne la direction des ions incidents sur la surface. ....	88
<b>Figure IV- 9 :</b> Chaîne de défauts électroniques de longueur $\ell$ , $\theta = (2 \pm 0,5)^\circ$ est l'angle formé par la trajectoire du projectile avec la surface de la cible, et $p$ est la profondeur d'excitation du Si. ....	89
<b>Figure V- 1 :</b> Profondeur maximale d'éjection des ions secondaires. ....	93
<b>Figure V- 2 :</b> Irradiation des couches épitaxiales d'un matériau A déposé sur un substrat B. a) Quand l'épaisseur des couches A est inférieure à la profondeur maximale d'éjection des particules secondaires, les particules émises proviennent de matériau A. b) Quand l'épaisseur des couches A est supérieure à cette profondeur, les particules émises proviennent des matériaux A et B. ....	94
<b>Figure V- 3 :</b> Dispositif expérimental de préparation des couches minces du CaF <sub>2</sub> /Si. L'évaporateur est monté à un angle 45° par rapport au plan horizontal, le manipulateur et la balance à quartz sont dans le même plan horizontal de façon qu'il soit au même niveau de l'échantillon. ....	96
<b>Figure V- 4 :</b> Echantillon du Si(111) en chauffage sur la porte cible fabriqué en Molybdène. ....	97

<b>Figure V- 5 :</b> Image STM de la surface Si(111)-7x7, (50nm x 45 nm), $I_t = 1.293$ nA, $V = 1$ V. .....	99
<b>Figure V- 6 :</b> (1 $\mu$ m x 1 $\mu$ m) image AFM sous vide d'un échantillon de Si(111), après le chauffage jusqu'à 1200 °C. ....	100
<b>Figure V- 7 :</b> Image AFM après le dépôt de 1,2 nm de CaF <sub>2</sub> sur le Si(111) à T = 730 °C. La rugosité est de 1 nm. ....	101
<b>Figure V- 8 :</b> Image LEED sur 1,2 nm du CaF <sub>2</sub> déposé sur le Si(111), $E_e = 130$ eV. ....	102
<b>Figure V- 9 :</b> Image LEED sur 11 nm du CaF <sub>2</sub> déposé sur le Si(111), $E_e = 80$ eV. ....	102
<b>Figure V- 10 :</b> AFM (5 $\mu$ m x 5 $\mu$ m) de la surface de CaF <sub>2</sub> /Si(111) d'épaisseur 3,5 nm, la rugosité moyenne de cette surface est de 0,1 nm. ....	103
<b>Figure V- 11 :</b> Dispositif expérimental AoDo, monté sur la ligne physique atomique, l'énergie des ions (3,6 MeV/u – 13 MeV/u). ....	106
<b>Figure V- 12 :</b> Détecteur de projectiles maintenu à 45° par rapport au faisceau d'ions. ....	107
<b>Figure V- 13 :</b> Spectromètre de temps de vol des ions secondaires. ....	109
<b>Figure V- 14 :</b> Cascades électroniques dans un canal des galettes à microcanaux (MCP), montées comme un montage chevron. La face avant des galettes est polarisée à -2 kV. Un signal $V_{stop}$ est récupéré de la face arrière par la détection d'un ion secondaire. ....	110
<b>Figure V- 15 :</b> Anode pour la localisation des ions secondaires, deux fils sont bobinés en parallèle suivant la direction $x$ et deux autres bobinés en parallèle suivant la direction $y$ . ....	112
<b>Figure V- 16 :</b> Chaîne d'acquisition pour mesurer le temps de vol $t$ et localiser chaque ion secondaire. Ampli désigne un amplificateur rapide des signaux, CFD un discriminateur à fraction constante. Les données traitées par le TDC sont envoyées à l'ordinateur d'acquisition en passant par les modules CAMAC et VME. ....	114
<b>Figure V- 17 :</b> Coïncidence "Et" d'un signal stop et la fenêtre 8 $\mu$ s. Le signal coïncidence est ensuite retardé de 9 $\mu$ s, pour former un signal common stop du TDC. ....	115
<b>Figure V- 18 :</b> Coïncidence "Et" entre les deux signaux stop et la fenêtre 8 $\mu$ s donne deux signaux. Seul le premier signal $V_{stop1}$ coïncidence est retardé de 9 $\mu$ s. Le TDC en mode common stop prend le premier signal $C_{stop1}$ retardé comme un signal de common stop. $t_{stop1}$ et $t_{stop2}$ sont mesurés par rapport au signal common stop. ....	116
<b>Figure V- 19 :</b> Evolution du nombre d'événements en fonction de la multiplicité $i$ . ....	118
<b>Figure V- 20 :</b> a) Spectre de temps de vol dont le principe de détection est à un seul hit ( $i = 1$ ). b) Spectre de temps de vol des ions secondaires dont le principe de détection est suivant l'équation V- 9. Les spectres de temps de vol correspondent à la même cible de CaF <sub>2</sub> irradiée par le même projectile Xe, $E_c = 8,5$ MeV. ....	119

**Figure V- 21** : Deux cas à distinguer pendant le bombardement d'un atome de gaz : ..... 121

**Figure V- 22** : Irradiation d'une cible solide, le vecteur vitesse initiale de recul est orienté suivant un angle solide de  $2\pi$  au lieu de  $4\pi$ . Dans ce cas, tous les ions sont émis avec une vitesse initiale  $v_0$ . Le temps de vol  $t_0$  est décalé par rapport au pic grâce à la vitesse initiale  $v_0$ .  
..... 122

**Figure V- 23** : Spectre de la position  $t_y$  en fonction du temps de vol  $t$  des ions secondaires.  $t_y$  et  $t$  sont mesurés en unité de temps (1 canal = 0,5 ns). ..... 123

**Figure V- 24** : Spectre de temps de vol des ions secondaires éjectés du  $\text{CaF}_2(111)$  massif irradié par des ions Xe,  $E_c = 8,5 \text{ MeV/u}$ . ..... 125

**Figure V- 25** : Spectre de temps de vol des ions secondaires éjectés de  $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  irradié par Pb à  $4,5 \text{ MeV/u}$ . ..... 126

**Figure V- 26** : Rendement de pulvérisation relatif normalisé par rapport au pic ( $\text{Ca}^+ + \text{C}_3\text{H}_4^+$ ) d'un cristal massif de  $\text{CaF}_2$  (en noir) et de 11 nm de couches minces  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  (en rouge). ... 128

**Tableau II- 1 :** La structure cristalline et les paramètres de maille du TiO<sub>2</sub> rutile, anatase et brookite [Mo 1995]. ..... 33

**Tableau III- 1 :** Les sections efficaces d'endommagements par les projectiles Xe<sup>14+</sup> et Xe<sup>26+</sup>.  
..... 70

**Tableau V- 1 :** Les échantillons des couches épitaxiales du CaF<sub>2</sub> déposées sur le Si d'épaisseurs variantes entre 1,2 nm et 11 nm..... 103



---

**Résumé :**

Lorsqu'un ion projectile inerte agit avec une surface, il dépose son énergie tout au long de son trajet. L'énergie déposée conduit à la création d'endommagements et à l'émission de particules secondaires, neutres et chargées.

Dans cette thèse, nous avons étudié l'endommagement de surfaces cristallines induit par irradiation aux ions lents et rapides. Nous avons également étudié la pulvérisation d'ions secondaires durant l'irradiation aux ions rapides.

Dans le cas d'irradiation aux ions lents multichargés, nous avons déterminé les sections efficaces d'endommagement par ion incident sur les surfaces cristallines de  $\text{TiO}_2$  et de graphite. Nous avons mis en évidence que l'énergie potentielle du projectile joue un rôle important dans l'endommagement de la surface. Par contre, l'étude d'endommagement surfacique du silicium cristallin s'est révélée insensible à l'irradiation aux ions ( $\text{Xe}$ ,  $E_c = 0,92 \text{ MeV}$ ), où la perte d'énergie électronique est  $12 \text{ keV/nm}$ . L'efficacité maximale pour qu'un ion produise une modification à la surface est  $0,3 \%$ .

Par irradiation aux ions rapides, l'émission d'ions de  $\text{CaF}^+$  par rapport à l'émission de  $\text{Ca}^+$  est plus grande dans le cas d'irradiation d'un cristal massif que dans le cas de couches minces de  $\text{CaF}_2$ .

---

**Ions ejected from the surface: sputtering induced by swift heavy ion irradiation**

---

**Abstract :**

Ion irradiation of solids leads to a deposition of its energy along the ion path. The energy deposited creates damage in the target as well as leads to the sputtering of neutral and charged particles. In this work we studied the damage induced by slow and swift ions in matter. We studied also the sputtering of secondary ions induced by swift heavy ion irradiation.

We have measured the damage cross section of the surface of the Titanium (Insulator surface) and of the graphite (Conductor surface) by slow highly charged ions. The potential energy stored in the projectile has an important role for creating damage at surfaces.

We studied the damage creation at the surface of crystalline silicon by swift heavy ions. We revealed that the c-Si is not sensitive to the irradiation by Xe ion at  $E_c = 0,9 \text{ MeV/u}$ , where the electronic stopping power is  $12 \text{ keV/nm}$ . The maximum efficiency to create a track is  $0,3 \%$ .

Under swift heavy ion irradiation, the emission of the  $\text{CaF}^+$  compared to the  $\text{Ca}^+$  is higher for solid crystals than for thin films of Calcium Fluoride  $\text{CaF}_2$  on Si.

---

**Mots-clefs :** Ions lourds, Electrons de faible energie-diffraction, Microscopie tunnel a balayage, Spectrométrie de masse des ions secondaires, Oxyde de titane, Graphite, Silicium cristallisé, Emission ionique secondaire.

---

**Discipline :** Milieux denses, matériaux et composants

---

**Laboratoire :** CIMAP-GANIL - Centre de recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique  
CIMAP-GANIL, Avenue H. Becquerel, BP 5133, 14070 Caen Cedex 5



