



HAL
open science

Emission ionique des solides à l'impact d'agrégats Au_n^+ (n=1-9) accélérés entre 0.15 et 1.25 MeV

N. Wehbe

► **To cite this version:**

N. Wehbe. Emission ionique des solides à l'impact d'agrégats Au_n^+ (n=1-9) accélérés entre 0.15 et 1.25 MeV. Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2006. Français. NNT: . tel-00097671

HAL Id: tel-00097671

<https://theses.hal.science/tel-00097671>

Submitted on 22 Sep 2006

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

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



N° d'ordre 71-2006
LYCEN – T 2006-11

Thèse

présentée devant

l'Université Claude Bernard Lyon-I

pour l'obtention du

DIPLOME de DOCTORAT
Spécialité PHYSIQUE

(arrêté du 25 avril 2002)

par

Nimer WEHBE

Emission ionique des solides à l'impact d'agrégats Au_n^+ ($n=1-9$) accélérés entre 0.15 et 1.25 MeV

Soutenue le 6 juin 2006
devant la Commission d'Examen

Jury :	M.	G.	Chanfray	Président du jury
	M.	E.	Schweikert	Rapporteur
	M.	S.	Della Negra	Rapporteur
	M.	P.	Toulhoat	
	Mme.	M.	Fallavier	Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon, je remercie l'ensemble du personnel administratif, technique et scientifique de leur accueil.

Je tiens tout d'abord à remercier ma directrice de thèse, Madame Mireille Fallavier, qui n'a jamais cessé de m'aider, me guider et m'encourager tout au long de ce travail. Elle était toujours disponible pour répondre à mes questions et pour engager d'intenses discussions. Ses compétences scientifiques et ses nombreux conseils m'ont permis de progresser et d'évoluer vers une recherche de qualité. J'ai apprécié également la gentillesse, la sympathie et l'hospitalité qu'elle a manifestées à mon égard durant mon séjour au laboratoire. Qu'elle trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

J'adresse de profonds remerciements au CNRS du Liban pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accordant une bourse de thèse qui a permis de financer mon séjour en France. Je lui suis très reconnaissant.

Je ne saurai oublier mon "grand frère" Monsieur Bilal Nsouli, Directeur de la Commission Libanaise de l'Energie Atomique, pour son aide précieuse et illimitée. Il était toujours présent pour me reconforter et me soutenir. Qu'il reçoive toute l'expression de ma reconnaissance.

Je remercie Monsieur Guy Chanfray, Professeur à l'IPNL, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Serge Della Negra, Directeur de Recherche à l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay, pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse et de participer au jury. J'ai particulièrement apprécié la collaboration avec son équipe et les discussions fructueuses qui ont permis de surmonter certaines difficultés pour mener à bien cette étude. L'aide de Madame Sandra Bouneau de l'IPNO m'a beaucoup apporté, je tiens à lui témoigner ma sympathie et ma reconnaissance.

Je remercie Monsieur Emile Schweikert, Professeur à l'Université Texas A&M, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant d'être rapporteur et de participer au jury.

J'adresse également tous mes remerciements à Monsieur Pierre Toulhoat, Directeur de Recherche au CEA et Professeur Associé à l'Université Claude Bernard Lyon-1, qui m'a fait l'honneur de participer au jury.

Ce travail expérimental a nécessité le concours de techniciens compétents qui veillent au bon fonctionnement des installations du laboratoire. J'ai particulièrement apprécié la disponibilité de Monsieur Yves Champelovier. Je le remercie pour sa gentillesse et pour le sourire qui n'a jamais quitté son visage.

J'exprime toute mon amitié aux membres du groupe "Collisions Atomiques dans les Solides" de l'IPNL, en particulier à Jean-Claude Poizat, Cédric Ray, Denis Dauvergne et Michel Chevallier.

Je voudrais enfin remercier tous les collègues et amis que j'ai eu la chance de connaître durant mon séjour en France. Je pense en particulier à Ahlam, Ahmad et Charbel qui ont toujours été à mes côtés pour m'aider et me soutenir. J'ai également une pensée pour Laura, Mounzer, Amar, Imane, Rola, Hasnaa, Mohammad, Jean, Firdaus, Lina, Walid, Mariam, Carlo, Baraa, Wafa, Mabrouk, Khalid, Mazen, Armel, Moussab, Yvonne, Issa, Houssam, Abbass, Chawki, Nayla, Maher, Salem, Mahmoud, Daniel, Aline, Imad, Rabii, Mamdouh, Olga et Alexey. Je leur exprime ma profonde sympathie et leur souhaite beaucoup de bien, un futur très brillant et une vie pleine de réussite.

A la mémoire de ma grand-mère

A mon père

A ma mère

A mes sœurs et à mon frère

Table des Matières

Introduction	1
Chapitre I / L'interaction ion-matière	5
1/ Généralités.....	5
2/ Les collisions élastiques ion-atome.....	6
2-1/ Notion de section efficace.....	9
2-2/ Perte d'énergie des ions à basse énergie.....	10
3/ Les cascades de collisions et la pulvérisation des solides.....	12
3-1/ Régime de faible rendement.....	14
3-2/ Régime des cascades linéaires de collisions.....	14
3-3/ Régime des pointes de collisions.....	15
3-4/ Les simulations en dynamique moléculaire.....	17
4/ L'interaction agrégat-solide.....	18
4-1/ Pénétration des agrégats dans les solides.....	18
4-2/ Pulvérisation à l'impact d'agrégats	20
Bibliographie	23
Chapitre II / Dispositif expérimental	27
1/ Introduction	27
2/ Les faisceaux d'agrégats d'or	29
3/ La chambre d'expérience et le contrôle de la composition du faisceau	33
4/ Le spectromètre de masse par mesure de temps de vol	35
4-1/ Principe de détection	35
4-2/ Le détecteur à galettes de micro-canaux (MCP)	36
4-3/ Variation des rendements d'émission avec la tension V_0 appliquée à la cible	37
4-4/ Principe de mesure des temps de vol avec start électron	40
4-5/ L'efficacité de détection	42
4-6/ Calcul du temps de vol et résolution en masse	43

5/ Le détecteur multi-anode LAG256 de l'IPNO	44
5-1/ Principe de fonctionnement	45
5-2/ Les rendements d'émission	46
5-3/ Influence de la fragmentation des ions après éjection	48
5-4/ L'efficacité de détection	50
Bibliographie	51

Chapitre III / Emission ionique d'une cible d'or53

1/ La cible d'or	54
2/ Rendements d'émission en fonction de la taille n des agrégats Au_n^+ accélérés à 115 keV/atome	55
2-1/ Les spectres de masse d'ions secondaires Au_p^- émis	55
2-2/ Rendements d'émission de l'ion Au_1^- et des agrégats Au_p^-	58
2-3/ Effets non linéaires avec la taille n des projectiles	61
3/ Rendements d'émission en fonction de l'énergie des agrégats Au_n^+ incidents	64
3-1/ Variation des rendements des ions Au_p^- émis	64
3-2/ Comparaison des rendements d'émission ionique et des rendements de pulvérisation	65
Bibliographie	69

Chapitre IV / Emission ionique d'une cible de CsI71

1/ Les spectres de masse des ions secondaires $(CsI)_pI^-$	72
2/ Rendements d'émission mesurés avec une détection mono-anode	76
3/ Rendements d'émission mesurés avec une détection multi-anode	78
3-1/ Multiplicité d'émission ionique	79
3-2/ Rendements d'émission des ions $(CsI)_pI^-$ en fonction de la taille n des agrégats Au_n^+ d'énergie 150 keV/atome	81
3-3/ Rendements d'émission en fonction de la taille n des ions Au_n^+	83
4/ Rendements d'émission ionique en fonction de l'énergie incidente	85
Bibliographie	88

Chapitre V / Emission ionique de molécules organiques	91
1/ Emission ionique de la phénylalanine	92
1-1/ Les spectres de masse	92
1-2/ Multiplicité de l'émission ionique	94
1-3/ Rendements d'émission ionique en fonction de la taille n des projectiles Au_n^+ ..	96
1-4/ Rendements d'émission ionique en fonction de l'énergie des projectiles Au_n^+ ..	98
2/ Emission ionique de la molécule de chlorsulfuron	100
2-1/ Les spectres de masse : Ion moléculaire et fragments	101
2-2/ Rendements d'émission ionique avec la taille n des projectiles Au_n^+	104
2-3/ Rendements d'émission ionique en fonction de l'énergie des projectiles Au_n^+ ..	106
Bibliographie	108
Conclusion	111
Annexe 1 : Rappels sur la structure électronique des agrégats d'or	115
Annexe 2 : Calcul des rendements d'émission avec un détecteur mono-anode	117
Annexe 3 : Calcul des temps de vol	119

Introduction

Lorsqu'un ion accéléré pénètre dans un solide, certains des atomes présents en surface sont éjectés du solide à l'état neutre ou ionisé: c'est le phénomène de pulvérisation. Le ralentissement des ions de basse vitesse dans le solide se fait essentiellement par des collisions élastiques entre l'ion et les atomes du solide. Ce transfert d'énergie aux atomes du solide est à l'origine du déplacement des atomes de leur site initial et peut conduire à l'éjection de certains d'entre eux à travers la surface. Ces atomes et ions du solide ont alors pour la plupart une énergie de quelques électronvolts.

La pulvérisation fut observée pour la première fois au milieu du 19^{ème} siècle dans des investigations des décharges électriques dans les gaz où le bombardement de la cathode par les ions énergétiques du plasma provoquait son érosion [1,2]. Il fallut environ 50 ans pour que le processus physique provoquant la pulvérisation soit reconnu et c'est seulement environ 50 ans plus tard encore qu'une description quantitative plus claire a été développée [3].

Aujourd'hui la pulvérisation est connue comme un phénomène plutôt universel. Toute sorte de particule massive peut éroder la surface de toute sorte de matériaux avec toutefois des efficacités largement différentes. Le phénomène présente deux aspects technologiquement importants. D'une part, la pulvérisation est devenue un outil indispensable dans les technologies actuelles, comme le dépôt de films minces, l'analyse des surfaces, leur usinage et

décapage ou encore la production de faisceaux d'ions à partir de matériaux solides. D'autre part, la pulvérisation constitue un phénomène indésirable, comme dans les décharges dans les gaz où elle provoque l'érosion des parois des enceintes et la contamination du plasma. C'est par exemple un des problèmes les plus critiques dans les expériences sur les plasmas haute température comme ceux des réacteurs de fusion.

L'exploitation à des fins d'analyse des solides des atomes éjectés sous forme d'ions a débuté au milieu du siècle dernier. Elle a donné naissance à la méthode d'analyse SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) et a rapidement conduit à des réalisations techniques de première importance comme par exemple le microscope ionique de Castaing et Slodzian [4]. L'utilisation de la technique SIMS pour caractériser des surfaces a connu un développement significatif avec l'emploi des analyseurs de temps de vol [5]. Ces dispositifs de détection des ions secondaires ont accru la sensibilité de la méthode d'analyse de plusieurs ordres de grandeur. Un autre développement technologique important de l'analyse ToF-SIMS (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) a été l'introduction de sources d'ions à métal liquide LMIS (Liquid Metal Ion Source) utilisant à l'origine des ions Ga [6]. Ces sources ont une plus grande luminosité que les sources à gaz, elles peuvent être pulsées et focalisées jusqu'à une taille micrométrique. Bien que des expériences d'imagerie moléculaire aient rapidement été tentées, de sévères limitations de la sensibilité ont grandement réduit le domaine des applications.

Dans les années 90, il a été mis en évidence que le bombardement d'une surface par des ions poly-atomiques augmente grandement le taux d'émission des ions moléculaires [7]. Cela a conduit à l'introduction de sources d'ions SF_5^+ sur les appareils commerciaux. Cette situation est actuellement changée avec le développement des sources d'agrégats [8], notamment des sources LMIS qui permettent de produire des agrégats d'or ou de bismuth. Néanmoins les études réalisées sur les appareils commerciaux sont limitées à l'emploi d'agrégats de petite taille comme Au_3 ou Bi_5 et de faible énergie, au plus 15 keV/atome [9]. Ce domaine restreint fait que les mécanismes d'interaction responsables de l'amplification des taux d'émission des ions secondaires restent encore incompris et que des recherches sont nécessaires pour déterminer les performances ultimes des agrégats en analyse de surface par spectrométrie de masse.

Au cours de ce travail nous nous sommes intéressés à l'émission ionique des solides induite par l'impact d'agrégats d'or de différentes tailles et accélérés sur l'accélérateur Van de Graaff 2,5 MV de l'IPNL. Les faisceaux d'agrégats d'or produits sur cette machine présentent des caractéristiques uniques: les agrégats triés en masse sont disponibles dans une large gamme de taille, jusqu'à des agrégats de 13 atomes, avec des intensités élevées. Cela permet d'adapter aisément les conditions d'irradiation (taille et énergie de l'agrégat, intensité et taille du faisceau) aux besoins des expériences. La technique de mesure de l'émission ionique repose sur la détection événement par événement de tous les ions éjectés du solide lors de l'impact d'un agrégat d'or incident, la mesure du temps de vol des ions permettant leur identification en masse.

Nous nous sommes intéressés tout d'abord à l'émission ionique d'une cible d'or. Cette étude est une suite logique de l'étude de la pulvérisation des métaux réalisée antérieurement avec les agrégats d'or du Van de Graaff. Les taux de pulvérisation exceptionnellement élevés mesurés avec des cibles d'or et d'argent avaient mis en évidence les effets non linéaires dans les interactions des agrégats dans les solides qui sont liés à la grande densité du dépôt d'énergie. Bien que ces résultats soient caractéristiques de la matière éjectée à l'état neutre, des effets semblables pouvaient être attendus sur la fraction ionisée de la matière éjectée. Le rôle de la taille et de l'énergie des agrégats sur le rendement d'émission ionique montré dans le cas d'une cible d'or nous a conduit à étendre cette étude à d'autres solides que les métaux. Nous avons choisi des solides de propriétés très différentes, un solide isolant l'iodure de césium et enfin des molécules organiques de phénylalanine et de chlorsulfuron qui sont, respectivement, une molécule biologique et une molécule de pesticide. Pour ces matériaux nous avons mesuré la multiplicité des ions émis en utilisant le détecteur multi-anode LAG256 de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay afin d'avoir accès aux rendements réels d'émission.

Nous faisons dans le premier chapitre quelques rappels sur les collisions atomiques des ions dans les solides, les différents modèles théoriques de la pulvérisation par bombardement ionique et l'interaction agrégat-solide. Nous décrivons ensuite l'ensemble du dispositif expérimental, de la production des faisceaux d'agrégats d'or au spectromètre de temps de vol utilisé pour la détection et l'identification des ions secondaires. Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'émission ionique de l'or, puis nous présentons les expériences avec l'iodure de césium dans le chapitre 4 et enfin dans la dernière partie nous nous intéressons aux molécules organiques.

Bibliographie

- [1] W.R. Grove
Philos. Mag. 5 (1853) 203
- [2] J.P. Gassiot
Philos. Trans. R. Soc. London 148 (1858) 148
- [3] P. Sigmund
Phys. Rev. 184 (1969) 383
- [4] R. Castaing, G. Slodzian
J. Microscopie (1962) 395
- [5] K.G. Standing, R.C. Beavis, W. Ens, B.W. Schueler
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 53 (1983) 125
- [6] R. Levi-Setti, Y.L. Wang, G.J. Crow
J. Phys. (Paris) 45 (1984) C9-147
- [7] A.D. Applehans, J.E. Delmore
Anal. Chem. 61 (1989) 1087
- [8] D.G. Castner
Nature 422 (2003) 129
- [9] F. Kollmer
Appl. Surf. Sci. 231-232 (2004) 153

Chapitre I

L'interaction ion-matière

I-1/ Généralités

Un projectile incident est caractérisé par sa masse atomique M ; son numéro atomique Z , sa charge q et son énergie initiale E . Lorsqu'il pénètre dans une cible ce projectile est ralenti en transmettant de l'énergie aux électrons et atomes de la matière traversée par plusieurs processus. D'où la notion de ralentissement des projectiles par perte d'énergie dE . Cette dernière est proportionnelle à l'épaisseur traversée dX de la matière cible. On appelle pouvoir d'arrêt S de la matière pour les ions incidents la perte d'énergie par unité de longueur, soit dE/dX , elle est exprimée souvent en $\text{MeV}/(\text{g}/\text{cm}^2)$ et les longueurs sont exprimées en g/cm^2 plutôt qu'en cm ($l(\text{g}/\text{cm}^2) = \rho(\text{g}/\text{cm}^3) \times l(\text{cm})$) où ρ est la densité).

Quand on s'intéresse à l'interaction ion-solide du côté de l'ion incident, on étudie la perte d'énergie, la trajectoire et les variations d'état de charge. Du côté de la matière irradiée on considère ses transformations physico-chimiques sous l'effet de l'énergie reçue, telles que les dommages d'irradiation, la pulvérisation des atomes de surface ou l'implantation ionique. Les conséquences de l'interaction d'une particule chargée avec la matière peuvent être classées comme suit:

- Excitation et ionisation des électrons des atomes de la matière cible
- Collision ions atomes
- Génération de photons
- Réactions nucléaires

Tous ces phénomènes ont lieu lors de la pénétration d'un projectile dans la matière mais avec des probabilités différentes qui dépendent des caractéristiques de l'ion incident et de la nature des atomes cible.

La vitesse orbitale moyenne des électrons d'un atome de numéro atomique Z s'exprime par la relation $v_{\text{orb}} = v_0 Z^{2/3}$ où v_0 est la vitesse de Bohr, la vitesse orbitale de l'électron de l'atome d'hydrogène ($v_0 = 2.2 \cdot 10^6$ m/s). Quand la vitesse v de l'ion est élevée, très supérieure à la vitesse moyenne des électrons du milieu, soit $v \gg v_0 Z_2^{2/3}$ (Z_2 est le nombre d'électrons de l'atome cible), l'ion incident perd son énergie par collision avec les électrons du milieu (interaction la plus probable) en créant des ionisations et excitations des atomes cible, d'où la notion de perte d'énergie électronique notée $(dE/dX)_e$. Dans le cas de la perte d'énergie nucléaire $(dE/dX)_n$, les interactions se font entre les ions incidents et les atomes de la cible, elle est plus probable à faible vitesse de l'ion $v < v_0 Z_2^{2/3}$. Le pouvoir d'arrêt total s'écrit : $(dE/dX)_{\text{total}} = (dE/dX)_e + (dE/dX)_n$. Notons qu'aux grandes vitesses les projectiles incidents peuvent engendrer des réactions nucléaires, réactions qui se font entre le projectile incident et le noyau de l'atome de la cible, ce sont des réactions très spécifiques et rares et qui dépendent du couple ion-noyau. Le processus de génération des photons n'est important que pour des vitesses dites relativistes donc très élevées.

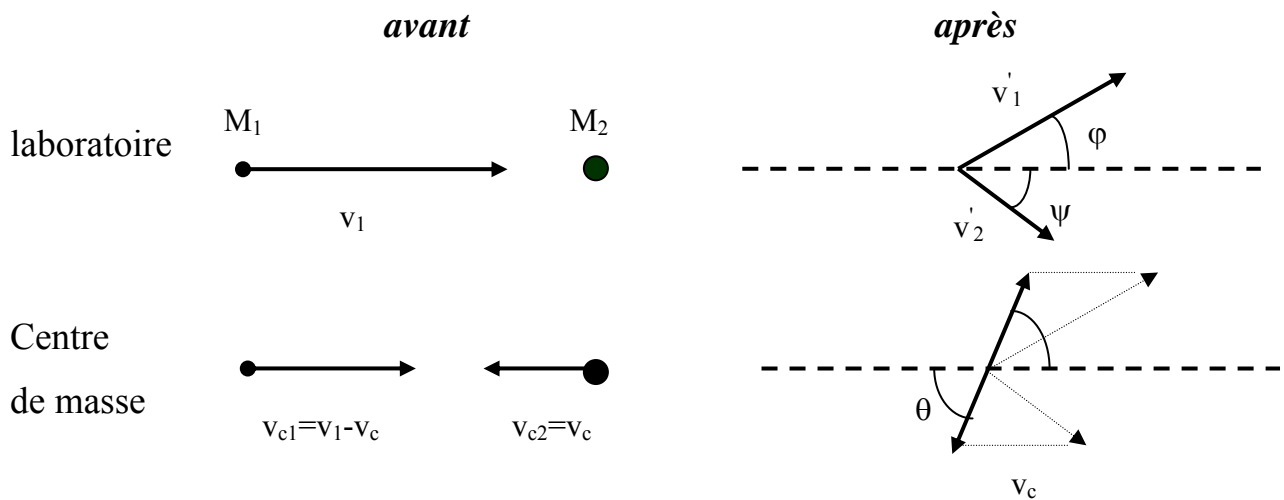
Nos études avec les ions Au^+ et les agrégats d'atomes d'or accélérés à des énergies de l'ordre du MeV se situent donc dans le domaine des basses vitesses. On se limitera dans la suite de ce chapitre à ce domaine où les interactions prépondérantes sont les collisions ion-atome.

I-2/ Les collisions élastiques ion-atome

Lorsqu'ils pénètrent dans un solide, les ions projectiles transfèrent leur énergie à travers des nombreuses collisions avec les atomes de la cible. Une fraction des ions incidents peut repartir en direction de la surface (et même quitter le solide), on les appelle "backscattered ions". L'autre fraction pénètre dans le solide on les appelle "forward scattered ions". Dans le cas d'une cible mince, certains d'entre eux peuvent la traverser et émerger de la face de sortie de la cible, mais la plupart des ions incidents sont stoppés dans la cible où ils sont implantés. La collision entre les projectiles incidents et les atomes de la cible dans laquelle l'énergie

cinétique et la quantité de mouvement sont conservées est dite collision élastique. Dans la collision inélastique, l'énergie est transférée aux électrons du milieu.

Considérons dans le laboratoire une collision élastique entre un projectile incident de masse M_1 , de vitesse v_1 , et un atome cible de masse M_2 et au repos ($v_2=0$). Soit φ l'angle de déflexion du projectile et ψ l'angle de recul de l'atome de la cible après collision, v'_1 et v'_2 leurs vitesses également après la collision. On considère le centre de masse du système avec les paramètres v_{c1} , v_{c2} et θ qui représentent respectivement la vitesse du projectile, de l'atome de la cible et l'angle de déflexion du projectile.



On peut écrire les relations suivantes:

$$v_{c2} = v_c \quad ; \quad v_c = M_1 v_1 / (M_1 + M_2) \quad \text{et} \quad v_{c1} = M_2 v_1 / (M_1 + M_2)$$

$$\theta/2 + \psi = \pi/2 \quad \text{d'où} \quad \psi = (\pi - \theta)/2$$

$$v'_1 \sin \varphi = v_{c1} \sin \theta \quad ; \quad v'_1 \cos \varphi = v_{c1} \cos \theta + v_c$$

$$\text{donc:} \quad \text{tg} \varphi = M_2 \sin \theta / (M_1 + M_2 \cos \theta)$$

l'énergie transférée à la particule de masse M_2 est:

$$E'_2 = 1/2 M_2 v'^2_2 \quad \text{où} \quad v'_2 = 2 v_c \sin \theta / 2$$

Donc:

$$E'_2 = 2 \frac{M_2 M_1^2}{(M_1 + M_2)^2} v_1^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

$$\text{soit} \quad \boxed{E'_2 = 4 \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \sin^2 \frac{\theta}{2} = T_{\max} \sin^2 \frac{\theta}{2}} \quad \text{où} \quad E = \frac{1}{2} M_1 v_1^2 \quad \text{et} \quad T_{\max} = 4 \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E$$

On remarque que l'énergie transférée est maximale lorsque $M_1 = M_2$ ($T_{\max} = E$) et elle décroît fortement lorsque la collision est dissymétrique.

L'énergie résiduelle du projectile est:

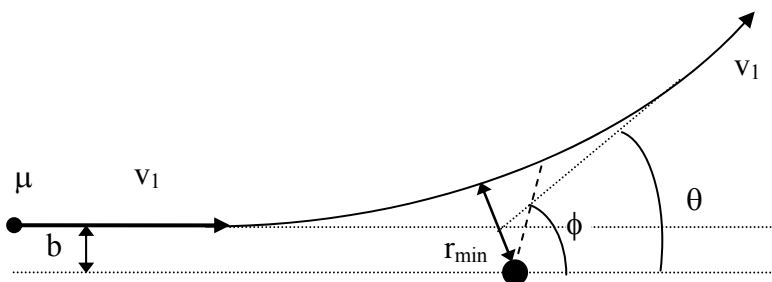
$$E_1(\theta) = \left[1 - 4 \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \right] E$$

Exprimée en fonction de l'angle de déflexion dans le laboratoire, la formule précédente s'écrit:

$$E_1(\varphi) = \left[\frac{\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2 \sin^2 \varphi} + \frac{M_1}{M_2} \cos \varphi}{1 + \frac{M_1}{M_2}} \right]^2 E = K(\varphi) E$$

Cette formule est utilisée en spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) pour caractériser l'énergie d'une particule rétrodiffusée à un angle donné. Cette énergie dépend de la masse du centre diffuseur et de l'énergie incidente. Lorsque le projectile est beaucoup plus léger que la cible ($M_1 \ll M_2$), tous les angles de déflexion sont possibles cinématiquement et l'énergie du projectile est presque inchangée, l'angle de recul de l'atome de la cible est compris entre 0° et 90° . Dans le cas inverse ($M_1 > M_2$), qui est le cas le plus fréquent avec des ions Au^+ , l'énergie du projectile varie peu également, et seuls les angles avant sont permis (faibles déflexions). Dans le cas particulier où $M_1 = M_2$ le projectile peut être stoppé dans une collision où il transfère toute son énergie à l'atome diffuseur ($T_{\max} = E$).

L'angle de déflexion θ peut être calculé dans le référentiel du centre de masse. Pour cela on considère la trajectoire de la particule de masse réduite $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ et de vitesse v_1 lors d'une collision avec un centre diffuseur fixe de masse infinie.



b est le paramètre d'impact de la collision, $V(r)$ le potentiel d'interaction mis en jeu dans la collision et r_{\min} la distance minimale d'approche. On en déduit alors l'angle de déflexion:

$$\theta = \pi - 2 \int_{r_{\min}}^{\infty} d\phi(r) = \pi - 2 \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{b}{r^2} \frac{dr}{\sqrt{1 - \frac{V(r)}{E} - \frac{b^2}{r^2}}}$$

I-2-1 Notion de section efficace:

L'angle de diffusion θ est une fonction du paramètre d'impact b . La conservation d'un flux de particules compris entre b et $b+db$ permet de définir la section efficace telle que:

$$d\sigma = 2\pi b db$$

En utilisant l'angle solide différentiel $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$, la section efficace différentielle s'écrit:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{b(\theta) |db|}{\sin\theta |d\theta|}$$

La section efficace est une mesure de la probabilité de déflexion d'un ion à un angle θ . Pour la calculer le potentiel d'interaction doit être connu.

Cas du potentiel coulombien:

C'est le cas le plus simple car il ne tient pas compte de l'écrantage de la charge du noyau par les électrons. L'énergie potentielle de deux charges Z_1 et Z_2 ponctuelles séparées d'une

distance r est : $V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}$

On définit le diamètre de collision r_m^0 tel que $\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_m^0} = \frac{1}{2} \mu v_1^2$

$r_m^0 = \frac{2Z_1 Z_2 e^2}{\mu v_1^2}$ c'est la distance minimale d'approche à paramètre d'impact nul ($b=0$). L'angle de

diffusion dans le référentiel du centre de masse s'écrit simplement: $\text{tg}\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{r_m^0}{2b}$

La section efficace différentielle en angle $\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{b(\theta) |db|}{\sin\theta |d\theta|}$ s'écrit:

$$\boxed{\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r_m^0{}^2}{16 \sin^4 \frac{\theta}{2}} = \frac{Z_1 Z_2 e^4}{4(\mu v_1^2)^2 \sin^4 \frac{\theta}{2}}}$$

Cette formule est connue sous le nom de formule de Rutherford. En utilisant l'équation de l'énergie transférée lors de la collision $T = T_{\max} \sin^2 \frac{\theta}{2}$ et avec $\frac{d\Omega}{dT} = \frac{4\pi}{T_{\max}}$, on obtient la section efficace différentielle en énergie transférée telle que:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{2\pi Z_1^2 Z_2^2 e^4}{M_2 v_1^2} \frac{1}{T^2}$$

On constate que la section efficace varie en $1/E$ et $1/T^2$: la diffusion élastique est plus probable pour les faibles énergies incidentes et les faibles moments transférés.

Cas des potentiel "réalistes":

Des modèles théoriques ou empiriques ont tenté de tenir compte de l'écrantage de la charge ponctuelle du noyau cible par son cortège d'électrons, lors de l'interaction avec un ion incident. Un des plus couramment employés est le modèle statistique de Thomas Fermi. Dans ce modèle le noyau est entouré par un nuage d'électron dont la densité diminue au fur et à mesure qu'on s'éloigne du noyau. Le potentiel d'interaction s'écrit:

$$V(r) = \frac{Ze}{r} \phi\left(\frac{r}{a}\right)$$

où $\phi(r/a)$ est la fonction d'écran qui dépend de la distance r entre les deux noyaux, a est le rayon d'écran : $a = 0.8853 a_0 Z^{-1/3}$ avec $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ qui est le rayon de Bohr. Il n'existe pas de solution analytique pour exprimer la fonction d'écran ϕ . Différentes approximations permettent d'obtenir une approche analytique de la fonction d'écran, donc du potentiel Thomas Fermi comme l'approximation de Molière : $\phi_M(x) = 0,35e^{-0,3x} + 0,55e^{-1,2x} + 0,1e^{-6x}$

ou l'approximation de Lindhard : $\phi_L(x) = 1 - \frac{x}{\sqrt{x^2 + 3}}$

Si l'ion projectile est lui-même écranté par ses propres électrons, Lindhard a proposé le rayon d'écran $a = \frac{0,8853a_0}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}$ où Z_1 est le nombre moyen d'électrons liés du projectile.

Le calcul de la section efficace différentielle de diffusion élastique par un potentiel écranté n'est pas direct en général. Lindhard a montré qu'en introduisant des variables réduites pour l'énergie et le transfert d'énergie, la section efficace différentielle en transfert d'énergie peut être représentée par une courbe universelle valable pour tout couple ion-atome.

- énergie réduite : $\varepsilon = \frac{a}{r_m^0} = \frac{M_2}{M_1 + M_2} \frac{a}{Z_1 Z_2 e^2} E$
- transfert d'énergie réduite : $t = \varepsilon^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} = \varepsilon^2 \frac{T}{T_{\max}}$

I-2-2 Perte d'énergie des ions à basse énergie

Perte d'énergie par collisions élastiques : pouvoir d'arrêt nucléaire

La perte d'énergie par collisions élastiques entre le projectile et les atomes cibles est appelée perte d'énergie nucléaire. Cette perte d'énergie par unité de longueur est le pouvoir d'arrêt nucléaire de la cible. Lorsque le projectile incident possède une énergie faible, les diamètres

de collision avec un atome cible sont très grands et les sections efficaces d'interaction entre l'ion et l'atome deviennent alors considérables. A basse énergie, le pouvoir d'arrêt nucléaire $(dE/dX)_{\text{nuc}}$ devient prépondérant.

La théorie LSS (Lindhard, Scharff, Schiott) introduit deux nombres sans dimension, l'énergie réduite ε déjà citée dans le paragraphe précédent et la longueur réduite ρ .

$$\rho = 4\pi a^2 N \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} x \quad \text{où } x \text{ est le chemin parcouru dans la cible de densité atomique } N.$$

J.P. Biersack a donné une expression analytique du pouvoir d'arrêt nucléaire réduit

$$\left(\frac{d\varepsilon}{d\rho} \right)_n = \frac{0,5 \ln(1+\varepsilon)}{\varepsilon + 0,10718 \varepsilon^{0,37544}}$$

$$\left(\frac{dE}{dx} \right)_n = \frac{E \rho}{\varepsilon x} \left(\frac{d\varepsilon}{d\rho} \right)_n = 4\pi N a \frac{M_1}{M_1 + M_2} Z_1 Z_2 e^2 \left(\frac{d\varepsilon}{d\rho} \right)_n$$

Perte d'énergie par collisions inélastiques : pouvoir d'arrêt électronique

A basse vitesse la perte d'énergie par collisions inélastiques avec les électrons de la cible résulte des transferts d'électrons entre le projectile et l'atome cible. L'énergie perdue par le projectile est proportionnelle à sa vitesse. La théorie LSS en donne l'expression suivante :

$$\left(\frac{dE}{dx} \right)_e = 8\pi N Z_1^{1/6} e^2 a_0 \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}} \left(\frac{v}{v_0} \right)$$

La **figure 1** ci-dessous montre la variation des pertes d'énergie électronique et nucléaire des ions Au^+ dans une cible de carbone amorphe et dans une cible d'or entre 10 keV et 5 MeV. Dans le domaine d'énergie de nos expériences, entre 17 et 300 keV/atome, la perte d'énergie est majoritairement de type nucléaire.

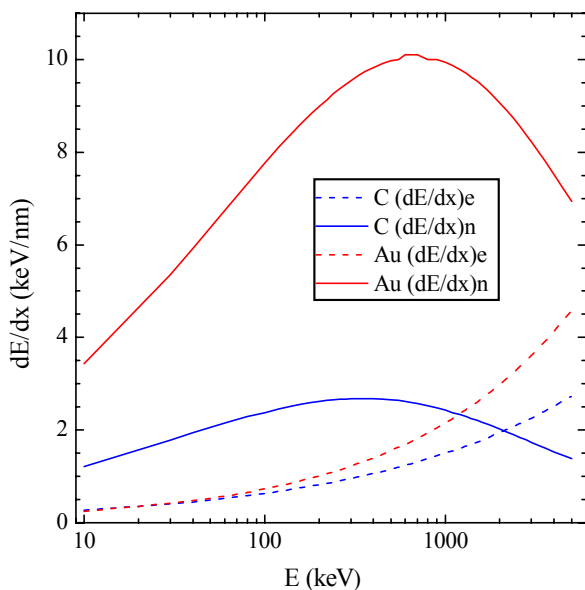
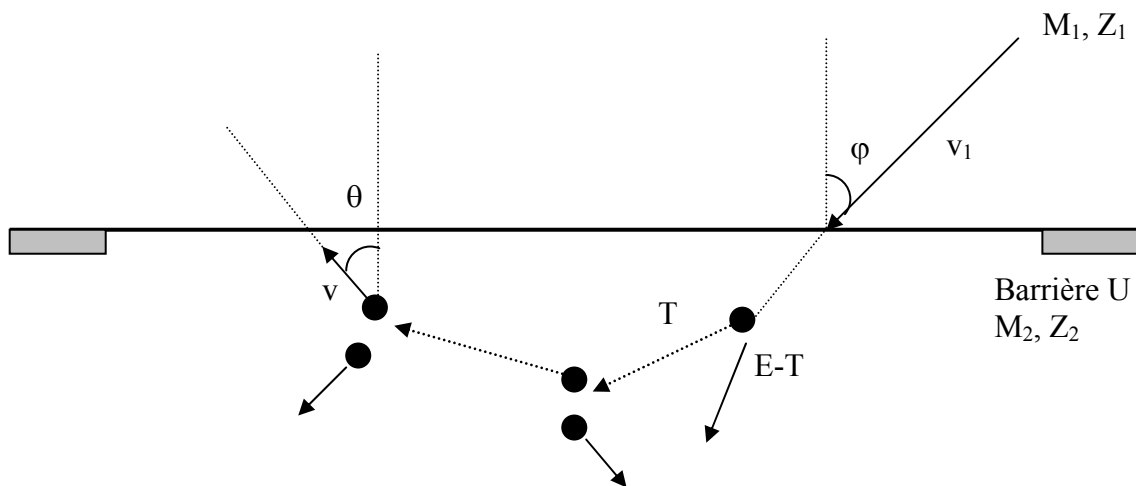


Fig.1: Variation des pertes d'énergie électronique et nucléaire d'un ion Au^+ dans des cibles de carbone et d'or en fonction de l'énergie incidente.

I-3/ Les cascades de collisions et la pulvérisation des solides

Les collisions ion-atome provoquent de forts transferts de quantité de mouvements et la trajectoire de l'ion est constituée de brusques changements de direction, entre lesquels l'ion perd de l'énergie dans les interactions inélastiques avec les électrons (perte d'énergie électronique). Au cours d'une collision élastique l'ion transfère une partie T de son énergie cinétique à l'atome cible. On définit l'énergie seuil de déplacement E_d comme l'énergie T minimum nécessaire pour déplacer un atome de son site. Un atome de recul primaire d'énergie plus grande que E_d peut induire tout un ensemble de déplacements atomiques formant une cascade de collisions. La multiplication de la cascade cesse quand l'énergie transférée T devient inférieure à E_d . Quand la cascade cesse, un certain nombre d'atomes ont été déplacés de leur site en laissant des lacunes dans le solide. Près de la surface des atomes de la cascade peuvent franchir la surface et passer dans le vide : c'est le phénomène de pulvérisation qui est présenté dans le schéma ci-dessous.



Pour être éjecté un atome doit franchir la barrière de potentiel de surface U qui est généralement assimilée à l'énergie de sublimation du solide ou l'énergie de cohésion de surface. Le passage de la surface n'est possible que si la composante normale à la surface de l'énergie cinétique de l'atome à l'intérieur du solide est plus grande que la barrière de potentiel :

$$\frac{1}{2}M_2v^2\cos^2\theta > U$$

Parmi les entités pulvérisées on distingue les atomes, molécules et agrégats neutres ainsi que les ions chargés négativement ou positivement. On appelle rendement de pulvérisation Y d'une entité donnée, pour un couple ion-solide, le nombre total (neutres + chargés) d'entités pulvérisées par ion incident. Les entités émises à l'état neutre sont les plus abondantes et le

rendement de pulvérisation est généralement assimilé au rendement des neutres. Le rendement de pulvérisation Y dépend des caractéristiques de l'ion incident (Z_1 , M_1 , E_0), de la direction du faisceau incident par rapport à la normale à la cible et de la nature de la cible (M_2 , Z_2 , structure du solide). Mais il est surtout gouverné par la distribution des vitesses des atomes du solide mis en mouvement au voisinage de la surface. Cela a conduit P. Sigmund à proposer une classification des régimes de pulvérisation [1] telle qu'illustrée dans la **figure 2**.

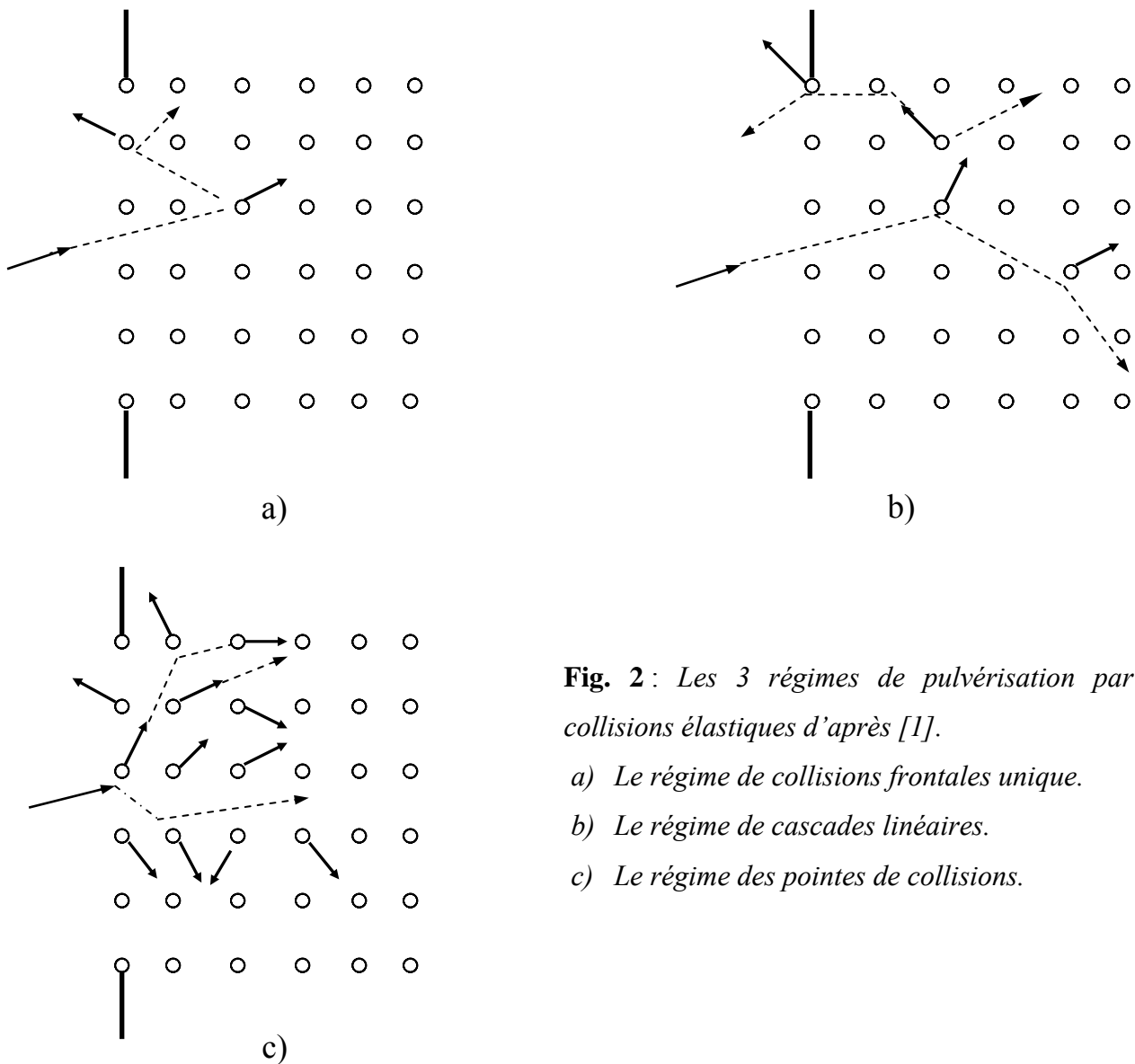


Fig. 2 : Les 3 régimes de pulvérisation par collisions élastiques d'après [1].

- a) Le régime de collisions frontales unique.
- b) Le régime de cascades linéaires.
- c) Le régime des pointes de collisions.

I-3-1 Régime de faible rendement

Le régime du faible rendement se rencontre par exemple dans le cas du bombardement d'une cible par des ions incidents de faible masse, comme les ions H^+ , ayant une énergie inférieure au keV. L'énergie transférée aux atomes cible est si faible (quelques électron-volts) que la production d'une cascade de recul est improbable. L'émission dépend de l'angle d'incidence et elle est plus élevée pour les angles d'éjection rasants. Le projectile possède également une probabilité de déflexion élevée. Un ion incident rétrodiffusé peut transférer à un atome de surface une quantité d'énergie suffisante pour vaincre la barrière du potentiel de la surface. Le rendement de pulvérisation typique dans ce régime est très inférieur à l'unité.

I-3-2 Régime des cascades linéaires de collisions

Une cascade de collision est dite linéaire si le nombre d'atomes mis en mouvement est petit devant le nombre total d'atomes cible dans le volume de la cascade. La densité d'atomes de recul est suffisamment faible de sorte que les collisions avec des atomes cible au repos prédominent et que les collisions entre atomes de recul en mouvement sont rares. La densité d'énergie déposée dans le solide est peu élevée et cela implique que le rendement de pulvérisation est faible devant le nombre total d'atomes cible dans la zone de surface affectée par la particule incidente. Les cascades linéaires peuvent être décrites par les équations de transport de type Boltzmann. Les simulations de type Monte Carlo comme le programme SRIM [3] sont par nature linéaires. Les deux approches sont équivalentes, dans les deux cas la collision suit la loi des collisions binaires et les statistiques sont représentées par une distribution de Poisson. Le rendement de pulvérisation dans une cascade linéaire, selon le formalisme proposé par P. Sigmund [2] est donné par :

$$\boxed{Y = \Lambda F_D} \quad \text{avec} \quad F_D = \left(\frac{dE}{dx} \right)_n \alpha \left(\frac{M_2}{M_1}, \theta, E \right)$$

$$\text{et} \quad \Lambda = \frac{\Gamma_m}{8(1-2m)} \frac{1}{NC_m U^{1-2m}}$$

- F_D représente l'énergie déposée par unité de longueur en surface.
- $(dE/dx)_n$ est le pouvoir d'arrêt nucléaire.
- α est une fonction sans dimension du rapport des masses de l'atome cible et du projectile, de l'angle d'incidence θ et de l'énergie E du projectile.

- Λ est une constante du matériau qui contient le potentiel de surface U , la densité atomique N , les paramètres de section efficace m et C_m , et une quantité sans dimension Γ_m qui dépend de m .

P. Sigmund en a également proposé une expression plus aisément utilisable :

$$Y_{lim} = \frac{0.0484F_D}{N\lambda_0 a^2 U} \quad \text{avec } \lambda_0 \approx 24 \text{ et } a = 0.219\text{\AA}$$

On remarque que le rendement de pulvérisation Y est proportionnel à l'énergie déposée F_D et inversement proportionnel au potentiel de surface U .

I-3-3 Régime des pointes de collisions

Le terme "pointe" ou "spike" en anglais est utilisé pour décrire le volume d'une cascade de collisions dans lequel un grand nombre d'atomes sont en mouvement. On est dans cette situation lorsque l'énergie de recul de l'atome qui a initié la cascade est suffisamment faible de sorte que la distance parcourue par les atomes dans cette région est courte. La déviation de la loi de la cascade linéaire de collisions est due à la densité d'énergie déposée qui est très élevée au sein de la pointe. Si la dissipation de l'énergie par le réseau environnant est faible, l'énergie de recul reste confinée dans le volume de la cascade pendant des temps d'environ 10^{-11} s. Des énergies moyennes par atome de l'ordre de l'énergie de sublimation sont atteintes. Dans un tel régime les atomes sont émis par évaporation de la surface "chauffée" par la cascade dense plutôt que par des collisions binaires entre un atome de recul et un autre atome fixe. La proportionnalité entre l'énergie déposée par le projectile incident et le nombre des particules émises disparaît. Il en résulte un accroissement non linéaire des rendements de pulvérisation avec l'énergie déposée. Cet accroissement est d'autant plus important que le pouvoir d'arrêt nucléaire est élevé (ion projectile de masse élevée) et que l'énergie de recul des atomes de la cible est faible (atomes de masse élevée). Le moyen le plus efficace pour augmenter considérablement la densité d'énergie dans une cascade est l'utilisation des ions moléculaires et des agrégats.

Un modèle physique, proposé par P. Sigmund, tente d'expliquer ce phénomène et de déterminer les conditions nécessaires à la production d'une pointe. Le cas d'une pointe de géométrie cylindrique autour de la trace de l'ion incident est décrit par le formalisme de Sigmund-Claussen [4]. Le volume où se produit la pointe thermique est un gaz dense de température $T(\rho, t)$ qui dépend du temps et de la distance ρ à la trajectoire du projectile.

La largeur initiale de la pointe est $\langle \rho_0 \rangle^{1/2}$. Le transport d'énergie à l'intérieur de ce volume est déterminé par une diffusivité thermique κ dépendant de la température.

$$\kappa = \frac{25}{48} \frac{1}{N \lambda_0 a^2} \left(\frac{kT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad \text{où } N \text{ est la densité atomique des atomes de la cible de masse } M,$$

k est la constante de Boltzmann, λ_0 et a sont les paramètres Born – Mayer définis précédemment.

La résolution de l'équation de transport de la chaleur pour une symétrie cylindrique permet d'exprimer la température de la pointe en fonction de F'_D , l'énergie déposée par unité de longueur de trace.

$$T(\rho, t) = t^{-2/3} \left[A - \frac{\rho^2}{12 \kappa T^{-1/2} t^{2/3}} \right]^2 \quad \text{où } A = \left(\frac{F'_D}{6 \pi \kappa T^{-1/2} N k} \right)^{1/3}$$

Le profil de température se développe lentement dans le temps, $\langle \rho^2 \rangle \propto t^{2/3}$.

Finalement le rendement de pulvérisation par pointe thermique est :

$$Y_{therm} = 0.036 \left(\frac{\lambda_0 a^2 F'_D{}^2}{U^2} \right) g \left(\frac{U}{kT_0} \right)$$

la fonction $g \left(\frac{U}{kT_0} \right)$ ne peut pas être calculée analytiquement, mais on peut faire les

approximations suivantes : $g \left(\frac{U}{kT_0} \right) = 1 - 3 \left(\frac{U}{kT_0} \right)^2$ pour les petites valeurs de $\frac{U}{kT_0}$

et $g \left(\frac{U}{kT_0} \right) = 3 \exp \left(- \frac{U}{kT_0} \right)$ pour les grandes valeurs ($> \sim 5$) de $\frac{U}{kT_0}$

T_0 est la température initiale du cœur de la pointe au temps t_0 , elle est liée à F'_D par la relation

$$kT_0 = \frac{F'_D}{2 \pi N \langle \rho_0^2 \rangle}$$

Le rendement total de pulvérisation Y est égal à la somme des rendements linéaires et thermiques : $Y = Y_{lin} + Y_{therm}$

Le rendement thermique peut être comparé au rendement linéaire

$$Y_{lin} = \frac{0.0484 F'_D}{N \lambda_0 a^2 U} \quad \text{où } F'_D = F'_D(x=0) \text{ est l'énergie déposée en surface}$$

- Alors que Y_{lin} est proportionnel à l'énergie déposée en surface F'_D , Y_{therm} varie plus rapidement que F'^2_D car $g(U/kT_0)$ croît avec F'_D .
- Les deux rendements augmentent avec le rapport de l'énergie déposée à l'énergie de liaison des atomes dans le solide (F'_D/U et F'_D/U).

- Pour des projectiles atomiques, le maximum de Y_{therm} est obtenu pour une énergie incidente toujours inférieure au maximum du pouvoir d'arrêt nucléaire.
- Pour des projectiles polyatomiques composés de n atomes, Y_{th} croit plus rapidement que n^2 alors que Y_{lin} est toujours proportionnel à n à vitesse constante.

Il convient de noter que ce formalisme pour une pointe de collisions cylindrique ne prend pas en compte le refroidissement de la pointe dû à l'évacuation d'une partie de l'énergie par le processus de pulvérisation, les fluctuations dans les processus de dépôt d'énergie et la formation de cratères en surface.

D'autres modèles ont également été proposés pour décrire le phénomène de pulvérisation dans le régime de la pointe. On peut citer des mécanismes collectifs comme le modèle du flux gazeux [5] et le modèle de l'onde de choc [6]. Tous ces modèles ont en commun le concept d'une durée de vie de la pointe plus grande que celle de la cascade linéaire.

I-3-4 Les simulations en dynamique moléculaire

Dès le début des années 90, les progrès réalisés dans le développement de potentiels interatomiques réalistes couplé aux performances croissantes des moyens informatiques ont fait que les simulations en dynamique moléculaire sont devenues un outil important pour étudier les processus de déplacements atomiques dans les cascades de collisions induites dans les solides par l'interaction d'ions énergétiques. Une mise en évidence importante de la dynamique moléculaire est que les pointes thermiques, et notamment la fusion locale du solide, jouent un rôle important dans la production et l'agglomération des défauts et dans le mélange des atomes du solide.

Très rapidement ces simulations se sont intéressées au phénomène de pulvérisation des surfaces [7]. Il a notamment été montré qu'à l'impact d'atomes d'or de 10 et 20 keV sur un cristal d'or, la fusion locale dans les cascades de collisions atomiques a un effet beaucoup plus prononcé sur les processus de déplacement des atomes près de la surface qu'à l'intérieur du cristal car la surface permet un mécanisme de production de défauts qui n'existe pas à l'intérieur du solide, c'est l'écoulement visqueux du liquide à travers la surface [8]. L'évolution de la structure de la cascade en fonction du temps révèle que la cascade commence à évoluer en éjectant plusieurs atomes à partir du cœur de la cascade en environ 0.2 ps et ainsi une zone déplétée commence à se développer. A un temps d'environ 1 ps apparaissent des séquences de collisions de remplacement et une onde de choc qui se propage vers l'extérieur pratiquement à

la vitesse du son. La taille de la zone désordonnée ou zone fondue augmente avec le temps au fur et à mesure que l'énergie se disperse et fond le solide environnant. Pour une énergie incidente de 10 keV, l'épaisseur de la zone fondue est d'environ 6 nm. Au cœur de la cascade la température excède 6000 K en 3 ps, créant des pressions extrêmement élevées jusqu'à 6 GPa qui poussent le liquide chaud vers la surface. Ces conditions de pointe de collisions ont pour conséquence la formation d'une cavité sous la surface du solide qui se contracte en environ 9 ps. Dans le cas où cette cavité s'étend jusqu'en surface elle influence grandement le taux de pulvérisation et la morphologie de la surface. Cette situation correspond aux atomes éjectés du solide par l'effet de la pointe thermique et associés à la formation de cratères en surface. Néanmoins les simulations en dynamique moléculaire révèlent que le rôle de la pointe thermique est complexe d'où la difficulté à le décrire par des méthodes analytiques.

I-4/ L'interaction agrégat-solide

Les études de l'interaction des agrégats dans les solides ont été suscitées par les travaux expérimentaux qui très rapidement avaient montré que les effets induits dans les solides par le bombardement des agrégats ne correspondaient pas à une simple superposition des effets produits par chaque constituant de l'agrégat. C'est ce que l'on a appelé les "effets non linéaires des agrégats". Naturellement s'est alors posée la question de savoir si les propriétés de pénétration des agrégats dans les solides sont les mêmes que celles des ions atomiques de même vitesse, notamment la perte d'énergie et le parcours.

I-4-1 Pénétration des agrégats dans les solides

A vitesse élevée dans le domaine du ralentissement électronique, la perte d'énergie par atome d'un agrégat diffère de celle de l'ion individuel de même vitesse. Cet effet a été expliqué par un phénomène d'interférence dans les interactions individuelles des atomes de l'agrégat qui résulte de l'interaction coulombienne à longue distance et de la dépendance en Z^2 du pouvoir d'arrêt avec la charge nucléaire d'un projectile atomique [9,10]. A basse énergie dans le domaine du ralentissement par collisions élastiques qui intéresse notre travail, le potentiel d'interaction est à courte distance et les temps de collision sont courts. L'image conventionnelle est que l'agrégat se dissocie lors de sa pénétration dans le solide et que ses

constituants se ralentissent plus ou moins indépendamment les uns des autres. Dans cette approximation la perte d'énergie par atome de l'agrégat devrait être indépendante de la taille de l'agrégat, ce qui est très vite apparu difficile à généraliser au cas des très gros agrégats. Cette question a été abordée par différents auteurs à l'aide des simulations en dynamique moléculaire. Des effets différents ont été mis en évidence pour les valeurs élevées du rapport des masses $\frac{M_1}{M_2}$ ($\frac{M_1}{M_2} > 1$) et pour les faibles valeurs de $\frac{M_1}{M_2}$ ($\frac{M_1}{M_2} < 1$), M_1 est la masse des atomes de l'agrégat et M_2 est la masse des atomes de la cible.

- Le premier cas qui correspond à l'impact d'agrégats d'atomes lourds sur des cibles d'atomes plus légers a été étudié à l'aide de simulations de collisions d'agrégats de 13 atomes d'or dans un cristal de silicium à des énergies comprises entre 0.1 et 1 keV/atome [11]. La perte d'énergie moyenne par atome d'or a été trouvée plus faible que celle de l'atome d'or individuel de même vitesse. Cette diminution est d'un facteur 2 à 0.1 keV/atome. Ce résultat est expliqué par un effet appelé "clearing-the-way": les atomes cible sont mis en mouvement par les premiers atomes de l'agrégat qui arrivent dans la cible. Compte-tenu de la valeur élevée du rapport $\frac{M_1}{M_2}$, ils reculent avec une vitesse suffisamment grande pour quitter la zone de collision avant l'arrivée des autres atomes de l'agrégat et éviter les collisions avec ceux-ci. Un autre résultat de ces simulation est à l'inverse une augmentation du straggling en énergie qui est due aux collisions Au-Au entre atomes de l'agrégat. Des résultats similaires ont également été obtenus pour différentes combinaisons agrégat-cible: Ag_n dans C et Al[12,13], Ta_n et Au_n dans C[14,15], Au_n dans Cu. Il est important de signaler qu'une mise en évidence expérimentale de ces effets n'est pas aisée car le parcours des ions à ces énergies est faible et les variations de parcours recherchées sont proches de la résolution expérimentale. Des expériences avec des agrégats Au_n^+ dans Al, Si et Cu n'ont pas mis en évidence d'augmentation notable du parcours des agrégats [16].

- Le deuxième cas correspond à l'impact d'agrégats d'atomes plus légers que les atomes de la cible ($\frac{M_1}{M_2} < 1$). Les simulations de la pénétration d'agrégats de carbone C_n ($n=1-17$) d'énergie 0.1 keV/atome dans une cible d'or ont montré la perte d'énergie moyenne des atomes de l'agrégat est peu différente de celle des ions C^+ individuels [17]. La principale différence est due aux collisions entre atomes de l'agrégat qui conduisent à un élargissement de leur distribution en énergie, certains d'entre eux pouvant acquérir une énergie supérieure à leur énergie initiale. L'énergie cinétique des atomes de recul peut être supérieure à l'énergie maximale que peut transférer un atome de l'agrégat dans une collision élastique. Cela met en

évidence le rôle des collisions multiples entre un atome de la cible et plusieurs atomes de l'agrégat. De semblables simulations ont été rapportées pour les systèmes suivants: Al_n^+ dans Au [18,13] et dans C [13].

En résumé il apparaît que les caractéristiques de la pénétration des atomes d'un agrégat dans un solide sont peu, voire même pas du tout, modifiées par rapport à celles des ions atomiques de même vitesse. Ainsi lors de l'impact d'un agrégat dans un solide, les interactions des n atomes de l'agrégat avec les atomes du solide sont assez semblables à celles d'un ion individuel, mais la simultanéité et la proximité des interactions de chaque atome de l'agrégat conduisent à une augmentation de la densité d'énergie déposée qui est à l'origine des effets non linéaires.

I-4-2 Pulvérisation à l'impact d'agrégats

Le rendement de pulvérisation d'un solide à l'impact d'une molécule ou d'un agrégat dévie nettement de la somme des rendements des atomes individuels constituant le projectile. Ces effets non linéaires se traduisent par un accroissement des rendements de pulvérisation. Ils ont fait l'objet d'une revue détaillée dès 1981 par D.A. Thompson [19] puis plus récemment en 1993 par H.H. Andersen [20]. Avec les agrégats on se situe dans le régime des cascades de collisions non linéaires, les pointes de collisions, car la densité d'énergie déposée dans le volume des cascades est très élevée.

La preuve de l'existence des effets non linéaires a été apportée par les premières expériences réalisées avec les dimères et trimères Se_2 et Te_2 [21] et Sb_2 , Sb_3 et Bi_2 [22,23] incidents sur des cibles d'or et d'argent. Une augmentation du rendement de pulvérisation par atome incident, d'environ 60%, était observée pour des énergies comprises entre 30 et 200 keV/atome. L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus avec différents dimères bombardant des cibles d'or montrait déjà clairement que la variation de la pulvérisation avec l'énergie incidente ne coïncide pas avec la variation de la perte d'énergie [24]. Par ailleurs l'observation en microscopie électronique à transmission des impacts d'ions Bi_2^+ de 200 keV sur une feuille d'or révélait la présence de cratères en surface qui peuvent être associés à des événements de rendement de pulvérisation élevé [25].

Les progrès de la physique des agrégats dans les années 90 ont été associés à un important développement technologique au niveau des sources d'agrégats. Avec l'installation de telles

sources sur des accélérateurs, notamment les sources à pointe liquide (Liquid Metal Ion Source), les faisceaux d'agrégats sont devenus disponibles dans de plus larges domaines de taille et d'énergie. Des agrégats d'or accélérés sur le Tandem 15 MV de l'IPN d'Orsay et sur le Van de Graaff 2.5 MV de l'IPN de Lyon ont permis d'étudier la variation du rendement de pulvérisation de cibles d'or et d'argent pour des agrégats Au_n^+ de différentes tailles jusqu'à Au_{13}^+ et à des énergies allant de 20 keV/atome à 5 MeV/atome [26, 27]. D'énormes effets non linéaires ont été alors observés. Un agrégat Au_{13}^+ de 1.3 MeV (100 keV/atome) éjecte environ 14000 atomes d'une cible d'or et 19000 atomes d'une cible d'argent, alors qu'un ion Au^+ de même vitesse éjecte seulement environ 50 atomes de ces mêmes cibles. Les taux de pulvérisation montrent une dépendance en n^2 avec la taille des agrégats incidents. Des observations en Microscopie à Force Atomique de la surface d'une cible d'or bombardée avec 10^{10} agrégats Au_{11}^+ de 127 keV/atome ont révélé que chaque impact d'un agrégat se traduit par la production d'un cratère de diamètre environ 25 nm. La variation du taux de pulvérisation avec l'énergie montre qu'un maximum est obtenu à ~ 250 keV dans l'or et ~ 150 keV dans l'argent. Cette différence d'énergie pour l'or et l'argent est due à la différence des énergies de liaison en surface des atomes d'or et d'argent qui avec l'approximation de l'énergie de sublimation sont de 3.78 et 3.04 eV respectivement. Ces maxima de la pulvérisation sont obtenus à des énergies nettement plus basses que le maximum de la perte d'énergie nucléaire (700 keV pour l'or et 550 keV pour l'argent) et confirment ainsi les résultats antérieurs obtenus avec les petits agrégats [24]. Cet effet de l'énergie peut s'expliquer si on considère que le maximum de pulvérisation est obtenu quand le cœur de la pointe de collisions, où la densité du dépôt d'énergie est maximale, se situe près de la surface. Le phénomène de pulvérisation s'apparente alors à une explosion du solide en surface qui résulte en la formation d'un cratère. Aux énergies plus élevées le maximum de la densité d'énergie déposée se situe plus en profondeur dans le solide et la contribution de la zone fondue au phénomène de pulvérisation diminue.

Ces résultats expérimentaux ont suscité des travaux de simulation en Dynamique Moléculaire. Les simulations d'impacts d'agrégats Au_2 et Au_3 d'énergies comprises entre 100 et 1000 keV/at. [28] montrent que d'importants effets non linéaires interviennent pendant la phase des collisions primaires ($t \sim 1000$ fs) et pendant la phase de pointe thermique de la cascade de collisions. Néanmoins les rendements de pulvérisation obtenus sont inférieurs aux rendements expérimentaux. Cet écart peut s'expliquer par les limitations des simulations imposées par les temps de calcul: les cibles sont de taille réduite (~ 12000 atomes), les temps de calcul sont tronqués à 3000 fs alors que les effets de la pointe thermique se développent sur des temps

beaucoup plus longs et le nombre d'impacts est limité à 800. Des simulations réalisées à plus basse énergie 16 keV/at. [29] montrent également d'importants effets non linéaires dans l'accroissement des rendements de pulvérisation avec la taille des agrégats (n=1-4), la formation de cratères en surface et une importante contribution d'agrégats dans le flux de matière éjectée du solide. Il convient de noter que dans ce domaine de basse énergie (quelques keV/at.) le nombre croissant de travaux expérimentaux en analyse SIMS avec des agrégats d'or ou des ions fullerènes C_{60}^+ s'accompagne également de nombreux travaux de simulation.

Bibliographie

- [1] P. Sigmund, in *Sputtering by Particle Bombardment I*, ed. by R. Behrisch, *Topics in Applied Physics*, Vol. 47 (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1981)
- [2] P. Sigmund
Phys. Rev. 184 (1969) 383; 187 (1969) 768
- [3] SRIM computer code © IBM Corporation
- [4] P. Sigmund and C. Claussen,
J. Appl. Phys. 52 (1981) 990
- [5] H.M. Urbassek and J. Michl
Nucl. Instrum. & Meth. B22 (1987) 480
- [6] I.S. Bitensky and E. Parilis
Nucl. Instrum. & Meth. B21 (1987) 26
- [7] B.J. Garrison, N. Winograd, D.M. Deaven, C.T. Reimann, D.Y. Lo, T.A. Tombrello,
D.E. Harrison, M.H. Shapiro
Phys. Rev. B37 (1988) 7197
- [8] Mai Ghaly, R.S. Averback
Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 364
- [9] W. Brandt, A. Ratkovski, R.H. Ritchie
Phys. Rev. Lett. 33 (1974) 1325
- [10] N. Arista
Phys. Rev. B18 (1978) 1
- [11] V.I. Shulga and P. Sigmund
Nucl. Instrum. & Meth. B47 (1990) 236

- [12] Y. Yamamura
Nucl. Instrum. & Meth. B33 (1988) 493
- [13] Y. Yamamura
Nucl. Instr. & Meth. B62 (1991) 181
- [14] M. Henkel, H.M. Urbassek
Nucl. Instr. & Meth. B145 (1998) 503
- [15] C. Anders, H.M. Urbassek
Nucl. Instr. & Meth. B228 (2005) 57
- [16] H.H. Andersen, A. Johansen, M. Olsen, V. Touboltsev,
Nucl. Instr. & Meth. B212 (2003) 56
- [17] Z. Pan, P. Sigmund
Nucl. Instr. & Meth. B51 (1990) 344
- [18] M.H. Shapiro, T.A. Tombrello
Nucl. Instr. & Meth. B58 (1991) 161
- [19] D.A. Thompson
Radiat. Eff. 56 (1981) 105
- [20] H.H. Andersen, in Fundamental Processes in Sputtering of Atoms and Molecules
(SPUT92) ed. by P. Sigmund, Vol. 43 (Mat. Fys. Medd. Dan. Vidensk. Selsk. 1993) 127
- [21] H.H. Andersen and H.L. Bay
J. Appl. Phys. 45 (1974) 953
- [22] D.A. Thompson and S.S. Johar
Appl. Phys. Lett. 34 (1979) 342
- [23] S.S. Johar and D.A. Thompson
Surf. Sci. 90 (1979) 319
- [24] A.R. Olivia-Florio, E.V. Alonso, R.A. Baragiola, J. Ferron, M.M. Jakas,
Radiat. Eff. Lett. 50 (1979) 3
- [25] K.L. Merkle and W. Jäger
Phil. Mag. 44 (1981) 741
- [26] H.H. Andersen, A. Brunelle, S. Della Negra, J. Depauw, D. Jacquet, Y. Le Beyec,
J. Chaumont, H. Bernas
Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 5433
- [27] S. Bouneau, A. Brunelle, S. Della Negra, J. Depauw, D. Jacquet, Y. Le Beyec, M.
Pautrat, M. Fallavier, J.C. Poizat, H.H. Andersen
Phys. Rev. B 65, 144106 (2002)

- [28] M.H. Shapiro and T.A. Tombrello
Nucl. Instrum. & Meth. B 152 (1999) 221
- [29] T.J. Colla, H.M. Urbassek
Nucl. Instrum. & Meth. B 164-165 (2000) 687

Chapitre II

Dispositif expérimental

II-1/ Introduction

Les faisceaux d'agrégats d'or sont délivrés par une source d'ions métalliques à pointe liquide LMIS (Liquid Metal Ion Source). Cette source est installée sur la plate-forme haute tension de l'accélérateur Van de Graaff 2.5 MV de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon [1]. Après accélération, les faisceaux sont focalisés à l'aide d'un triplet électrostatique puis triés en masse par analyse magnétique. A la sortie de l'aimant, les agrégats de la masse choisie pour l'expérience sont injectés dans la voie de faisceau à 3° comme montre la **figure 1** ci-dessous. Cette voie de faisceau est équipée des dispositifs conventionnels pour le guidage et le contrôle des faisceaux d'ions tels que des collimateurs réglables en position et en taille (de 1 mm à 100 μm) et une cage de Faraday pour la mesure de l'intensité du faisceau.

Une première chambre d'expérience équipée de plaques électrostatiques pour le balayage du faisceau permet de réaliser des irradiations homogènes jusqu'à une surface de 1 cm^2 . Ce dispositif a été utilisé dans des études antérieures de l'endommagement de cristaux de silicium [2] et de pulvérisation des cibles d'or et d'argent [3].

Une seconde chambre d'expérience abrite différents détecteurs de particules pour des expériences avec détection événement par événement et pour un contrôle précis de la composition du faisceau d'agrégat à l'arrivée sur les cibles. C'est dans cette chambre, qui a été utilisée antérieurement pour des mesures de la statistique de l'émission électronique des solides à l'impact des agrégats d'or [4], que nous avons installés le spectromètre de masse par

Gold cluster beam line

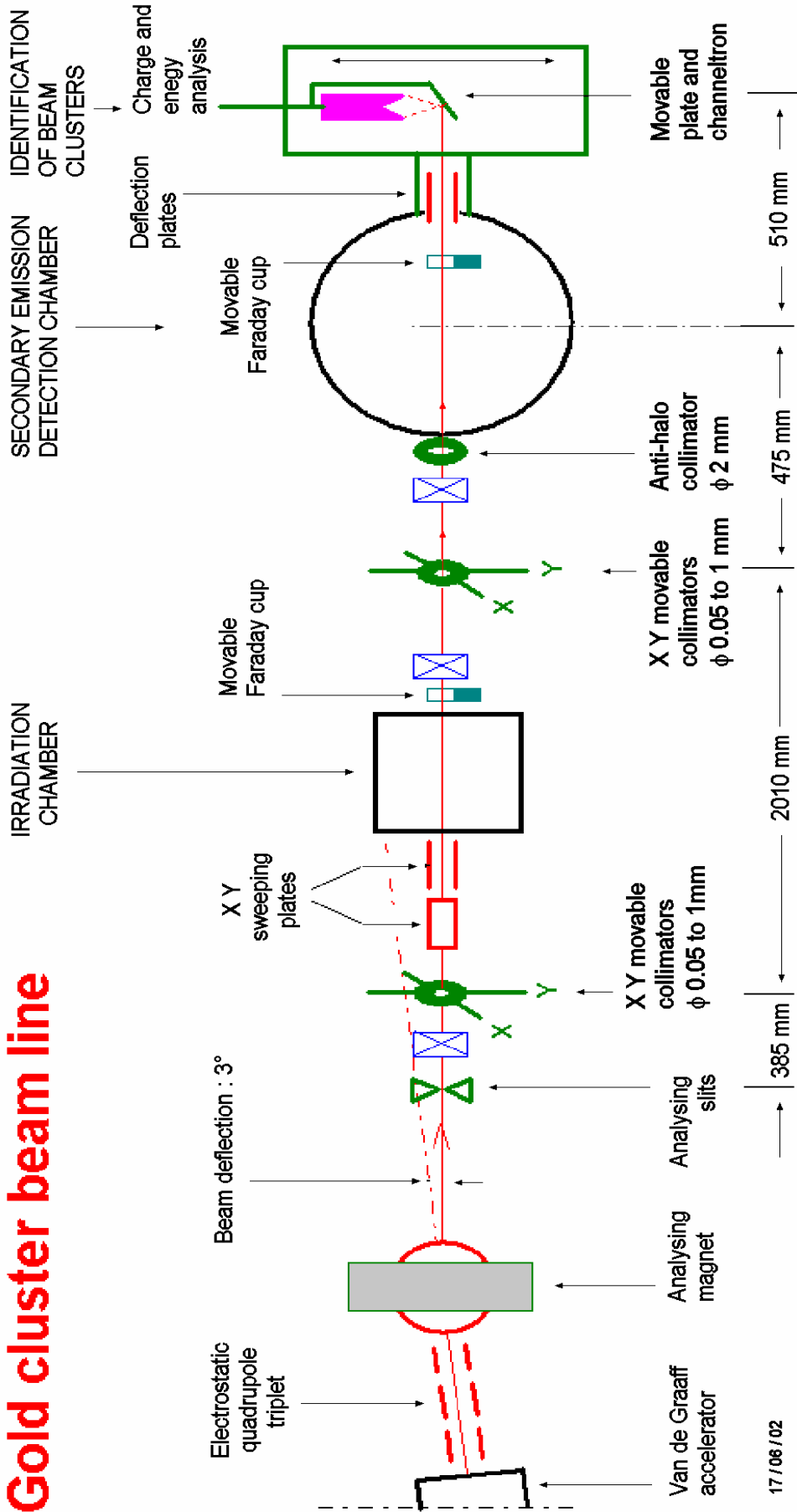


Figure 1 : Schéma de la voie de faisceau

mesure de vol pour nos études d'émission ionique. Les différents dispositifs de cette chambre d'expérience sont décrits plus loin. Le vide dans l'accélérateur, la voie de faisceau et les chambres d'expériences est obtenu à l'aide de diverses pompes turbo-moléculaires qui assurent une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-7} mbar.

II-2/ Les faisceaux d'agrégats d'or

Les sources LMIS sont produites à l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay, elles sont semblables aux sources de l'installation ORION de l'accélérateur Tandem 15 MV d'Orsay [5]. Dans cette source, une pointe en tungstène est en contact avec un réservoir qui contient un alliage eutectique Au-Si (2 % Si). L'alliage liquide vient mouiller la pointe quand on chauffe à l'aide d'un courant continu le système réservoir-pointe jusqu'à la température de fusion de l'alliage d'environ 300°C. Face à la pointe et à une distance inférieure au millimètre est placée une électrode d'extraction. L'ionisation et l'extraction des ions s'effectuent en appliquant une différence de potentiel de 10 kV entre l'électrode et la pointe. Tous les ions produits dans la source, les ions et les agrégats d'or, les ions de silicium et les agrégats Au-Si, sont injectés dans le tube accélérateur, l'intensité totale du faisceau en sortie de l'accélérateur est de plusieurs microampères. Notons que l'utilisation d'un alliage Au-Si plutôt que de l'or pur améliore la durée de vie de la source d'un facteur supérieur à 20. Ceci est dû à la température de fonctionnement de la source beaucoup plus basse ($T_{\text{fusion}}(\text{Au-Si}) \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$) que la température de fonctionnement en or pur ($T_{\text{fusion}}(\text{Au}) \sim 1064 \text{ }^\circ\text{C}$), la perte d'or par évaporation est fortement diminuée.

En sortie du tube accélérateur, les faisceaux d'ions sont focalisés à l'aide d'un triplet électrostatique et entrent dans l'aimant d'analyse où ils sont séparés selon leur rapport masse/charge. En faisant varier le champ magnétique B de l'aimant on injecte successivement les ions de différents rapports m/q dans la voie de faisceau à 3° où une cage de Faraday permet de mesurer le courant de faisceau. Pour une énergie d'accélération donnée, la courbe de variation du courant de faisceau en fonction du champ magnétique appliqué donne le spectre de masse des ions accélérés tel que celui montré sur la **figure 2**. Ce spectre de masse des agrégats d'or accélérés à 1.3 MV a été obtenu avec un collimateur de 500 μm à la sortie de l'aimant.

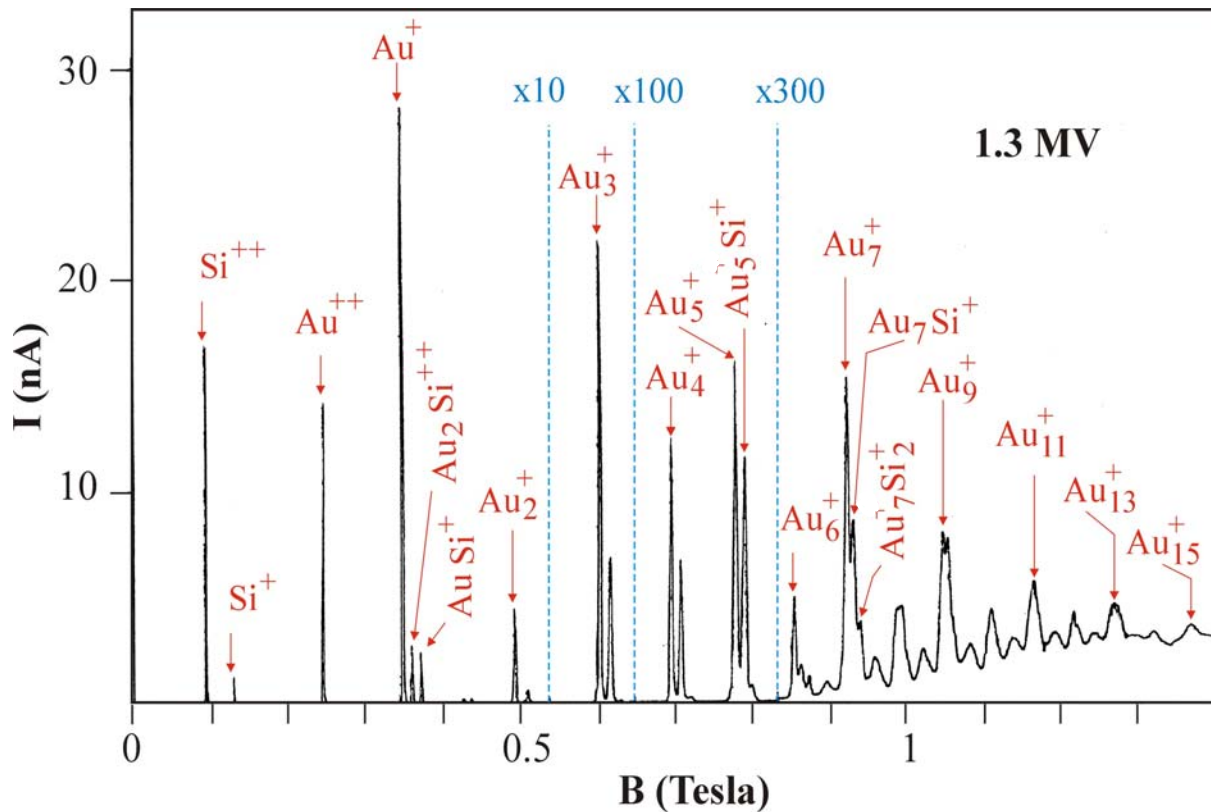


Figure 2 : Spectre de masse des faisceaux d'agrégats produits à partir d'un alliage Au-Si dans la source LMIS et accélérés à 1.3 MV par unité de charge en fonction du champ magnétique B de l'aimant d'analyse. La taille du faisceau est définie par un collimateur de diamètre 500 μm situé sur la voie de faisceau à 3° à la sortie de l'aimant d'analyse.

Les faisceaux les plus intenses sont pour les ions Au^+ , Au^{2+} , Si^+ et Si_2^+ . Le courant de faisceau diminue au fur et à mesure que la taille de l'agrégat augmente. La taille réduite du collimateur d'entrée dans la voie de faisceau (500 μm) permet de séparer en masse les faisceaux d'agrégats d'or pur Au_n^+ et les faisceaux d'agrégats d'alliage Au_nSi^+ et Au_nSi_2^+ jusqu'à $n = 7$. Ce n'est plus le cas pour les plus gros agrégats car l'augmentation de masse due à l'atome de silicium devient très faible devant la masse des atomes d'or.

Une bonne séparation en masse avec un collimateur de 500 μm se fait au détriment de l'intensité des faisceaux. Dans de nombreuses expériences une telle séparation en masse n'est pas nécessaire car les effets dans les solides de l'atome de silicium supplémentaire sont largement négligeables devant les effets produits par les n atomes d'or de l'agrégat. Il suffit dans ce cas de séparer les agrégats de différentes valeurs de n , ce qui est encore réalisé avec un collimateur de 2 mm. Les intensités mesurées sont alors très supérieures à celles du spectre

de la figure 2, elles sont indiquées dans le tableau 1. Elles sont de 250 nA pour l'ion Au^+ , 850 pA pour l'agrégat Au_5^+ et 30 pA pour l'agrégat de plus grande taille trié en masse Au_{13}^+ . On remarque également que les pics des agrégats lourds poussent sur un fond non négligeable. Ce fond est dû à une médiocre séparation des trajectoires des agrégats lourds compte tenu du faible angle de déviation (3°) et de la présence d'agrégats lourds doublement chargés. Les spectres de masse des agrégats d'or d'une source LMIS mesurés par W.A. Saunders [6] révèlent clairement la présence d'agrégat Au_n^{++} dont l'intensité augmente avec la taille au dessus de Au_9^{++} . Sur notre spectre de masse on voit nettement des pics supplémentaires parmi les agrégats lourds comme par exemple Au_{17}^{++} situé entre Au_8^+ et Au_9^+ ou Au_{19}^{++} entre Au_9^+ et Au_{10}^+ . On remarque également dans le spectre de masse des agrégats accélérés que les agrégats à nombre d'atome impair sont plus abondants que les agrégats à nombre d'atome pair. Cette alternance pair - impair dans les intensités des faisceaux d'agrégats d'or est en accord avec l'alternance pair - impair bien connue dans la stabilité des agrégats de métaux nobles neutres et mono-chargés [7]. Cette stabilité des agrégats est liée à leur structure électronique et en particulier au nombre d'électrons de valence (voir **annexe 1**). Les agrégats qui possèdent un nombre pair d'électrons de valence ont une énergie de liaison plus élevée à cause de l'énergie d'appariement des électrons de valence. Dans un agrégat d'or chaque atome apporte un électron de valence, l'électron 6 s de l'atome d'or, un agrégat mono-chargé Au_n^+ possède donc (n-1) électrons de valence qui est un nombre pair quand n est impair. Dans la source LMIS les agrégats sont formés à la température de fusion du métal, ce sont des "agrégats chauds" qui possèdent une grande énergie interne. La distance totale qu'ils doivent parcourir entre la source et l'aimant d'analyse est de 4.60 m (dont 1.70 m à l'intérieur de tube accélérateur). Ils ne sont analysés en masse qu'après des temps supérieurs à $\sim 10 \mu\text{s}$ ($9 \mu\text{s}$ pour Au_2^+ de 1 MeV et $\sim 50 \mu\text{s}$ pour Au_9^+ de 150 keV). Pendant des temps aussi longs, les agrégats chauds, produits dans la source, se refroidissent par fission et évaporation d'atomes avec une probabilité d'autant plus grande que leur énergie de liaison est faible. C'est pourquoi les intensités de faisceau mesurées reflètent les variations de l'énergie de liaison des agrégats en fonction de leur taille n.

Agrégats	Intensité en nA
Si^{++}	100
Si^+	17
Au^{++}	75
AuSi^{++}	0,38
Au^+	250
$\text{Au}_2\text{Si}^{++}$	10
AuSi^+	14
Au_3^{++}	1,7
$\text{Au}_3\text{Si}^{++}$	1,2
Au_2^+	24
Au_2Si^+	5
Au_3^+	11
Au_3Si^+	3,5
Au_4^+	0,55
Au_4Si^+	0,33
$\text{Au}_5^+ + \text{Au}_5\text{Si}^+$	0,8
$\text{Au}_6^+ + \text{Au}_6\text{Si}^+ + \text{Au}_6\text{Si}_2^+$	0,06
$\text{Au}_7^+ + \text{Au}_7\text{Si}^+ + \text{Au}_7\text{Si}_2^+$	0,24
$\text{Au}_8^+ + \text{Au}_8\text{Si}^+ + \text{Au}_8\text{Si}_2^+$	0,05
$\text{Au}_9^+ + \text{Au}_9\text{Si}^+ + \text{Au}_9\text{Si}_2^+$	0,12
$\text{Au}_{10}^+ + \text{Au}_{10}\text{Si}^+ + \text{Au}_{10}\text{Si}_2^+$	0,025
$\text{Au}_{11}^+ + \text{Au}_{11}\text{Si}^+ + \text{Au}_{11}\text{Si}_2^+$	0,05
$\text{Au}_{12}^+ + \text{Au}_{12}\text{Si}^+ + \text{Au}_{12}\text{Si}_2^+$	0,011
$\text{Au}_{13}^+ + \text{Au}_{13}\text{Si}^+ + \text{Au}_{13}\text{Si}_2^+$	0,03

Tableau 1 : Intensités des différents faisceaux d'agrégats d'or accélérés à 1.3 MV sur le Van de Graaff de l'IPNL : diamètre du faisceau = 2 mm

II-3/ La chambre d'expérience et le contrôle de la composition du faisceau

Un schéma de la chambre d'expérience est montré dans la **figure 3**. Dans cette chambre sont installés un manipulateur déplaçable (X, Y, Z, θ) qui peut contenir jusqu'à 6 cibles, et un détecteur à galettes de micro-canaux également déplaçable, une cage de Faraday pour mesurer l'intensité de faisceau incident, un détecteur multiplicateur d'électrons de type channeltron associé à deux plaques électrostatiques pour contrôler la composition du faisceau et un spectromètre de masse par temps de vol pour étudier l'émission ionique secondaire.

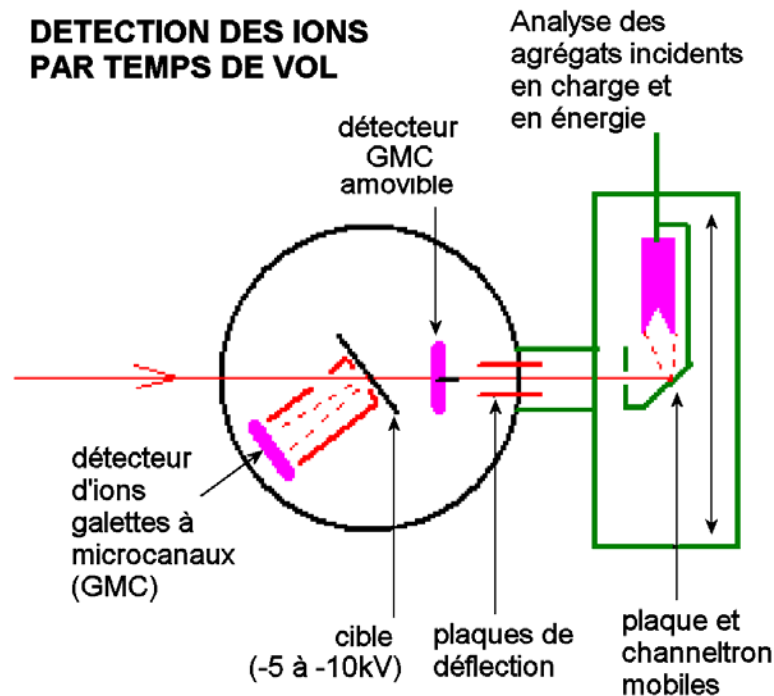


Figure 3 : Représentation schématique de la chambre d'expérience

Les expériences d'émission ionique secondaire, qui reposent sur une détection des ions événement par événement, sont réalisées avec un faible flux d'agrégats incidents, quelques milliers par seconde. Pour réduire les fortes intensités de faisceaux d'agrégats délivrés par l'accélérateur, on utilise des collimateurs de 100 μm de diamètre à 1.75 m l'un de l'autre dans la voie de faisceau. Il est alors nécessaire de contrôler l'ajustement en position de ces collimateurs, un désalignement par rapport au faisceau pouvant provoquer une importante fragmentation des agrégats par collisions sur les bords des collimateurs. De plus compte tenu

de la longueur de la voie de faisceau (~ 4 m) et de la pression résiduelle de 10^{-7} mbar, les agrégats peuvent également se casser par collisions sur les molécules du gaz résiduel. Le contrôle de la composition du faisceau dans la chambre d'expériences est réalisé par une analyse en énergie des agrégats incidents en utilisant des plaques de déflexion électrostatique associées à un système de détection qui comprend une plaque métallique émettrice d'électrons fortement collimatée et un détecteur multiplicateur d'électrons de type channeltron. Ce dispositif de détection est déplaçable dans la direction du champ électrique appliqué sur les plaques. Quand on applique un champ électrique E entre les plaques, les ions sont déviés différemment selon leur énergie cinétique E_C . Ils subissent une déviation de rayon R_E :

$$qE = \frac{mv^2}{R_E} = \frac{2E_C}{R_E} \quad \text{d'où} \quad R_E = \frac{2E_C}{qE}$$

Si un agrégat Au_n^+ d'énergie E_0 se fragmente en différents constituants, un fragment de m atomes ($m < n$) a une énergie qui est dans le rapport des masses entre l'ion fragment et l'ion parent, $\frac{mE_0}{n}$. En déplaçant la plaque émettrice d'électrons et le détecteur channeltron dans la direction du champ électrique on intercepte successivement la trajectoire des neutres non déviés, puis celle des agrégats intacts d'énergie E_0 et celle des fragments chargés suivant les énergies décroissantes. La **figure 4** illustre une telle analyse en charge et énergie d'un faisceau incident d'agrégats Au_7^+ d'énergie 700 keV. Cette analyse du faisceau est réalisée préalablement à toute expérience d'émission ionique. Le taux de fragments et de neutres dans les expériences est toujours inférieur à 2 %.

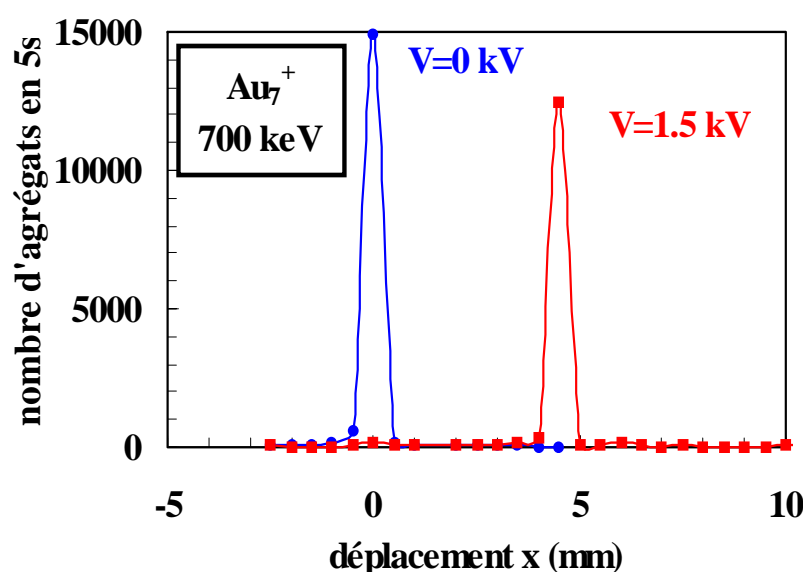


Figure 4 : Analyse en masse et énergie d'un faisceau incident d'agrégats Au_7^+ de 700 keV.

II-4/ Le spectromètre de masse par mesure de temps de vol

II-4-1 Principe de détection

Dans la chambre d'expérience le porte-cible est incliné par rapport à la direction du faisceau incident de sorte que l'angle d'incidence du faisceau est de 30° par rapport à la normale à la cible. Le spectromètre de masse par mesure de temps de vol est installé face à la cible. Il s'agit du spectromètre de temps de vol développé au laboratoire pour les études d'émission ionique des solides à l'impact d'ions Ar^{4+} et d'agrégats d'hydrogène H_n^+ [8]. Il est schématisé dans la figure 5.

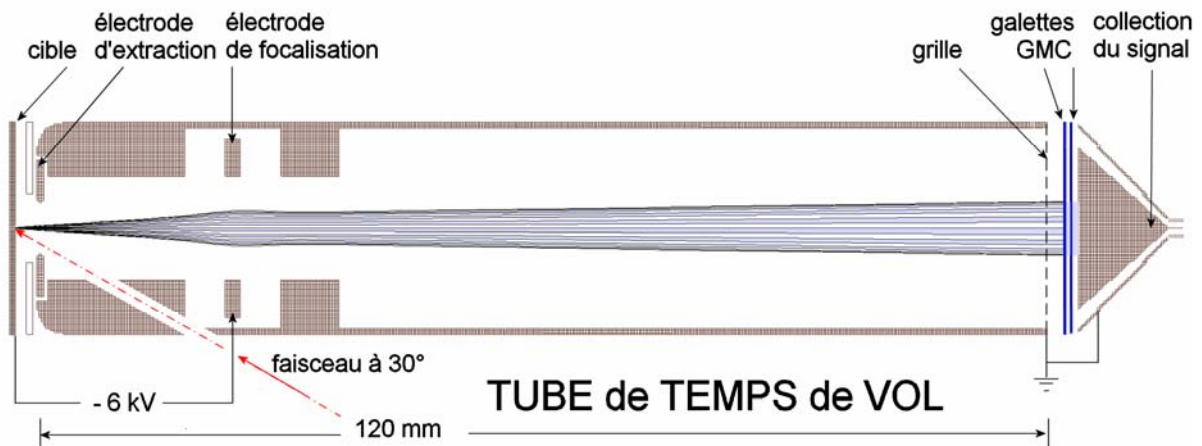


Figure 5 : Vue schématique de l'ensemble du système de détection par temps de vol

Les espèces ionisées (électrons, ions et agrégats...) émises de la surface de la cible sous l'impact des agrégats incidents ont une énergie initiale de quelques électronvolts. Ils sont accélérés par le champ électrique établi entre la cible portée à une tension V_0 et une électrode d'extraction à la masse située à une distance $d_0 = 2.6$ mm de la cible. La tension V_0 de la cible est du même signe que les ions que l'on veut détecter. Dans nos études nous nous sommes intéressés à l'émission des ions négatifs, la tension V_0 était de -6 kV ou -10 kV. Les ions accélérés entrent ensuite dans le tube de vol de longueur $L = 120$ mm qui est une zone de champ électrique nul, comprise entre l'électrode d'extraction et une grille à la masse située à une distance $d_1 = 2$ mm de la face d'entrée du détecteur MCP de 20 mm de diamètre.

L'ensemble cible + électrode étant un système divergent, il est important de s'assurer que tous les ions émis atteignent le détecteur. En effet si le point d'impact du faisceau sur la cible n'est pas exactement situé sur l'axe de révolution du système cible + électrode, les ions émis ont des trajectoires de plus en plus divergentes et la transmission du tube de vol peut être fortement diminuée. Une électrode de focalisation placée à l'intérieur du tube de vol à 17 mm de l'électrode d'extraction permet de focaliser les trajectoires des ions en direction du centre du détecteur. Dans le cas d'un mauvais alignement du point d'impact du faisceau par rapport à la lentille d'extraction on observe en effet une augmentation des rendements d'émission avec la tension appliquée à l'électrode de focalisation. Cette procédure nous permet de définir précisément la position du collimateur d'entrée dans la chambre d'expériences pour obtenir un impact centré sur le système de détection et donc une transmission maximale des ions émis.

II-4-2 Le détecteur à galettes de micro-canaux (MCP)

Notre détecteur est constitué d'un empilement de deux galettes de micro-canaux de 20 mm de diamètre et de 0.48 mm d'épaisseur. Une galette de micro-canaux est un ensemble de capillaires en verre de diamètre égal à 12 μm comme illustré par le schéma de la **figure 6** [9]. Un alliage de type Ni-Cr est évaporé sur les surfaces d'entrée et de sortie de la galette pour assurer la conductivité entre les deux faces. Si on applique une tension entre les deux faces de la galette, un champ électrique est généré dans la direction de l'axe du canal. Quand une particule ou un rayonnement entre dans un canal, les électrons secondaires émis à partir de la paroi du canal sont accélérés par le champ électrique. Ils voyagent à l'intérieur du canal en suivant une trajectoire parabolique et vont donc heurter la paroi opposée où ils vont produire d'autres électrons secondaires. La multiplication du nombre d'électrons secondaires est schématisée sur la **figure 7**. Ainsi chaque canal forme un multiplicateur d'électrons indépendant. Pour une tension appliquée de 1 kV, le gain dans la multiplication des électrons est de 10^4 . Par un empilement de deux galettes on atteint un gain de 10^7 . La surface des canaux correspond à 60% de la surface de la galette, c'est un facteur géométrique qui doit être pris en compte dans l'efficacité totale de détection. En sortie des galettes les électrons sont collectés sur une anode métallique, qui délivre en un temps inférieur à 1 ns une impulsion proportionnelle à la charge collectée.

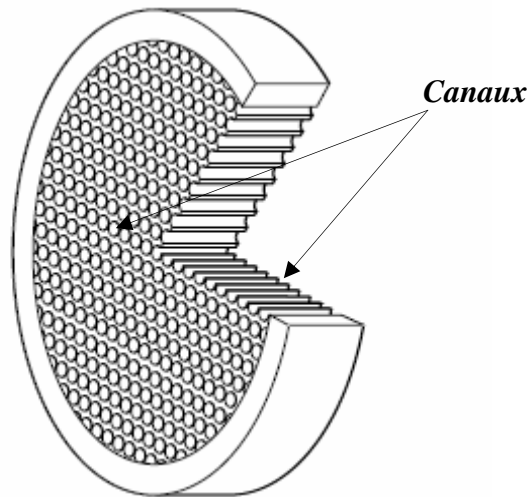


Figure 6 : Représentation schématique d'une galette du détecteur MCP

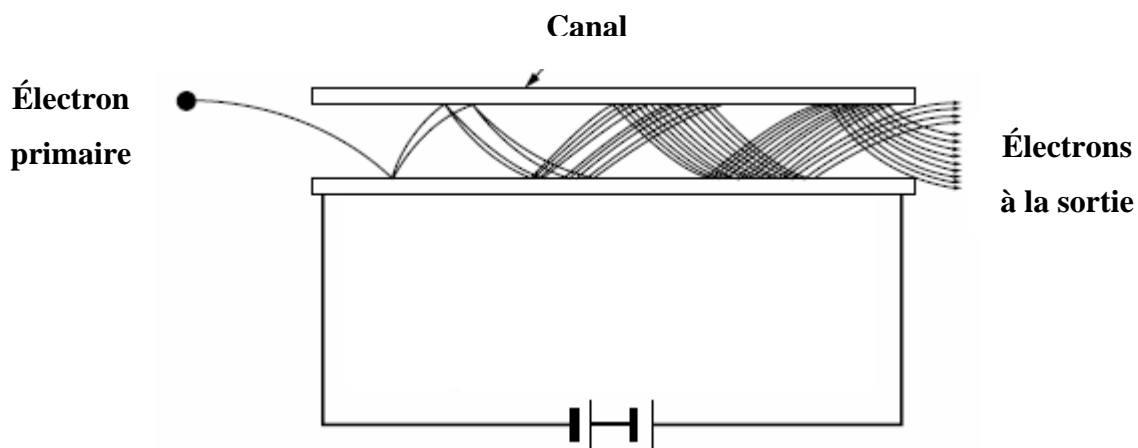


Figure 7 : Schéma de l'amplification des électrons à travers d'un canal

II-4-3 Variation des rendements d'émission avec la tension V_0 appliquée à la cible

Le principe de détection d'un ion par des galettes de micro-canaux repose sur une conversion ion – électron. Pour qu'un ion soit détecté il est nécessaire qu'il produise au moins un électron secondaire lorsqu'il heurte la paroi du canal dans lequel il est entré. Ce processus d'émission électronique cinétique étant un phénomène dépendant de la vitesse de l'ion, on peut donc s'attendre à ce que l'efficacité de détection des ions à une énergie d'accélération donnée

décroisse pour des ions de masse croissante. Il est en effet possible que les ions de très grande masse n'émettent pas au moins un électron à chaque impact sur le détecteur. Un tel effet de l'émission électronique cinétique est aisément observable quand on étudie la variation du rendement ionique de différents ions avec la tension d'accélération des ions émis, V_0 , appliquée à la cible. Pour des ions de masse pas trop élevée (inférieure à 500) comme illustré dans la **figure 8**, l'augmentation du rendement mesuré Y_m est relativement faible quand la tension d'accélération varie de -6 à -12 kV. Ce résultat indique que le rendement d'émission électronique est suffisamment élevé pour que la probabilité d'émission de 0 électron soit négligeable.

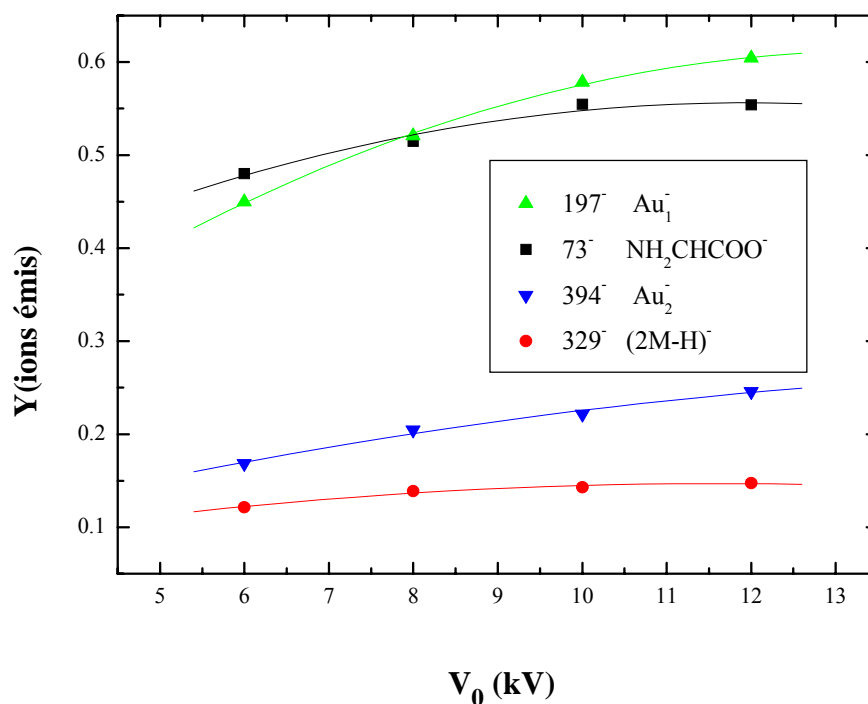


Figure 8 : Variation des rendements d'émission ionique pour des masses inférieures à 500 uma en fonction de la tension V_0 appliquée à la cible. Résultats obtenus avec un faisceau Au_7^+ de 700 keV.

Les **figures 9 et 10** illustrent le cas des ions de plus grande masse avec les agrégats Au_p^- et $(CsI)_pI^-$ pour des valeurs de p allant jusqu'à 23 pour l'or et 20 pour CsI, soit des masses proches de 5000 uma. L'augmentation des rendements mesurés est directement visible sur les courbes qui représentent le rapport du rendement mesuré avec différentes tensions V_0 au rendement mesuré à 6 kV. Par exemple, si l'augmentation du rendement de l'ion Au_2^- ($M=394$) est inférieure à 50% quand son énergie passe de 6 à 12 keV, elle est par contre d'un facteur ~ 6 pour l'agrégat Au_{23}^- ($M=4531$). Bien que d'amplitude moindre, un effet similaire

est observé pour les agrégats $(\text{CsI})_p\text{I}^-$. Nos premières expériences étaient réalisées avec une tension d'accélération de 6 kV, les expériences avec les cibles de CsI et les molécules organiques avec une tension de 10 kV.

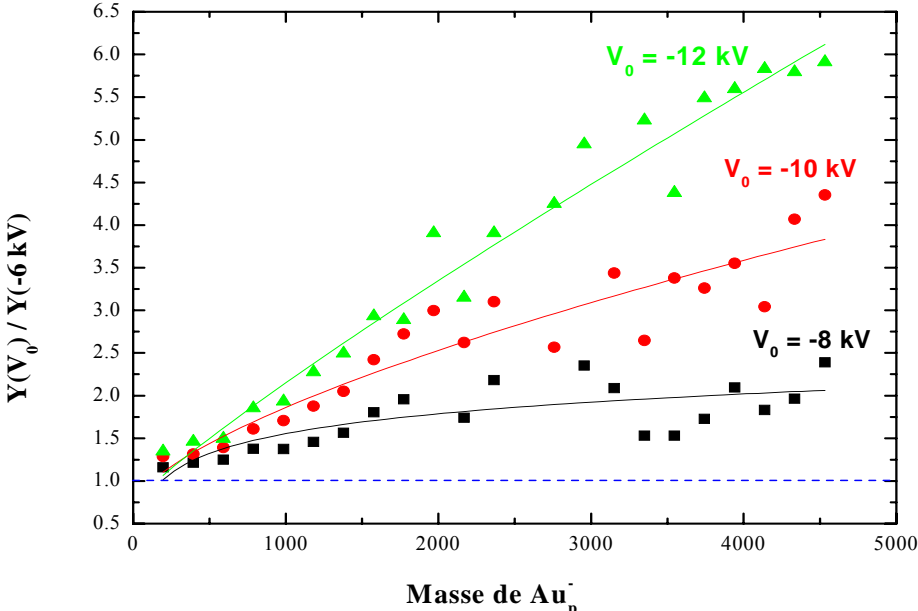


Figure 9 : Augmentation relative des rendements d'émission des ions Au_p^- en fonction de leur masse pour différentes tensions d'accélération V_0 . Résultats obtenus sous impact de Au_7^+ de 700 keV.

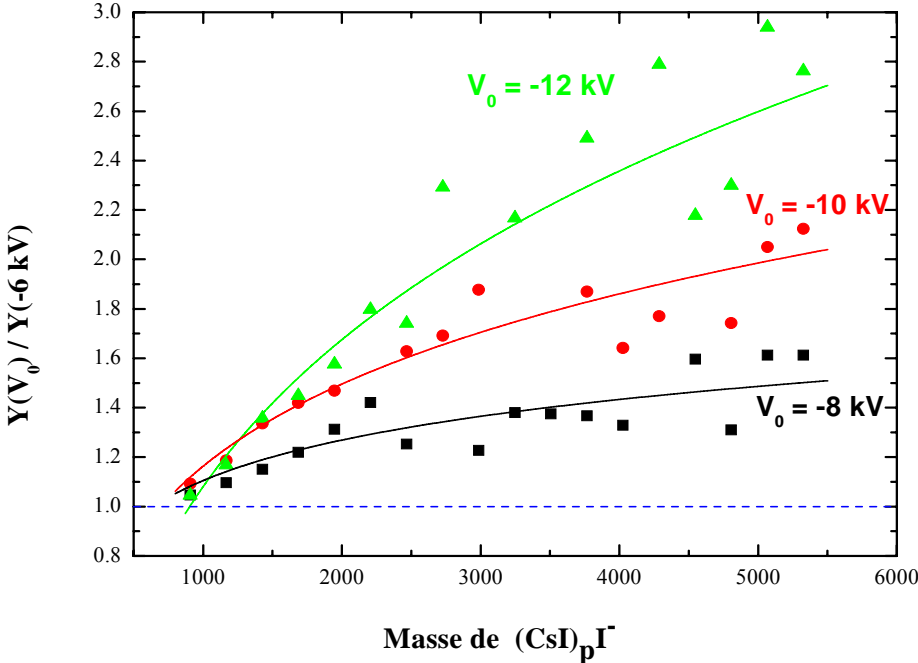


Figure 10 : Augmentation relative des rendements d'émission des ions $(\text{CsI})_p\text{I}^-$ en fonction de leur masse pour différentes tensions d'accélération V_0 . Résultats obtenus sous impact de Au_7^+ de 700 keV.

II-4-4 Principe de mesure des temps de vol avec start électron:

La mesure du temps de vol d'un ion nécessite de connaître précisément l'instant d'émission de la cible que l'on peut assimiler à l'instant d'arrivée des projectiles incidents sur la cible. Lorsqu'on s'intéresse à l'émission des ions négatifs avec une cible portée à une tension $-V_0$ un moyen simple de signer l'arrivée d'un projectile incident sur la cible est de détecter les électrons qui sont émis de la cible dans des temps de l'ordre de la femtoseconde après impact, à la condition toutefois que le rendement électronique de la cible soit suffisamment élevé ($\gamma_e \geq 3$) pour que le nombre d'impacts n'ayant pas produit d'électrons soit négligeable. Le rendement électronique des solides à l'impact d'ions lourds comme les ions Au^+ d'énergie comprise entre 150 keV et 500 keV est élevé. Les études réalisées au laboratoire montrent que $\gamma_e(\text{Au}^+)$ varie de 8 à 12 sur une cible d'or et de 7 à 11 sur une cible de carbone pour des ions Au^+ . A l'impact des agrégats Au_n^+ , le rendement électronique est donné par la relation $\gamma_e(\text{Au}_n^+) = n R \gamma_e(\text{Au}^+)$ avec $R \cong 0.9$ pour une cible d'or ou une cible de carbone [4]. Dans nos expériences on est donc certain que chaque impact d'un agrégat sur la cible va produire un signal d'électrons secondaires. Ces électrons sont accélérés avec les ions négatifs à l'énergie eV_0 et les temps d'arrivée des différentes espèces sur le détecteur sont proportionnels à $m^{1/2}$.

L'électronique de détection en temps de vol des ions secondaires est schématisée dans la **figure 11**. A la sortie du détecteur MCP, le signal est divisé, à l'aide d'un réseau triangulaire de résistances ($3 \times 15 \Omega$), en deux signaux qui entrent dans deux discriminateurs à fraction constante et qui constituent la voie start et la voie stop de la détection. Avec les matériaux qui ont un rendement électronique élevé comme nos cibles d'or ou de CsI, l'amplitude du signal des électrons en sortie du détecteur MCP est supérieure à celle du signal des ions. Cela nous permet de travailler avec un seuil élevé (100 mV) sur le discriminateur de la voie start afin de s'assurer que seuls les électrons peuvent déclencher un signal start. Le signal logique délivré par le discriminateur entre directement dans la voie start du Convertisseur Temps - Numérique. Sur la voie stop le seuil du discriminateur est de 4 mV, à la limite du bruit de fond du détecteur, afin d'optimiser la sensibilité de la détection des ions. En sortie du discriminateur le signal est retardé de 100 ns avant d'entrer dans la voie stop du Convertisseur Temps-Numérique. Les discriminateurs à fraction constante ont été réalisés par le Service Electronique de l'IPNL. Le Convertisseur Temps-Numérique est un modèle CTN-M4 conçu par le Service d'Electronique Physique de l'IPNO qui permet d'enregistrer jusqu'à 256 stops

par start avec une résolution en temps réglable de 250 ps/canal à 32 ns/canal et un temps d'analyse ajustable entre 395 ns et 8.4 ms. Dans nos expériences nous avons utilisé un temps d'analyse de 16 μ s et une résolution de 4 ns/canal.

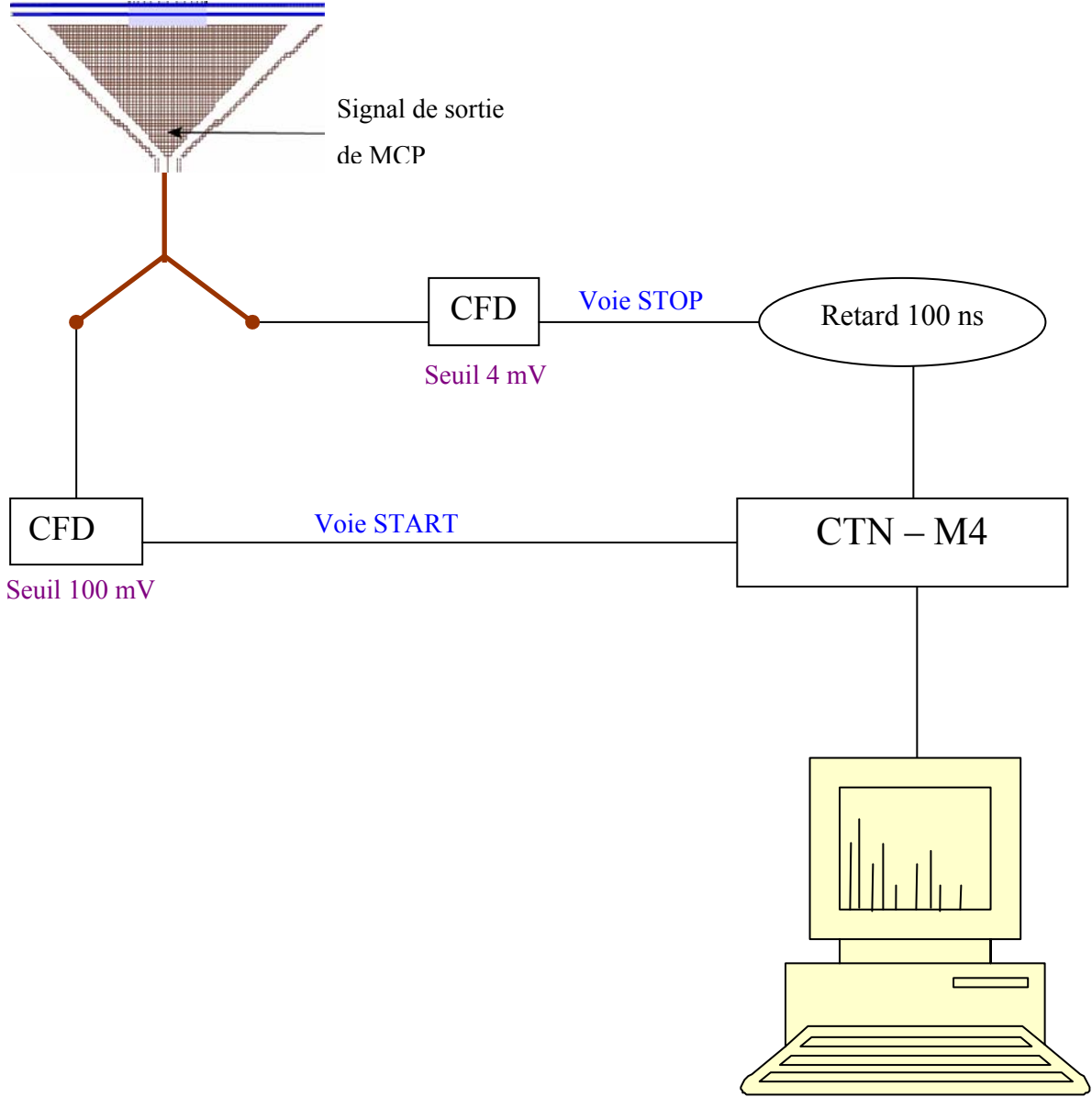


Figure 11 : Schéma simplifié de l'électronique utilisé en spectrométrie de masse par temps de vol des ions secondaires pour le détecteur monoanode: Start électron

II-4-5 L'efficacité de détection

Pour un ion d'une masse donnée, l'efficacité de détection ε du spectromètre est définie comme étant le rapport du nombre d'ions détectés au nombre d'ions émis. Elle dépend de l'efficacité de collection des ions secondaires, de la transmission de la grille placée en sortie du tube de vol et de la surface utile du détecteur MCP.

Notre spectromètre de masse est un système très compact, conçu pour optimiser la transmission des ions émis entre la cible et le détecteur. L'électrode de focalisation à l'intérieur du tube de vol nous permet de contrôler d'une part que le point d'impact des projectiles sur la cible est centré sur l'optique de détection et d'autre part que tous les ions éjectés atteignent le détecteur quel que soit leur angle d'émission. On observe en effet que, pour une faible longueur de vol (12 cm) et un diamètre de détecteur de 2 cm, les rendements mesurés ne dépendent pas de la tension appliquée à l'électrode de focalisation. La transmission des ions émis dans le tube de vol est donc de 100%. La grille placée en sortie du tube de vol a une transmission de 85% et la surface utile des galettes de micro-canaux est de 60%. L'efficacité de notre spectromètre est donc :

$$\varepsilon = 0.85 \times 0.6 = 0.51$$

Notre détecteur est un détecteur mono-anode. Ce type de détecteur permet seulement de mesurer les temps d'arrivée des ions. Si un ion d'une masse donnée a un rendement d'émission élevé, la probabilité que plusieurs ions soient émis simultanément est grande. Dans ce cas le détecteur donne un signal stop quel que soit le nombre d'ions de même masse arrivés simultanément. Si on suppose que le nombre d'ions émis suit une distribution de Poisson comme il est communément admis, alors le rendement réel d'émission Y peut être estimé à partir de la relation :

$$Y = -\frac{1}{\varepsilon} \ln(1 - Y_m)$$

Cette relation ne s'applique que si le rendement mesuré Y_m est inférieur à ~ 0.5 . L'obtention de cette relation [10] est détaillée en Annexe 2.

II-4-6 Calcul du temps de vol et résolution en masse

Le temps de vol T d'un ion est égal à la somme du temps t_1 d'accélération sur la distance d_0 entre la cible et l'électrode d'extraction, du temps de vol t_2 sur la distance L à l'intérieur du tube de vol et du temps t_3 sur la distance d_1 entre la grille en sortie du tube de vol et la face d'entrée du détecteur. Le calcul du temps de vol T est détaillé en Annexe 3.

Les temps t_1 et t_3 sont très petits devant le temps t_2 car les distances d_0 et d_1 sont très petites (2.6 et 2.0 mm, respectivement) comparées à la distance de vol L (12 cm). On peut donc faire l'approximation suivante pour le temps de vol d'un ion de masse m et de charge q :

$$T \approx t_2 = \left(\frac{m}{2qe} \right)^{1/2} \frac{L}{V_0^{1/2}}$$

La différenciation logarithmique du temps de vol donne pour la résolution en masse $\frac{m}{\Delta m}$

$$\frac{m}{\Delta m} \geq \frac{T}{2\Delta T} + \frac{L}{2\Delta L} + \frac{V_0}{\Delta V_0}$$

Dans la pratique la résolution en masse est déduite de la largeur des pics dans le spectre expérimental de temps de vol en prenant ΔT égal à la largeur à mi-hauteur des pics.

Les principaux facteurs qui influencent la largeur des pics ΔT sont:

- L'énergie initiale des ions secondaires.

La distribution de vitesses initiales des ions de même masse se traduit par une distribution des temps d'arrivée sur le détecteur, donc par un élargissement du pic de masse. Une augmentation de la tension d'accélération V_0 aura pour conséquence de diminuer la contribution de l'énergie initiale d'émission et donc d'augmenter la résolution en masse.

- La fragmentation des ions secondaires

Un ion secondaire de masse m et de charge q possède une certaine énergie interne lorsqu'il est émis. Il peut se fragmenter en deux fragments de masse m_1 et m_2 . Cette fragmentation engendre des vitesses et donc des temps de vol différents pour m_1 et m_2 . Par exemple si un agrégat émis A_n^- évapore un atome A au tout début de l'accélération ($A_n^- \rightarrow A_{n-1}^- + A$), l'élargissement se situe sur la partie descendante du pic A_{n-1}^- . Si l'évaporation a lieu en fin d'accélération, l'élargissement se situe sur la partie ascendante du pic A_n^- .

On constate que la résolution augmente avec la longueur du tube de vol L . Les meilleures résolutions en masse exigent de longs tubes de vol mais avec un risque de perte d'efficacité dans la collection des ions émis. De tels dispositifs sont en particulier nécessaires quand on

s'intéresse à l'identification de très grosses molécules comme par exemple certaines molécules biologiques. Dans la pratique le choix de la longueur du tube de vol résulte d'un compromis entre résolution en masse et efficacité de détection. Dans notre spectromètre nous avons choisi une distance de vol relativement courte afin de privilégier la collection des ions qui est un paramètre primordial pour une comparaison fiable des rendements d'émission des différents projectiles agrégats. Les résolutions en masse expérimentales obtenues pour différentes cibles sont rassemblées dans le **tableau 2**.

CIBLES	M	M/ Δ M
OR	200	100
	400	225
	1000	280
CsI	300	160
	400	380
	1000	340
Phénylalanine	160	180
	330	220

Tableau 2 : Résolutions en masse mesurées pour des ions de différentes masses émis des cibles d'or, de CsI et de phénylalanine.

II-5/ Le détecteur multi-anode LAG256 de l'IPNO

Les rendements ioniques à l'impact d'agrégats sont très élevés. Notamment avec les cibles de CsI et les molécules organiques, les rendements mesurés avec notre détecteur simple anode sont proches de 1 pour les agrégats incidents Au_5^+ , Au_7^+ et Au_9^+ . Cela indique clairement que plusieurs ions de même masse sont émis à chaque impact et qu'une simple analyse en temps est insuffisante pour mesurer les rendements réels d'émission. Afin de mesurer la multiplicité de l'émission, nous avons utilisé le détecteur à localisation à 256 anodes (LAG256) [11] de la chambre d'expérience EDEN de l'IPN d'Orsay.

II-5-1 Principe de fonctionnement

Ce détecteur est basé sur l'emploi de deux galettes de micro-canaux de diamètre 42 mm associées à 256 anodes, chaque anode étant connectée à sa propre chaîne électronique de détection (discriminateur + convertisseur temps-numérique). L'ensemble est équivalent à 256 détecteurs et on obtient donc 256 spectres de masse pour un seul événement start. L'arrangement des anodes, de taille 2.18 mm x 2.18 mm, constitue un réseau en deux dimensions 16 x 16. La Réf. 11 présente une étude détaillée des signaux délivrés par ce détecteur et de la procédure utilisée pour déterminer le nombre d'impacts simultanés sur le détecteur. Le spectromètre de temps de vol est schématisé sur la **figure 12**.

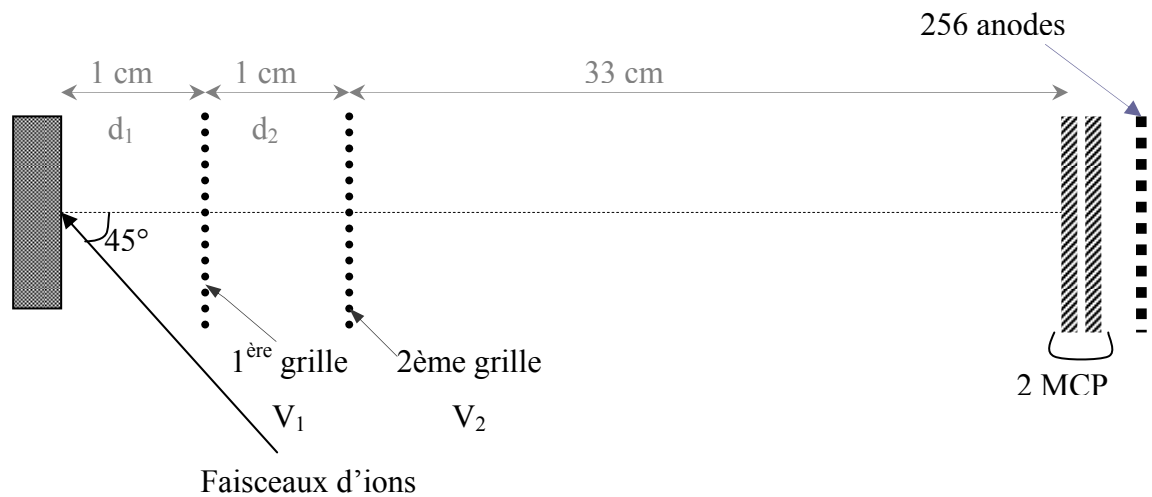


Figure 12 : Représentation schématique du spectromètre de temps de vol avec le détecteur multi-anode LAG 256

Le système d'extraction des ions est constitué de deux grilles accélératrices à 90% de transmission, distantes l'une de l'autre de 1 cm. Dans nos expériences le tube de vol de longueur 33 cm et la 2^{ème} grille étaient portés à la même tension que la face d'entrée du détecteur, soit -2kV. Pour détecter les ions secondaires négatifs, la tension appliquée à la cible était $V_0 = -12\text{ kV}$ et la tension appliquée à la 1^{ère} grille $V_1 = -2\text{ kV}$ identique à la tension de la 2^{ème} grille et du tube de vol. Avec ces tensions, les ions secondaires sont accélérés par la différence de tension ($V_0 - V_1$) et possèdent donc une énergie cinétique de 10 keV à l'impact sur le détecteur. L'angle d'incidence du faisceau est de 45° par rapport à la normale à la cible. A l'entrée de la chambre le faisceau est pulsé à une fréquence de 10 kHz à l'aide de plaques

électrostatiques et il entre dans la chambre à travers un collimateur de diamètre 1 mm. C'est le signal de pulsation du faisceau qui donne le signal start pour le système d'acquisition. La résolution en temps du système de pulsation étant supérieure à 10 ns, ce système ne délivre pas un signal start suffisamment précis pour les spectres de masse. Pour améliorer la résolution en temps des spectres de masse, c'est le signal des électrons détectés événement par événement qui est utilisé pour définir l'échelle des temps de vol des ions [12].

II-5-2 Les rendements d'émission

La mesure de la multiplicité des ions d'une masse donnée émis à chaque impact d'un projectile est donnée par le nombre d'anodes qui délivrent un signal simultanément. Cela est vrai à la condition que les ions arrivent sur le détecteur à des distances supérieures à la taille des anodes afin que le signal délivré par une anode corresponde à un seul ion détecté. Le système d'extraction à double grille permet de vérifier cette hypothèse. Lorsqu'on applique sur la 1^{ère} grille une tension comprise entre -12 et -2 kV, les ions sont d'abord accélérés par la différence de tension ($V_0 - V_1$) sur la distance d_1 de 1 cm entre la cible et la 1^{ère} grille puis accélérés à nouveau par la différence de tension ($V_1 - V_2$) sur la distance d_2 de 1 cm entre les deux grilles. Par rapport à la première configuration où les ions sont accélérés en une seule étape entre la cible et la 1^{ère} grille, avec cette deuxième configuration les ions possèdent toujours une énergie cinétique de 10 keV à l'entrée du tube de vol car la vitesse axiale est inchangée mais ils ont des trajectoires très différentes car les lignes de champ à l'accélération sont différentes. Les temps d'accélération entre la cible et la 1^{ère} grille sont beaucoup plus longs, les ions émis simultanément s'éloignent les uns des autres selon leur angle d'éjection et donc les distances entre les impacts sur le détecteur augmentent. Le résultat est directement visible sur les images bidimensionnelles du plan des anodes délivrées par le logiciel d'acquisition. Les **figures 13 et 14** montrent de telles images pour les ions (CsI)I⁻ émis d'une cible de CsI à l'impact d'agrégats Au₉⁺ d'énergie 50 keV/atome. L'image de la figure 13 est obtenue avec une tension de la 1^{ère} grille $V_1 = -2$ kV, ce qui correspond à un temps d'accélération de l'ion (CsI)I⁻ $t_1 = 283$ ns. L'image de la figure 14 est obtenue avec une tension de la 1^{ère} grille $V_1 = -10$ kV, ce qui correspond à un temps d'accélération de l'ion (CsI)I⁻ entre la cible et la 1^{ère} grille $t_1 = 633$ ns. On observe que l'image s'agrandit car les ions sont plus éloignés les uns des autres.

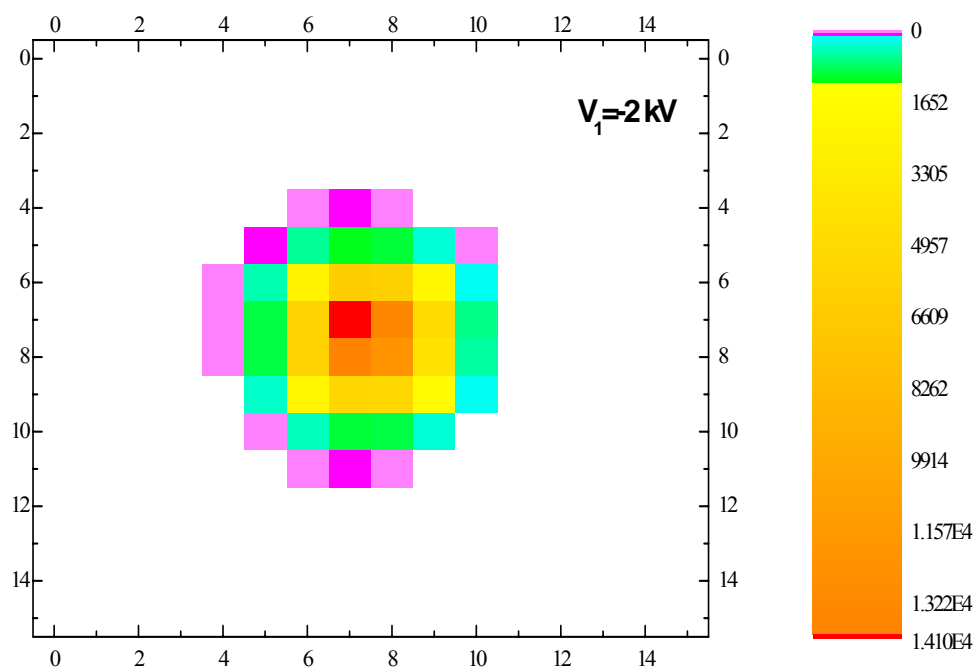


Figure 13 Image bidimensionnelle de (CsI)I émis à l'impact de Au_9^+ de 50 keV/atome. $V_1 = -2 \text{ kV}$

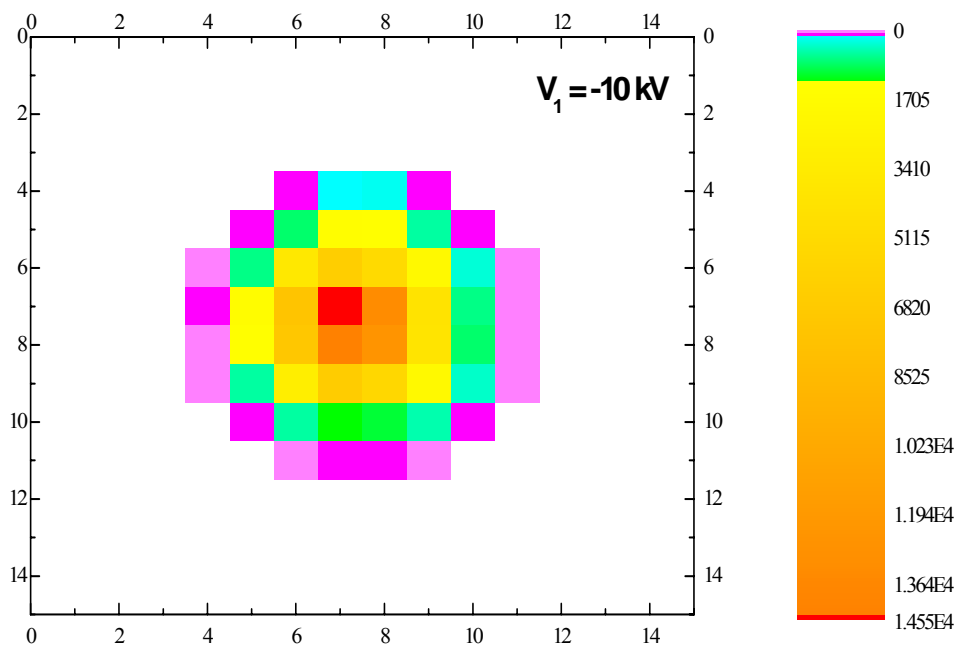


Figure 14 Image bidimensionnelle de (CsI)I émis à l'impact de Au_9^+ de 50 keV/atome. $V_1 = -10 \text{ kV}$

Les rendements mesurés Y_m pour différentes valeurs de la tension d'accélération de la 1^{ère} grille V_1 sont montrés dans la **figure 15**. On peut constater que les rendements mesurés sont inchangés bien que le nombre d'anodes mises en jeu augmente avec la tension V_1 . Cela indique clairement que, même avec une forte accélération initiale ($V_1 = -2$ kV), les ions émis simultanément sont suffisamment éloignés les uns des autres au moment de l'impact sur le détecteur pour que le signal délivré par chaque anode corresponde à la détection d'un seul ion.

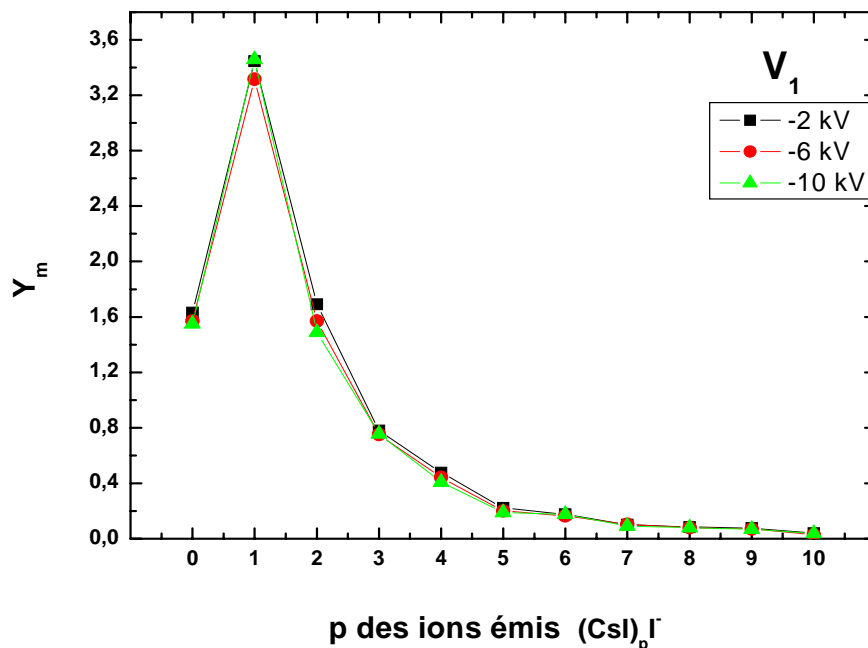


Figure 15 : Rendements d'émission mesurés Y_m des ions $(CsI)_pI^-$ pour différentes valeurs de la tension V_1 appliquée à la 1^{ère} grille d'accélération. Résultats obtenus sous impacts de Au_9^+ à 50 keV/atome.

II-5-3 Influence de la fragmentation des ions après éjection

Une étude similaire réalisée avec les ions moléculaires $(M-H)^-$ émis d'une cible de phénylalanine a mis en évidence l'influence de la durée de l'accélération des ions avant l'entrée dans le tube de vol sur l'intensité des pics des spectres de masse. Le calcul de la masse d'un ion à partir de la mesure de son temps de vol donne la masse qu'il avait à l'entrée du tube de vol. Après éjection de la cible les ions possèdent une certaine énergie interne et peuvent se fragmenter. Si la fragmentation a lieu pendant la phase d'accélération, les

fragments, qui ont des masses différentes de celle de l'ion parent, possèdent des vitesses différentes et des temps de vols différents. Le phénomène de fragmentation sera d'autant plus important que l'énergie interne de l'ion est grande et que le temps d'accélération est grand. Nous avons mesuré le rendement d'émission de l'ion moléculaire (M-H)⁻ de la phénylalanine pour différentes tension V_1 appliquées à la 1^{ère} grille accélératrice. Les résultats obtenus avec des agrégats Au₅⁺ d'énergie 150 keV/atome sont montrés sur la **figure 16**.

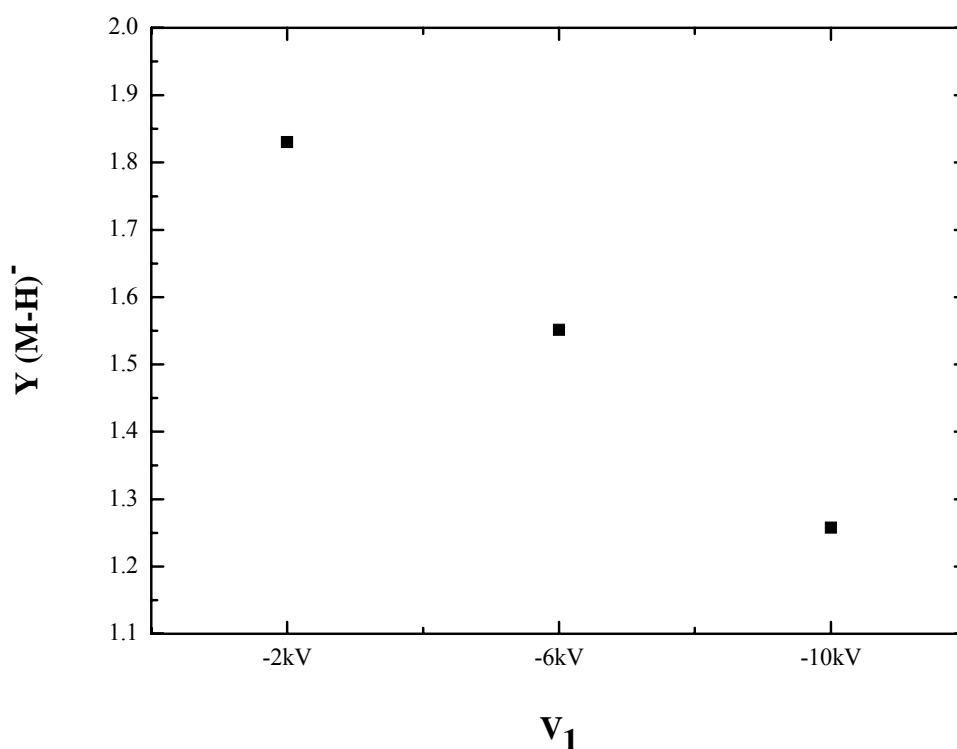


Figure 16 : Variation du rendement d'émission de l'ion [M-H]⁻ de la phénylalanine avec la tension V_1 appliquée à la 1^{ère} grille d'accélération. Résultats obtenus sous impact de Au₅⁺ de 150 keV/atome.

Les rendements mesurés diminuent quand on augmente la valeur de la tension d'accélération de -2 kV à -10 kV, soit pour des temps d'accélération variant de 184 à 540 ns. Ces résultats montrent clairement qu'un certain nombre de molécules de phénylalanine se fragmentent après éjection de la cible. La prise en compte de cet effet est la principale difficulté rencontrée quand on compare des rendements ioniques mesurés avec des spectromètres de masse différents.

II-5-4 L'efficacité de détection

L'efficacité de détection du détecteur à localisation dépend de la transmission des grilles accélératrices de 90%, de la surface utile des galettes de 60% et la surface active des anodes qui est de 74% [12].

$$\varepsilon = 0.9 \times 0.9 \times 0.6 \times 0.74 = 0.36$$

et le rendement d'émission Y s'exprime à partir du rendement mesuré Y_m tel que :

$$Y = \frac{1}{\varepsilon} Y_m$$

Bibliographie

- [1] M. Fallavier, Y. Champelovier, M. Ferrari , R. Kirsch , J.C. Poizat , J. Remillieux,
J.P. Thomas , B. Canut , M. Monchanin , S.M.M. Ramos, P. Thévenard , S. Della Negra ,
J.P. Mouffron , P. Nicol
Eur. Phys. J. D 9 (1999) 529
- [2] B. Canut, M. Fallavier, O. Marty and S. M. M. Ramos
Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 164-165 (2000) 396
- [3] S. Bouneau, A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, D. Jacquet, Y. Le Beyec,
M. Pautrat, M. Fallavier, J. C. Poizat, and H. H. Andersen
Phys Rev B 65 (2002) 144106
- [4] M. Fallavier, R. Kirsch, J. C. Poizat, J. Remillieux and J. P. Thomas
Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 164-165 (2000) 920
- [5] P. Attal, S. Della-Negra, D. Gardès, J. D. Larson, Y. Le Beyec, R. Vienet-Legué and
B. Waast
Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A 328 (1993) 293
- [6] W.A. Saunders
Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 3046

- [7] P. Joyes and P. Sudraud
Surf. Sci. 156 (1985) 451
- [8] A. Oladipo
Thèse de 3^{ème} cycle, Université Claude Bernard Lyon-1 (1988)
- [9] Characteristics and applications of microchannel plates.
HAMAMATSU Technical Manual, RES-0795
- [10] P. Håkansson, B. Sundqvist
Rad. Eff. 61 (1982) 179
- [11] S. Bouneau, P. Cohen, S. Della Negra, D. Jacquet, Y. Le Beyec, J. Le Bris, M. Pautrat
and R. Sellem
Rev. Sci. Instrum. 74 (2003) 57
- [12] S. Bouneau, S. Della Negra, D. Jacquet, Y. Le Beyec, M. Pautrat, M.H. Shapiro,
T.A. Tombrello
Phys. Rev. B 71 174110 (2005)

Chapitre III

Emission ionique d'une cible d'or

Les dispositifs expérimentaux que nous venons de décrire ont été utilisés dans une première étude consacrée à l'émission ionique secondaire d'une cible d'or. L'objectif est d'étudier la dépendance du rendement d'émission des différents ions secondaires avec la taille et l'énergie des agrégats d'or incidents. Nous avons mesuré les spectres de masse des ions secondaires négatifs émis d'une cible d'or à l'impact de différents agrégats d'or Au_n^+ , depuis Au_1^+ jusqu'à Au_9^+ , dans un domaine d'énergie totale variant de 150 KeV à 1600 KeV.

L'émission ionique secondaire est étudiée en terme de rendement d'émission qui est le nombre moyen d'ions d'une masse donnée (ou plus exactement de rapport m/q donné) émis par projectile incident. Pour ces expériences nous avons utilisé le détecteur de temps de vol à anode simple qui ne permet pas de mesurer la multiplicité d'émission d'un ion de masse donnée. Les rendements d'émission mesurés n'étant pas très élevés, $Y_m < 0.5$, les rendements d'émission Y présentés dans ce chapitre ont été calculés à partir des valeurs mesurées Y_m dans l'approximation d'une distribution de Poisson (voir annexe 2) avec une efficacité de détection $\varepsilon = 0.51$ (chapitre II-4-5).

III-1/ La cible d'or

La cible d'or est une feuille d'or de haute pureté (99.99 %) d'épaisseur 100 μm et de taille 10×10 mm. Les ions secondaires émis proviennent d'une très faible profondeur en surface des cibles et sont donc caractéristiques de la composition chimique de cette surface. Leur détection permet en particulier d'identifier les impuretés présentes en surface. La principale contamination des surfaces des cibles d'or provient de leur passage à l'air avant mise sous vide dans la chambre d'expérience. Les premiers spectres de masse d'ions secondaires, mesurés après la mise sous vide de la cible contiennent toujours des ions de faible masse constitués d'atomes d'hydrogène, de carbone, d'azote et d'oxygène. On identifie facilement les plus abondants qui sont H^- , C^- , CH^- , O^- , OH^- et C_2H^- et qui proviennent des molécules d'eau et de petites molécules organiques adsorbées sur la surface. La présence de la pollution de surface en ces éléments légers est également visible sur les ions caractéristiques de l'or, l'ion Au^- et les agrégats Au_p^- . Si les pics Au^- et Au_p^- sont les plus intenses, on observe également la présence systématique d'ions AuO^- , AuCN^- , Au_pO^- et Au_pCN^- .

Afin de réduire ces impuretés de surface et surtout d'avoir une composition de surface reproductible et qui n'évolue pas au cours de la mesure d'un spectre de masse, nous avons réalisé un décapage ionique de la cible préalablement à chaque mesure. Ce décapage est effectué en bombardant la cible, sur une surface de diamètre 2 mm, avec un faisceau intense d'agrégats (100 pA – 200 pA). La durée de l'irradiation, entre 20 et 60 minutes, est ajustée pour obtenir une fluence totale d'irradiation équivalente à $10^{15} \text{ Au}^+/\text{cm}^2$. Après irradiation à une telle fluence, l'intensité des pics des contaminations de surface a fortement diminuée et nous avons vérifié que les spectres de masse sont reproductibles en effectuant des mesures successives.

III-2/ Rendements d'émission en fonction de la taille n des agrégats Au_n^+ accélérés à 115 keV/atome

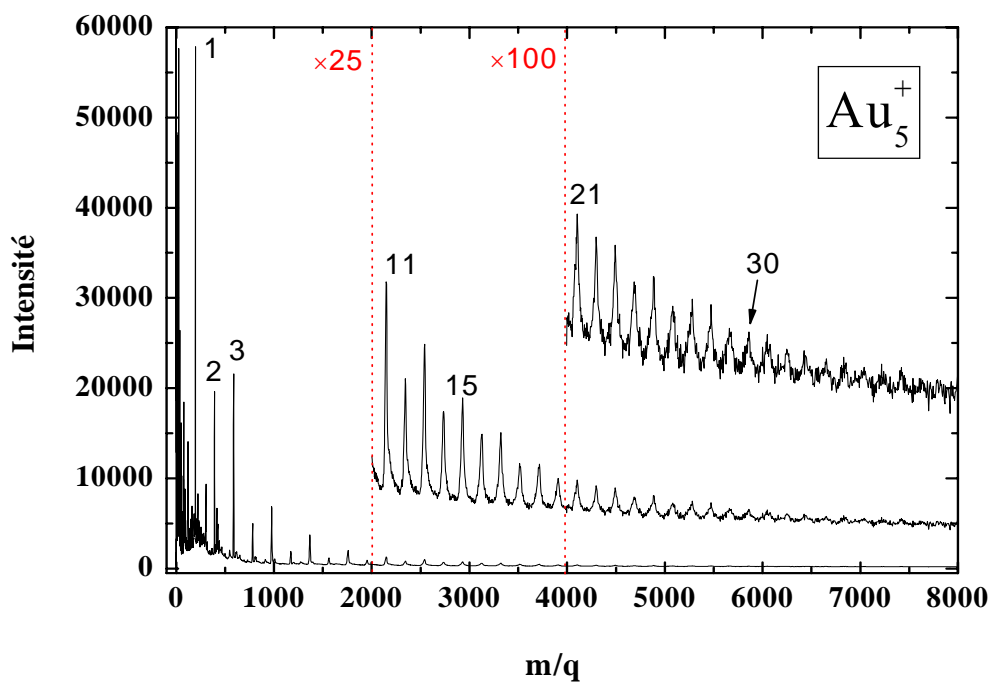
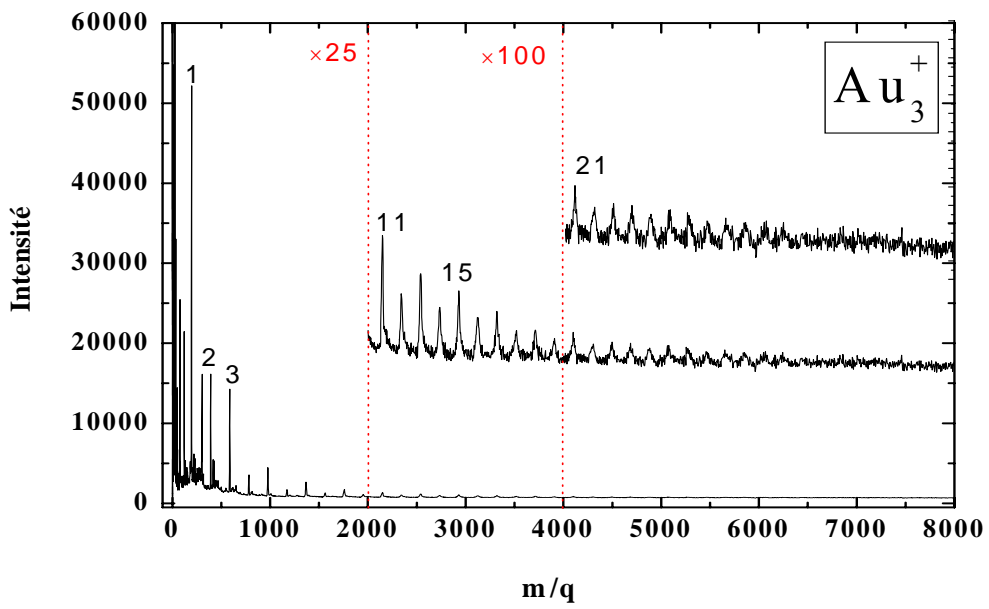
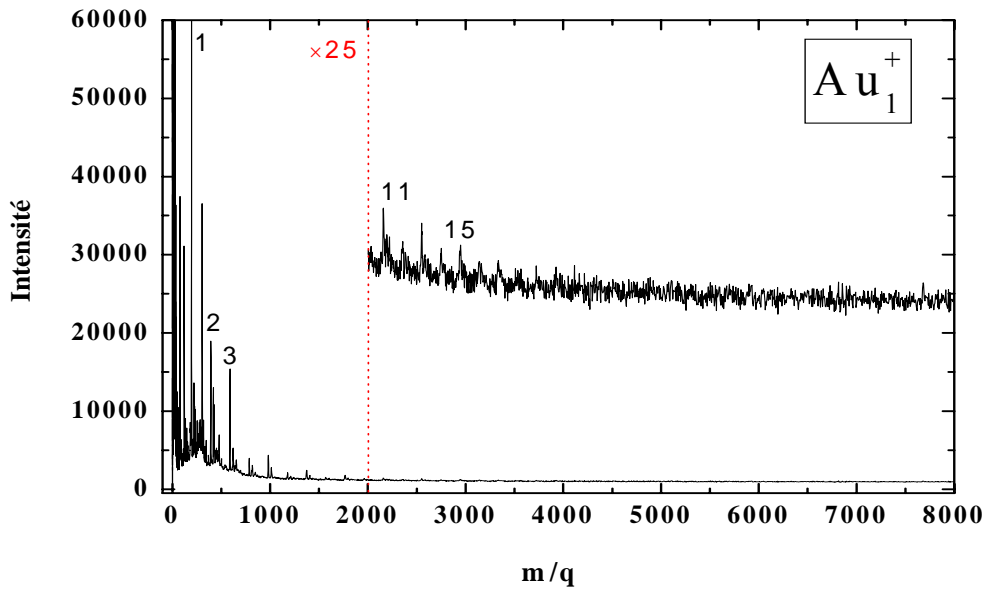
III-2-1/ Les spectres de masse des ions secondaires Au_p^- émis

L'énergie de 115 keV/atome correspond à l'énergie du maximum d'émission et est également la plus petite énergie accessible sur l'accélérateur Van de Graaff pour les ions Au_1^+ .

La **figure 1** montre cinq spectres de masse obtenus en bombardant la cible d'or avec des agrégats Au_n^+ de 115 KeV/atome, donc des agrégats de même vitesse. Ces spectres ont été mesurés avec 5×10^6 projectiles incidents. Afin que les spectres soient directement comparables sur la figure, l'amplitude des spectres a été divisée par le nombre d'atomes n de l'agrégat incident. Chaque spectre correspond donc au même nombre d'atomes d'or incident (5×10^6).

Les pics correspondent aux ions Au_p^- émis de la cible et sont repérés sur les spectres par la valeur p ($p \geq 1$) du nombre d'atomes. Certaines zones sont agrandies en multipliant l'échelle d'amplitude par 25 ou 100 pour bien visualiser les pics des ions de forte masse. Avec le faisceau d'ions Au^+ , on voit l'émission d'agrégats d'or jusqu'à l'agrégat de 15 atomes Au_{15}^- . Pour les agrégats Au_n^+ incidents, au fur et à mesure que n augmente, les pics des agrégats de petite taille ($1 \leq p \leq 15$) ont une amplitude de plus en plus grande. On voit également l'apparition de nouveaux pics à des temps de vol plus grands qui correspondent à la détection d'agrégats de plus grande taille jusqu'à des agrégats de plus de 30 atomes.

Si la plupart des études expérimentales avec les agrégats d'or chargés négativement concernent les agrégats d'or mono-chargés, des agrégats doublement chargés ont été observés au cours de ces dernières années dans des expériences d'attachement d'électrons sur des agrégats stockés dans une trappe à ions [1] et dans des expériences d'ablation laser [2]. Dans les spectres de masse mesurés avec les agrégats Au_9^+ de 115 keV/atome, pour lesquels l'émission ionique est très intense, nous avons recherché des pics qui pourraient être attribués à des agrégats doublement chargés. Les agrégats Au_{23}^{2-} , Au_{25}^{2-} , Au_{27}^{2-} et Au_{29}^{2-} sont les seuls qui ont pu être identifiés sans interférence avec des contaminants en faible quantité. Les abondances relatives par rapport à l'intensité de l'ion mono-chargé de même taille $Au_p^{2-} / (Au_p^{1-} + Au_p^{2-})$ sont en accord avec les valeurs rapportées dans la Réf.1. Nous avons mesuré des abondances relatives de 15% et 24% pour $p=23$ et $p = 25$, respectivement, et les valeurs publiées pour ces mêmes agrégats sont de 17 et 23 %.



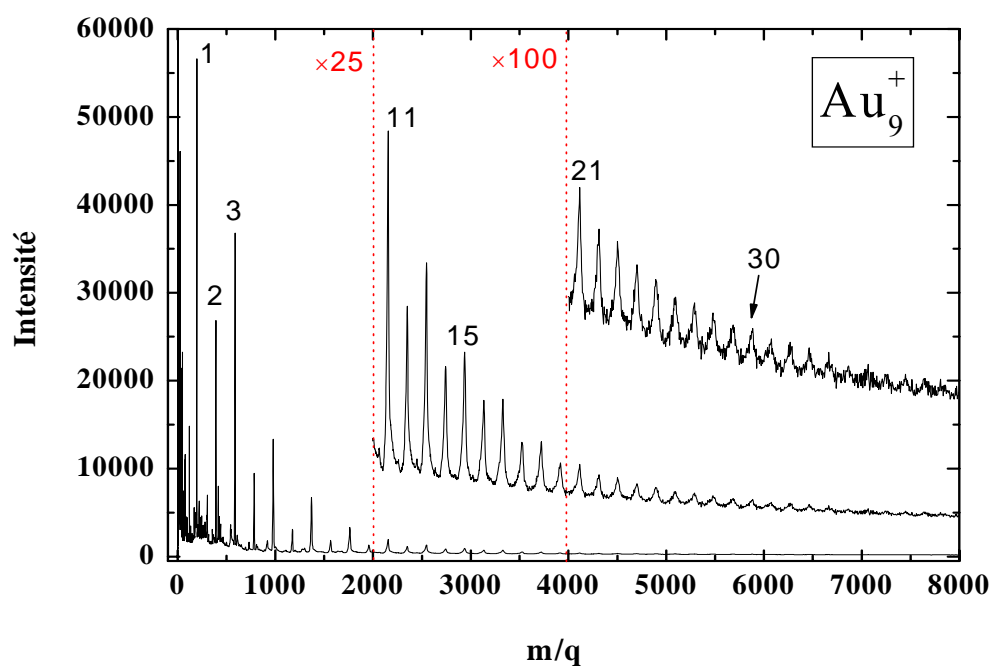
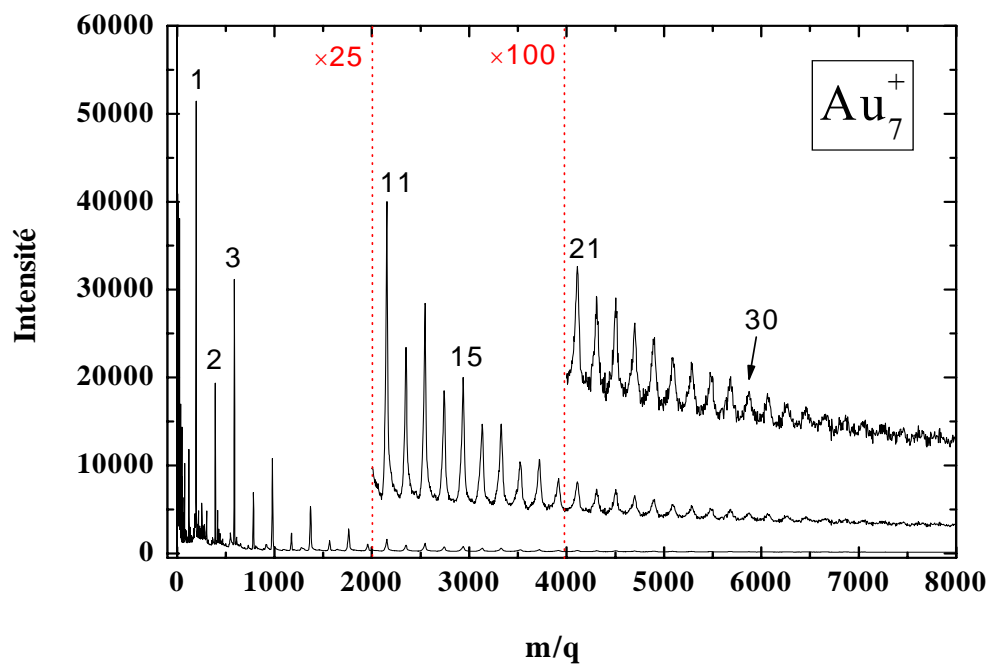


Figure 1 : Spectres de masse des ions Au_p^- émis d'une cible d'or à l'impact d'agrégats Au_n^+ ($1 \leq n \leq 9$) de 115 keV/atome. Les pics des agrégats d'or émis sont repérés par la valeur p de leur nombre d'atomes. Pour une comparaison directe des spectres ils ont été normalisés au même nombre (5×10^6) d'atomes d'or incidents sous forme d'ions Au^+ ou en tant que constituant d'un agrégat.

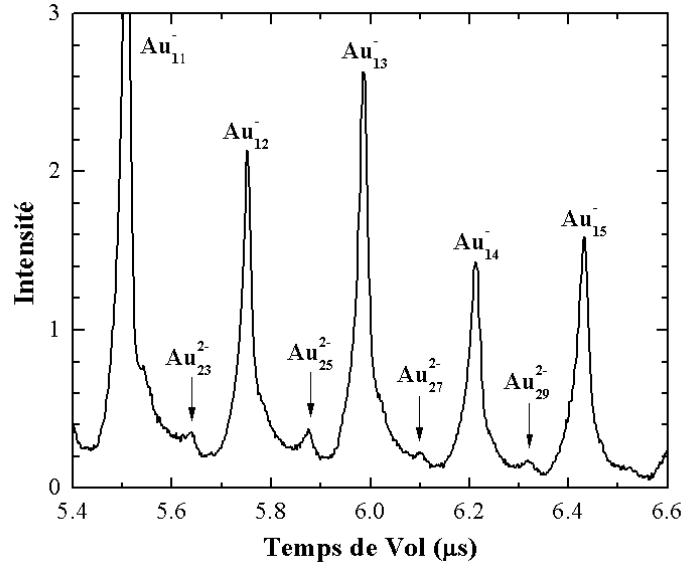


Figure 2 : Spectres de temps de vol d'agrégats Au_p^- et Au_p^{2-} émis d'une cible d'or à l'impact d'agrégats Au_9^+ de 115 keV/at.

Pour les agrégats de plus petite taille ($p < 20$), des agrégats doublement chargés n'ont pas pu être détectés dans nos spectres. Cela s'explique par une affinité électronique très faible dans ce domaine de taille qui conduit à des abondances relatives de l'ordre de 1% seulement [1]. Pour les agrégats de plus grande taille c'est la sensibilité de détection qui devient insuffisante. Il faut également noter que seuls les agrégats à nombre d'atomes p impair sont visibles dans des spectres de temps de vol, les pics des agrégats Au_p^{2-} avec p pair sont confondus avec les pics des agrégats $Au_{p/2}^-$ car ils ont le même rapport m/q .

III-2-2/ Rendements d'émission de l'ion Au_1^- et des agrégats Au_p^-

Sur la **figure 3** est représentée l'évolution des rendements d'émission Y_p des différents ions secondaires Au_p^- en fonction de leur taille p et pour les différents agrégats incidents Au_n^+ d'énergie 115 keV/atome. Ces rendements ont été calculés à partir des spectres expérimentaux de la figure 1. Les rendements sont supérieurs à 10 % pour les agrégats Au_p^- de petite taille et de quelques 10^{-4} pour les plus gros agrégats ($p > 30$). On constate immédiatement l'importante augmentation des rendements d'émission avec la taille n des agrégats Au_n^+ incidents. Cette augmentation est clairement observée pour les agrégats Au_p^- dans le domaine des faibles tailles jusqu'à $p = 17$. Au delà de 17 atomes les agrégats émis ne sont détectés qu'à l'impact des agrégats Au_n^+ . Il faut noter que pour ces agrégats de masse élevée ($m > 3500$) l'efficacité

de détection est réduite et l'incertitude statistique est plus grande. Malgré cette limitation il est intéressant de déterminer quelle est la part des agrégats dans la quantité totale de matière éjectée sous forme d'ions négatifs. Le nombre d'atomes d'or éjectés sous forme d'agrégats est égal à $\sum p Y_p(n)$ pour $p > 1$ et le nombre total d'atomes d'or éjectés est égal à $\sum Y_p(n)$ pour $p \geq 1$. La "fraction des agrégats", définie comme le rapport de ces deux nombres, est égale à 77 % pour les ions Au_1^+ et s'élève à 94 % pour les agrégats Au_7^+ et Au_9^+ . On peut donc dire qu'à l'impact d'agrégats pratiquement tous les atomes sont éjectés sous forme d'agrégats.

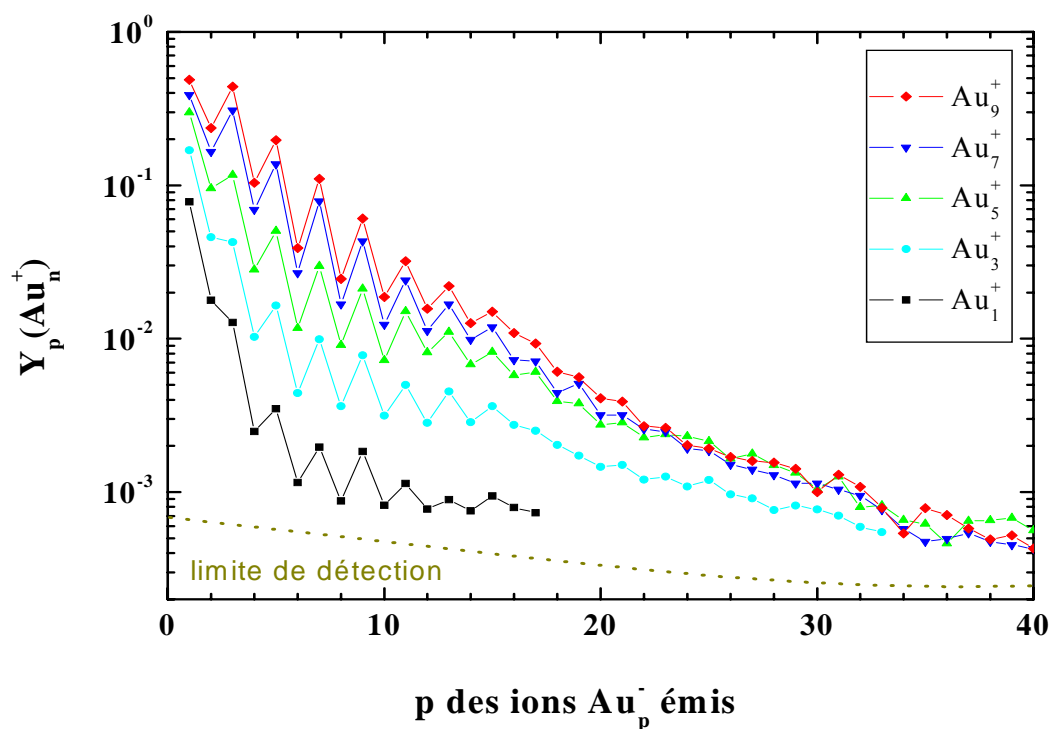


Figure 3 : Rendements $Y_p(Au_n^+)$ des ions Au_p^- émis à l'impact des différents projectiles Au_n^+ en fonction de leur taille p . La courbe en pointillée indique la limite moyenne de détection.

Dans le domaine des plus petites tailles ($p < 20$) on observe un comportement oscillatoire des rendements d'émission des agrégats de taille paire et impaire, les rendements d'émission des agrégats de taille impaire sont plus élevés que ceux des agrégats de taille paire. Cet effet était déjà clairement visible sur l'amplitude des pics des spectres de masse de la figure 1. Il est caractéristique de nombreux agrégats métalliques et dans le cas des agrégats d'or a déjà été observé notamment dans des expériences de pulvérisation par bombardement ionique [3] ou d'irradiation laser [2]. Il est lié à la structure électronique des agrégats. Les agrégats à nombre d'électrons de valence pair ont une plus forte énergie de liaison à cause de l'énergie

d'appariement des électrons de valence (voir annexe 1). Dans le cas d'agrégats négatifs Au_p^- le nombre d'électrons de valence, égal à $p+1$, est pair pour les valeurs impaires de p . Les agrégats produits par pulvérisation sont des "agrégats chauds", qui possèdent une grande énergie interne lors de leur éjection du solide. Après éjection ils peuvent se refroidir par évaporation d'atomes en des temps très courts pendant leur accélération, avant l'entrée du spectromètre de masse. Ce processus d'évaporation d'atomes est plus probable pour les agrégats à nombre d'atomes pairs qui ont la plus faible énergie de liaison. Par ailleurs cet effet pair-impair est également observé sur les potentiels d'ionisation et les affinités électroniques des agrégats d'or [4]. Il est donc possible également que les agrégats négatifs impairs soient produits en plus grand nombre dans le solide en raison d'une affinité électronique plus grande. Ces effets de l'affinité électronique et de l'énergie de liaison des agrégats expliquent la variation avec la taille des agrégats des rendements d'émission mesurés à partir des spectres de masse.

Pour chaque spectre expérimental, nous avons calculé la limite statistique de détection qui est due au bruit de fond. La limite de détection L_D , représentée sur la figure 2 par la courbe en pointillée, a été calculée avec la relation suivante : $L_D = 3,6 \left(\frac{N_F}{2} \right)^{1/2}$. Elle correspond à un intervalle de confiance de 90 %. N_F est le nombre de coups du bruit de fond sous le pic. On observe que pour les agrégats émis les plus lourds ($p \sim 40$) les rendements mesurés sont proches de la limite de détection, $Y_p \sim 2 L_D$.

Nous avons également calculé la précision sur les rendements mesurés à partir de la statistique sur le nombre de coups N de chacun des pics des spectres de masse. $N = N_T - N_F$ avec N_T est le nombre total de coups dans un intervalle égal à la largeur du pic. Nous avons choisi une précision sur N de $\pm 2\sigma$ pour que la valeur vraie ait une probabilité de 95.5 % d'être dans l'intervalle $N \pm 2\sigma$ avec $\sigma = (N_T + N_F)^{1/2}$. A l'impact des agrégats Au_n^+ l'erreur relative sur les rendements mesurés est inférieure à 1 % pour les agrégats émis de petite taille ($p \leq 9$), elle est comprise entre 1 % et 10 % pour les agrégats émis de taille intermédiaire ($9 \leq p \leq 25$) et entre 30 et 60 % pour les agrégats les plus gros ($p \sim 40$). Par contre avec des ions Au_1^+ qui produisent une émission d'ions secondaires moins intense que les agrégats, la précision est moins bonne et seuls les agrégats Au_p^- avec $p \leq 7$ sont mesurés avec une erreur relative inférieure à 1 %, cette erreur atteint 30% pour Au_{17}^- .

III-2-3/ Effets non linéaires avec la taille n des projectiles

Pour étudier les effets non linéaires des agrégats, il est utile d'exprimer les rendements d'émission à l'impact des agrégats par le rendement par atome de l'agrégat, $Y_p(\text{Au}_n^+)/n$, pour une comparaison avec les rendements mesurés avec les ions atomiques Au^+ , $Y_p(\text{Au}^+)$. Cette comparaison est montrée sur la **figure 4** pour les ions émis jusqu'à Au_{17}^- qui est le plus gros agrégat détecté avec les ions Au^+ .

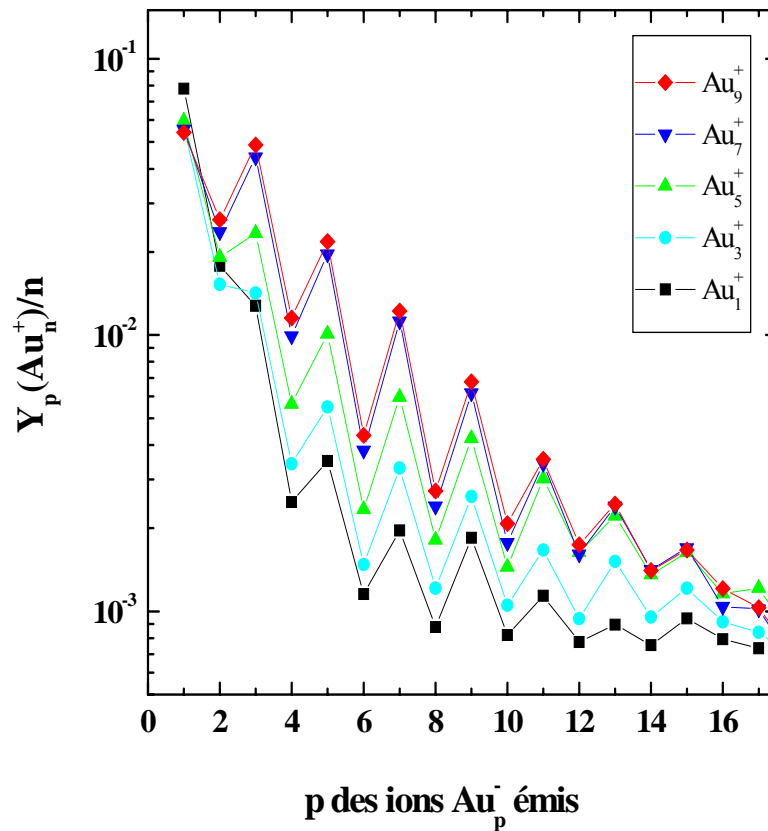


Figure 4 : Rendements d'émission par atome d'or incident $Y_p(\text{Au}_n^+)/n$ des ions Au_p^- en fonction de leur taille p et pour différents projectiles Au_n^+ .

Les effets non linéaires des agrégats sont directement visibles sur cette figure. Si les rendements augmentaient linéairement avec la taille de l'agrégat incident, toutes les courbes seraient confondues avec la courbe de Au_1^+ . A l'exception du monomère Au_1^- , les rendements d'émission par atome incident augmentent avec la taille n de l'agrégat incident, mais l'effet tend vers une saturation à partir de $n=7$. La réduction du rendement d'émission de l'ion Au_1^-

par atome incident observée dans nos expériences contraste avec les résultats d'autres expériences sur l'émission ionique du monomère de différents métaux (or, tantale et niobium) et du silicium à l'impact d'agrégats d'or de basse énergie (quelques keV) [5-7]. En fait la situation à basse énergie est toujours controversée car des simulations récentes en Dynamique Moléculaire de la pulvérisation du silicium par les projectiles Au et Au₂ ont révélé que la variation des rendements de pulvérisation avec la taille du projectile est linéaire pour le monomère et fortement non linéaire pour les agrégats de silicium [8].

L'effet non linéaire des agrégats peut être quantifié en normalisant les rendements d'émission par atome de l'agrégat Au_n⁺ incident aux rendements d'émission de l'ion Au⁺. On définit un facteur de non linéarité $\varepsilon_p(n,1)$ pour chaque ion Au_p⁻ tel que :

$$\varepsilon_p(n,1) = \frac{Y_p(Au_n^+)}{nY_p(Au_1^+)}$$

La variation du facteur $\varepsilon_p(n,1)$ est montrée sur la figure 5.

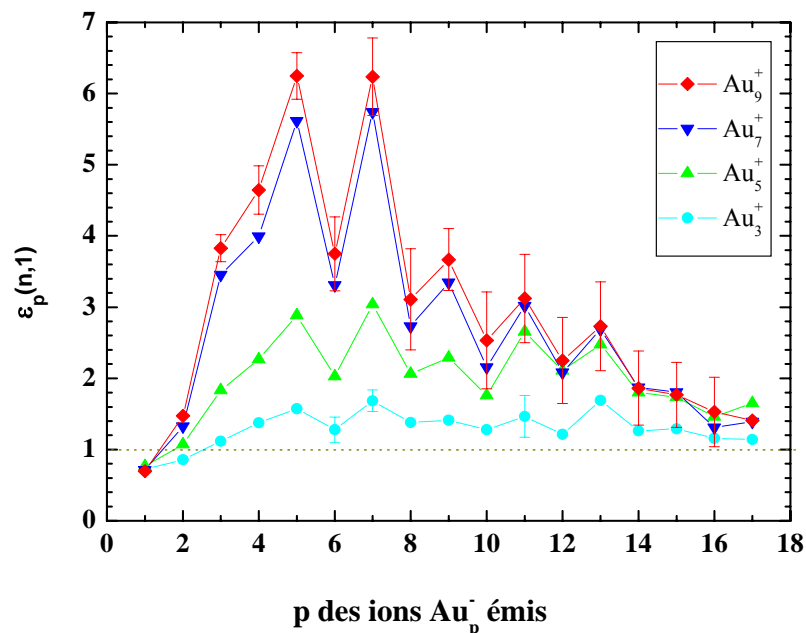


Figure 5 : Variation du facteur de non linéarité $\varepsilon_p(n,1)$ en fonction de la taille p des agrégats Au_p⁻ émis à l'impact des différents agrégats Au_n⁺ incidents.

Evidemment la valeur $\varepsilon_p(n,1) = 1$ correspond à une variation linéaire des rendements d'émission avec la taille de l'agrégat incident. Exceptées les valeurs de $\varepsilon_1(n,1)$ et $\varepsilon_2(3,1)$, toutes les autres valeurs de $\varepsilon_p(n,1)$ sont supérieures à 1 et traduisent ainsi un rehaussement du

rendement d'émission par atome incident. Ce rehaussement augmente avec la taille n de l'agrégat incident et tend à saturer à partir de $n = 7$. Les facteurs de rehaussement les plus élevés sont obtenus pour les ions Au_5^- et Au_7^- . Avec les agrégats incidents Au_9^+ , les facteurs $\varepsilon_5(9,1)$ et $\varepsilon_7(9,1)$ sont supérieurs à 6, ce qui signifie que les rendements d'émission sont plus de 50 fois plus grand qu'avec un ion Au^+ de même vitesse.

Les variations du facteur $\varepsilon_p(n,1)$ en fonction de la taille p de l'agrégat émis font clairement apparaître deux effets particuliers :

1/ on distingue nettement deux domaines de taille des agrégats; jusqu'à $p = 7$ le facteur $\varepsilon_p(n,1)$ augmente avec p puis ensuite décroît jusqu' à une valeur proche de 1 pour les plus grandes valeurs de p . Cela suggère que le rehaussement des rendements d'émission des gros agrégats ($p > 17$) tend vers une variation linéaire avec la taille de l'agrégat projectile. L'effet agrégat sur l'émission des agrégats de grande taille semble disparaître.

2/ L'effet pair-impair sur l'intensité de l'émission des différents agrégats est encore visible. Cela signifie que l'alternance pair-impair est plus importante à l'impact des agrégats qu'à l'impact des ions Au^+ .

Ces deux caractéristiques sont liées à la structure électronique en couche des agrégats d'or. Elles peuvent être expliquées par la décroissance des agrégats métastables après leur éjection du solide. En effet en raison de la grande densité du dépôt d'énergie en surface du solide à l'impact des agrégats incidents, les agrégats d'or émis quittent le solide avec une énergie d'excitation interne beaucoup plus élevée que lorsqu'ils sont éjectés par des ions atomiques. Ils se désexcitent par évaporation d'atomes Au pendant le temps de leur accélération entre la cible et l'entrée du spectromètre de masse, soit des temps de quelques centaines de nanosecondes. La distribution de taille qui en résulte reflète leur stabilité en accord avec la structure électronique (voir annexe 1) [9]. Les agrégats Au_p^- qui ont la plus forte énergie de liaison sont les agrégats négatifs de taille impaire et ceux dont le nombre d'électrons de valence correspond à une couche électronique pleine comme Au_7^- (couche pleine à 8 électrons). Cela explique que l'on observe des facteurs de rehaussement plus faibles pour les agrégats Au_p^- dont le nombre d'atomes p est pair et également pour les valeurs $p > 7$ qui correspond au remplissage d'une nouvelle couche électronique.

III-3/ Rendements d'émission en fonction de l'énergie des agrégats Au_n^+ incidents

III-3-1/ Variation des rendements des ions Au_p^- émis

Les spectres de masse des ions secondaires négatifs émis d'une cible d'or ont été mesurés pour des agrégats Au_n^+ incidents de différentes énergies comprises entre 150 et 1600 KeV. On peut alors étudier la variation du rendement d'émission d'un ion secondaire de masse donnée en fonction de l'énergie par atome des agrégats incidents donc en fonction de leur vitesse. Nous avons constaté que les courbes de variation des rendements avec l'énergie incidente sont similaires pour tous les ions émis. La **figures 6** montre à titre d'exemples les variations des rendements d'émission de l'ion secondaire Au_1^- , $Y_1(Au_n^+)$ et de l'agrégat Au_9^- , $Y_9(Au_n^+)$ en fonction de l'énergie par atome des agrégats incidents Au_n^+ .

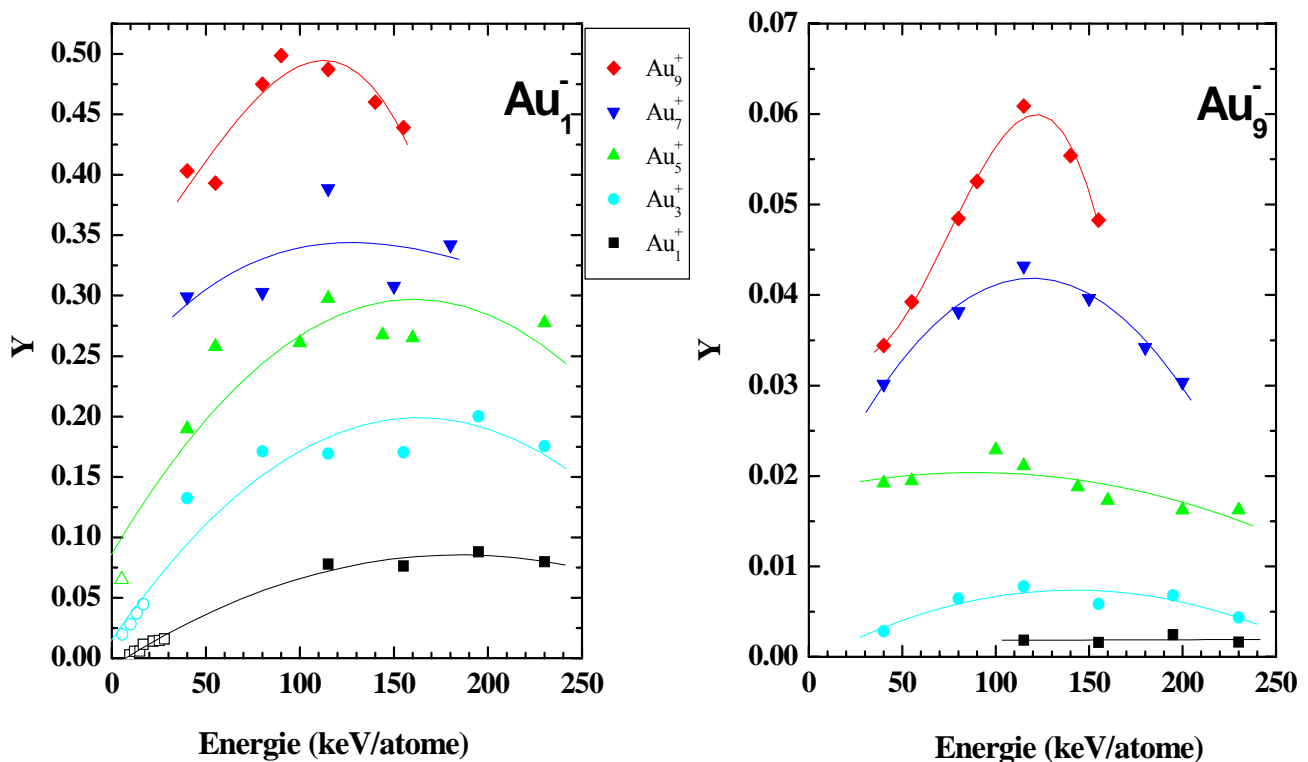


Figure 6 : Rendement d'émission de l'ion Au_1^- et Au_9^- en fonction de l'énergie par atome des projectiles Au_n^+ incidents, $n = 1$ à 9 . Les points expérimentaux à basse énergie pour l'ion Au_1^- (symboles vides) sont les données de la référence [5]

On observe que dans le domaine d'énergie compris entre 40 et 230 keV/atome, les rendements d'émission sont pratiquement constants pour les ions incidents Au_1^+ et pour les agrégats Au_3^+ et Au_5^+ . C'est seulement avec les agrégats incidents les plus lourds Au_7^+ et Au_9^+ qu'apparaît une variation significative des rendements avec l'énergie incidente. Le maximum d'émission, particulièrement visible sur les variations de l'ion Au_9^- , se situe à une énergie d'environ 125 keV/atome. L'augmentation des rendements d'émission avec l'énergie incidente est clairement visible sur les courbes de l'ion Au_1^- où le domaine d'énergie sur a été étendu du côté des basses énergies avec les résultats des expériences de l'IPNO [5]. Notons par ailleurs qu'on constate une plus grande dispersion des points expérimentaux pour l'ion Au_1^- malgré des valeurs absolues élevées (c'est l'ion qui présente les rendements d'émission les plus élevés). Cela est probablement dû à un état de surface des cibles un peu différent d'une expérience à l'autre malgré le décapage de la surface des cibles par pulvérisation avant l'enregistrement des spectres de masse. Il est possible que la concentration en impuretés de surface ne soit pas rigoureusement identique. ce qui conduit à des rapports d'intensité entre les ions purs Au_1^- et les ions contaminés tels que AuO^- ou $AuCN^-$ sensiblement différents.

III-3-2/ Comparaison des rendements d'émission ionique et des rendements de pulvérisation

Les rendements de pulvérisation de cibles d'or à l'impact des agrégats Au_n^+ ont déjà été étudiés dans le même domaine d'énergie incidente au laboratoire [10]. Les taux de pulvérisation étaient mesurés dans cette expérience à l'aide d'une microbalance à quartz. Dans cette méthode expérimentale on mesure pendant l'irradiation par les agrégats la variation de masse de la cible d'or. Par normalisation à l'intensité du faisceau incident on en déduit la masse de matière éjectée à chaque impact, donc le nombre moyen d'atomes d'or éjectés par agrégat incident qui est le rendement de pulvérisation. Ces rendements de pulvérisation concernent donc toutes les espèces éjectées indépendamment de leur état de charge (neutres, ions positifs et négatifs) et de leur masse (atomes individuels et agrégats). On sait cependant que dans le phénomène de pulvérisation c'est l'éjection de neutres qui est largement dominante et donc que les rendements de pulvérisation sont caractéristiques des rendements des espèces neutres. Par contre aucune information sur la distribution de masse des espèces éjectées n'est fournie par cette technique.

Les résultats de ces expériences de pulvérisation sont montrés sur la **figure 7**. Le rendement de pulvérisation à l'impact des agrégats est maximum à une énergie d'environ 250 KeV/atome. Ces rendements de pulvérisation sont par ailleurs extrêmement élevés. Un seul agrégat Au_9^+ de 150 KeV/at. éjecte environ 8500 atomes d'or de la cible alors qu'un ion Au^+ de 150 KeV n'éjecte que 50 atomes d'or. L'étude détaillée en fonction de la taille n des agrégats incidents a montré que le rendement de pulvérisation varie avec n^2 [10].

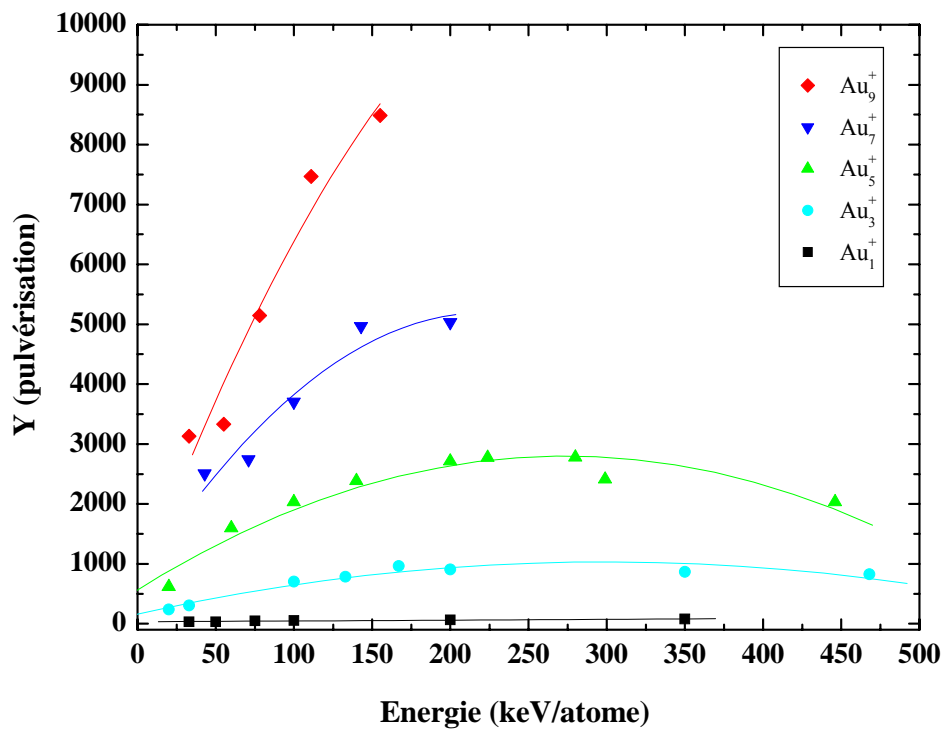


Figure 7 : Rendement de pulvérisation, Y , d'une cible d'or en fonction de l'énergie par atome des agrégats Au_n^+ incidents, $n = 1$ à 9 [10].

Puisque nous ne connaissons pas la distribution de masse des agrégats neutres éjectés des cibles, pour comparer nos résultats d'émission des ions négatifs aux résultats de l'émission des neutres nous avons calculé à partir de nos résultats expérimentaux le nombre total d'atomes d'or éjectés des cibles sous forme d'ions négatifs. Y_p est le nombre d'agrégats Au_p^- émis à l'impact d'un projectile incident, ce qui correspond à pY_p atomes d'or éjectés. En sommant sur toutes les valeurs de p on obtient $\sum_p p \cdot Y_p$ qui est le nombre total d'atomes

éjectés sous forme d'ions négatifs à chaque impact. Les variations de $\sum_p p \cdot Y_p$ en fonction de l'énergie des agrégats incidents sont montrées sur la **figure 8**.

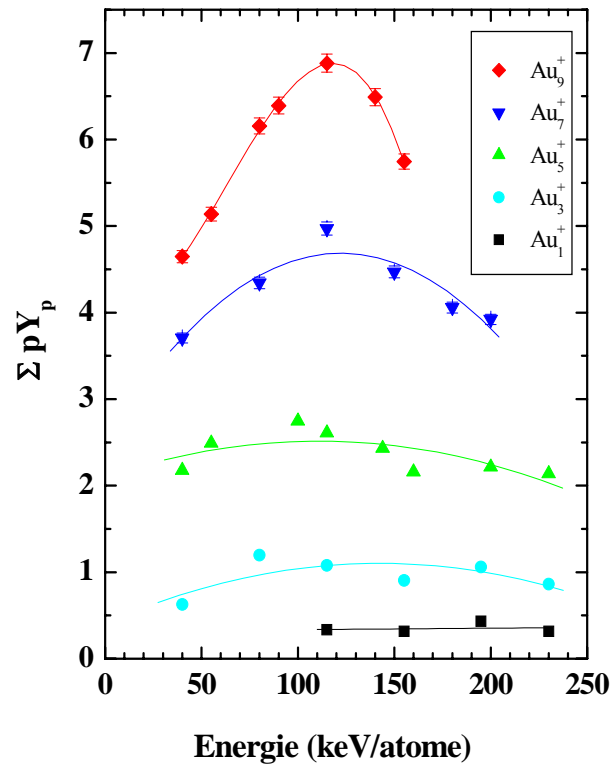


Figure 8 : Nombre total d'atomes d'or éjectés sous forme d'ions négatifs $\Sigma p Y_p$ en fonction de l'énergie par atome des agrégats Au_n^+ incidents, $n = 1$ à 9 .

Le maximum d'émission des ions négatifs se situe à environ 120 KeV/at., donc à une énergie plus faible que le maximum de pulvérisation qui est à 250 KeV/at. Par ailleurs la perte d'énergie des ions Au^+ dans une cible d'or est maximale à environ 700 keV. Le décalage en énergie du maximum de pulvérisation et du maximum de la perte d'énergie, observé expérimentalement [10,11], est également prédit par le modèle de pulvérisation par pointe thermique [12] (voir chapitre I-3-3). Nos résultats montrent que ce décalage en énergie est encore plus grand pour l'émission ionique. Les modèles théoriques ne concernent que le phénomène de pulvérisation et il en est de même pour les simulations en Dynamique Moléculaire. La difficulté avec les ions provient d'une part des sections efficaces d'ionisation ou d'attachement d'électrons à l'intérieur d'une pointe de collisions que l'on ne connaît et d'autre part des changements de charge possibles pendant le transport des ions dans le volume

de la cascade et lors de la traversée de la surface. Il n'est pas impossible que la profondeur moyenne d'émission des ions soit plus petite que celle des neutres à cause de changements d'état de charge dans le solide. C'est du moins ce que suggère le décalage en énergie du maximum d'émission des ions et des neutres.

L'autre différence très importante concerne les valeurs des rendements d'émission ionique et de pulvérisation. On peut voir en effet qu'il y a un facteur ~ 1000 entre les échelles d'amplitude des figures 7 et 8. Un agrégat Au_9^+ de 120 keV/at. éjecte environ 7 atomes d'or sous forme d'ions négatifs et 7500 atomes neutres. Or c'est précisément un facteur 1000 entre émission des neutres et émission des ions négatifs qui est communément admis pour la pulvérisation des métaux par des ions atomiques. Il est issu d'expériences relativement anciennes en SIMS avec des ions de basse énergie où généralement seule l'émission de l'ion M^+ était prise en compte, l'émission d'agrégats métalliques n'étant pas observée ou trop faible pour être prise en compte. Il est donc surprenant que l'on aboutisse au même rapport neutres/ions à l'impact d'agrégats. Il convient de remarquer que même si l'émission d'agrégats du solide est favorisée à l'impact d'agrégats, l'efficacité de détection en temps de vol des agrégats émis de très grande masse est fortement réduite. Probablement que la fraction d'ions négatifs dans le flux de matière éjectée déduite de nos expériences est minimisée.

Bibliographie

- [1] L. Schweikhard, A. Herlert, S. Krückeberg, M. Vogel and C. Walther
Philos. Mag. B 79 (1999) 1343
- [2] C. Stoermer, J. Friedrich and M.M. Kappes
Int. J. Mass Spectrom. 206 (2001) 63
- [3] I. Katakuse, T. Ichihara, Y. Fujita, T. Matsuo, T. Sakurai and H. Matsuda
Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 74 (1986) 33
- [4] K.J. Taylor, C.L. Pettiette-Hall, O. Chesnovsky and R.E. Smalley
J. Chem. Phys. 96 (1992) 3319
- [5] M. Benguerba, A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, H. Joret, Y. Le Beyec,
M.G. Blain, E.A. Schweikert, G. Ben Assayag and P. Sudraud
Nucl. Instrum. and Meth. In Phys. Res. B 62 (1991) 8
- [6] S.F. Belykh, B. Habets, U.Kh. Rasulev, A.V. Samartsev, L.V. Stroeve, I.V. Veryovkin
Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B 164-165 (2000) 809
- [7] S.F. Belykh, A.P. Kovarsky, V.V. Palitsin, A. Adriaens and F. Adams
Int. J. Mass Spectrom. 209 (2001) 141

- [8] M. Medvedeva, I. Wojciechowski and B.J. Garrison
Appl. Surf. Sci. 203-204 (2003) 148
- [9] T.P. Martin, S. Bjornholm, J. Borggreen, C. Bréchnignac, P. Cahuzac, K. Hanse and
J. Pedersen
Chem. Phys. Lett. 186 (1991) 53
- [10] S. Bouneau, A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, D. Jacquet, Y. Le Beyec,
M. Pautrat, M. Fallavier, J.C. Poizat, and H.H. Andersen
Phys. Rev. B 65 (2002) 144106
- [11] A.R. Olivia-Florio, E.V. Alonso, R.A. Baragiola, J.Ferron, M.M. Jakas
Rad. Eff. Lett. 50 (1979) 3
- [12] P. Sigmund and C. Claussen
J. Appl. Phys. 52 (1981) 990

Chapitre IV

Emission ionique d'une cible de CsI

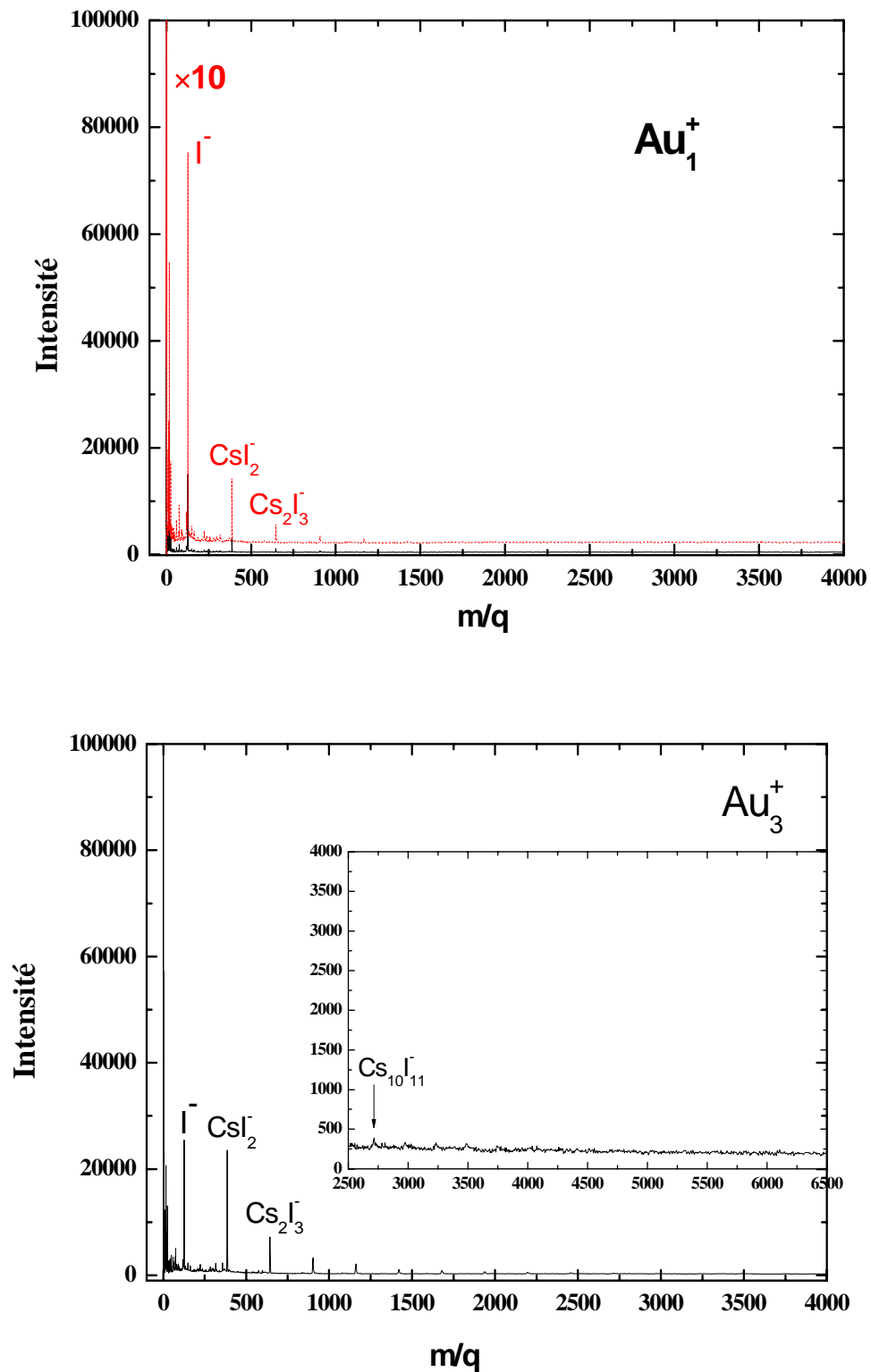
Suite à notre étude de l'émission ionique d'une cible d'or à l'impact des agrégats d'or nous nous sommes intéressés à l'émission ionique d'un solide aux propriétés physico-chimiques très différentes, l'iodure de césium. Si l'étude de l'or présentée au chapitre précédent peut être considérée comme caractéristique des métaux, il serait bien imprudent de la généraliser au cas des isolants. Les études de la pulvérisation et de l'émission ionique des solides par des ions atomiques ont en effet largement démontré que ces phénomènes sont fortement dépendants des propriétés du solide.

Le choix de CsI découle du fait que c'est un dépôt stable qui n'évolue pas avec le temps. Cependant c'est un solide hygroscopique, c'est-à-dire capable de retenir les molécules d'eau, il faut donc éviter de l'exposer à l'air en le conservant sous vide ou sous atmosphère inerte. Ces précautions d'utilisation étant remplies, il est considéré comme un bon candidat pour mener une étude fondamentale reproductible. Les cibles de CsI que nous avons utilisées sont des couches minces de 1000 Å d'épaisseur déposées par évaporation sur un substrat d'acier inox. Elles ont été préparées par le Service des Cibles de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay.

Dans ces expériences nous avons utilisé le spectromètre de temps de vol équipé du détecteur à anode simple et aussi le spectromètre avec le détecteur multi-anode LAG256 qui permet de mesurer la multiplicité de l'émission. Dans tous les cas les valeurs des rendements Y présentées sont corrigées de l'efficacité de détection.

IV-1/ Les spectres de masse des ions secondaires $(\text{CsI})_p\text{I}^-$

La **figure 1** présente les spectres de masse des ions émis d'une cible de CsI à l'impact des ions Au^+ et des agrégats Au_n^+ d'énergie 150 keV/atome, donc de même vitesse.



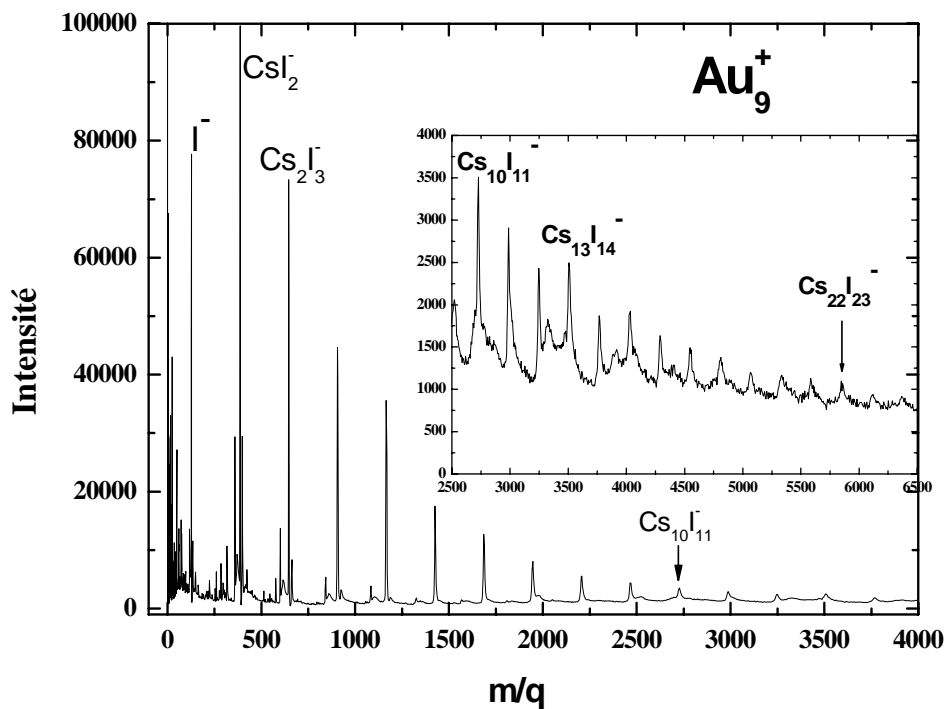
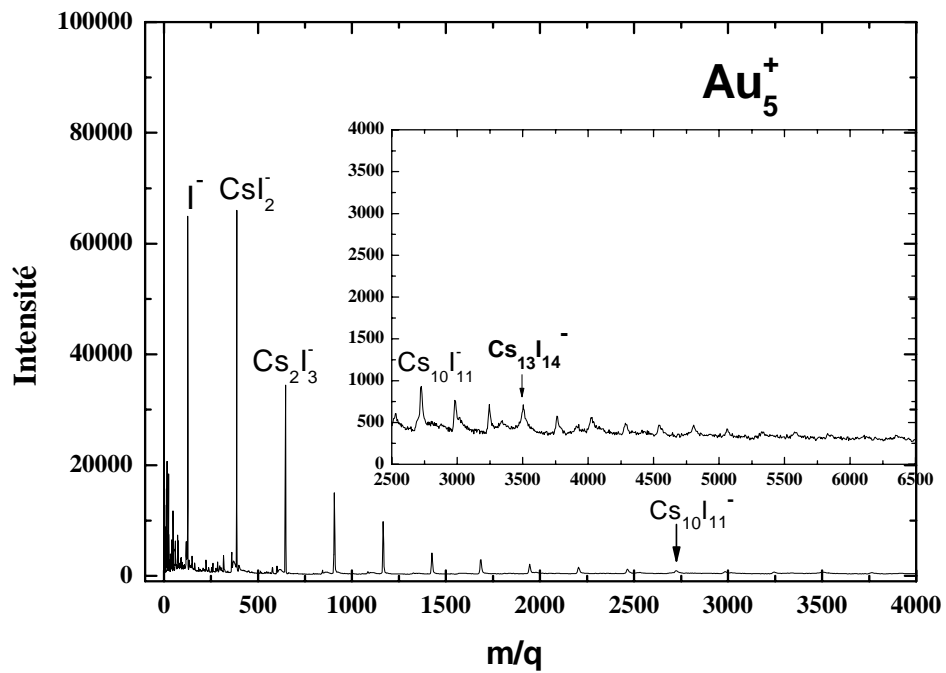


Figure 1 : Spectres de masse des ions $(\text{CsI})_p\text{I}^-$ émis d'une cible de CsI sous l'impact des ions Au^+ et des agrégats Au_3^+ , Au_5^+ et Au_9^+ d'énergie 150 keV/atome. Les spectres sont normalisés à 250 000 projectiles incidents. L'insert permet de visualiser la zone des plus grandes masses.

Les principaux ions négatifs émis sont l'ion Γ^- et les agrégats négatifs de CsI, Cs_pI_{p+1} . On voit nettement que l'intensité des pics augmente quand la taille de l'agrégat projectile augmente et qu'apparaissent des agrégats de CsI de taille de plus en plus grande. Avec l'ion atomique Au_1^+ on ne détecte pas d'agrégats au-delà de $Cs_4I_5^-$ ($m = 1167$ uma) alors qu'avec Au_9^+ on détecte jusqu'à $Cs_{22}I_{23}^-$ ($m = 6000$ uma). Ces spectres ont été mesurés en utilisant le détecteur MCP à anode simple qui ne prend pas en compte la multiplicité de l'émission d'un ion d'une masse donnée. Lorsque plusieurs ions de même masse arrivent simultanément sur le détecteur un seul est compté. Par conséquent l'amplitude des pics les plus intenses est minimisée. C'est le cas du spectre mesuré avec les agrégats Au_9^+ où les pics Γ^- , CsI_2^- et $Cs_2I_3^-$ très intenses suggèrent que les mesures sont limitées par le système de détection et qu'en réalité les taux d'émission réels sont encore beaucoup plus grands. Nous avons réalisé des mesures complémentaires en utilisant le détecteur multi-anode LAG256 qui permet de mesurer la multiplicité de l'émission et donc d'obtenir les rendements réels d'émission lorsque que plusieurs ions de même masse sont émis à chaque impact. Ces résultats sont présentés plus loin dans ce chapitre. Pour nommer les ions de CsI nous avons adopté la notation $(CsI)_pI^-$ en commençant à $p=0$ pour l'ion Γ^- .

Certains agrégats $(CsI)_pI^-$ sont particulièrement stables. Contrairement au cas de l'or, la stabilité des agrégats de CsI est liée à la structure géométrique plutôt qu'à la répartition électronique. Ce phénomène est donc indépendant de la charge de l'ion émis [1]. Les spectres de masse de la figure 1 révèlent des anomalies notamment concernant les deux ions $(CsI)_{13}I^-$ et $(CsI)_{22}I^-$ (voir le spectre de masse de Au_9^+). Ces derniers possèdent des intensités accrues suivies d'une diminution importante de l'intensité des pics suivants. On attribue à ces ions des structures très stables qui permettent d'avoir l'énergie de surface la plus faible possible.

Pour $(CsI)_{13}I^-$ c'est une structure parfaitement cubique, composée d'une seule unité cellulaire ($3 \times 3 \times 3$), et pour $(CsI)_{22}I^-$ c'est une structure cuboïdale, composée de deux unités cellulaires ($3 \times 3 \times 5$) comme le montrent les schémas de la **figure 2**. La distance entre les différents ions joue un rôle important dans la stabilité de l'agrégat. Deux forces entrent en jeu, il s'agit de la force d'interaction coulombienne entre deux ions de signes opposés (Cs^+ et Γ^-), et de la force de répulsion entre deux ions de même signe. L'agrégat le plus stable est celui qui possède une force d'interaction coulombienne maximale et une force de répulsion minimale. Ceci peut expliquer la forte chute d'intensité des pics qui suivent immédiatement ceux attribués aux formes les plus stables. En effet l'ajout d'une (ou de plusieurs) molécules à une structure cubique fermée ($p=13$ et $p=22$) est très énergétique et produit par conséquent des ions peu

stables ($p=14$ et $p=23$) qui subissent de préférence une dissociation unimoléculaire qui favorise la formation de l'ion le plus stable.

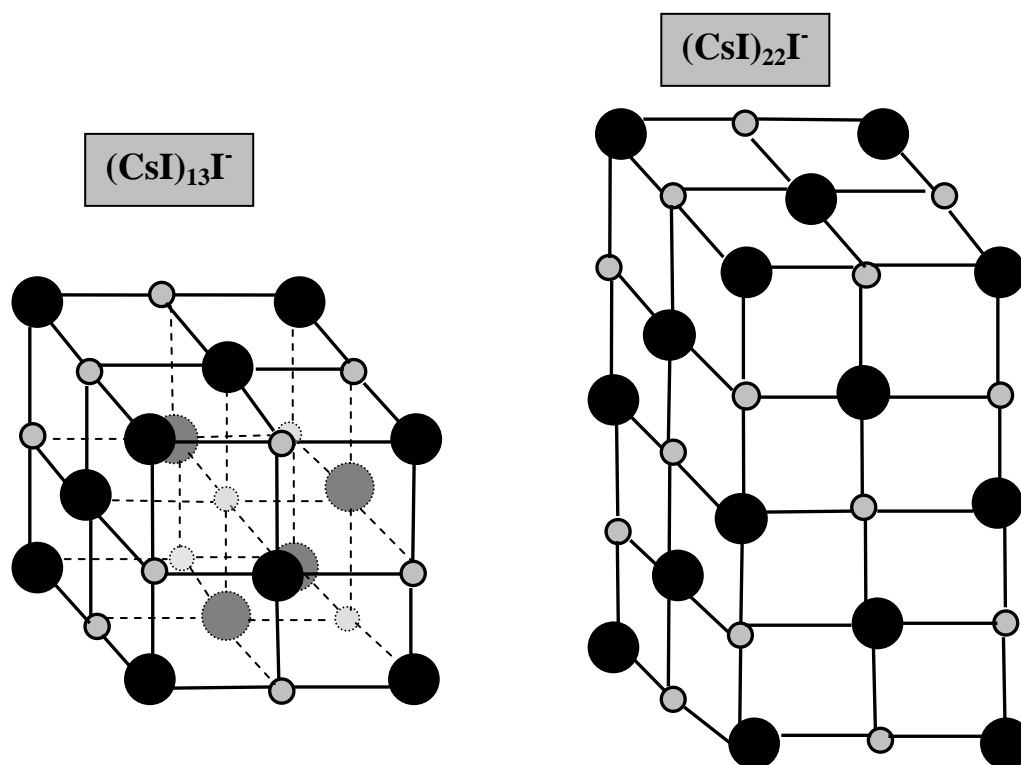


Figure 2 : Structures géométriques stables : cubique ($3 \times 3 \times 3$) pour $(\text{CsI})_{13}\text{I}$, et cuboïdale ($3 \times 3 \times 5$) pour $(\text{CsI})_{22}\text{I}$. La boule grise représente l'atome de césium et la boule noire l'atome d'iode.

La tendance à former une structure cuboïdale existe pour tous les agrégats ioniques d'halogénures alcalins. Des résultats similaires ont été trouvés pour des ions de type $(\text{MX})_p\text{M}^+$, où M est un métal alcalin tel que le césium et X symbolise l'atome d'halogène tel que l'iode, produits dans une source à condensation [2], par FAB (Fast Atom Bombardment) [3] ou par SIMS [4-6]. Certaines expériences ont révélé aussi une stabilité accrue pour les agrégats avec $p = 6$ et $p = 9$ attribuée à des structures en "anneau hexagonal empilé" stables. Ces résultats sont supportés par des calculs ab initio qui ont été effectués sur des ions de type $(\text{CsI})_p\text{Cs}^+$ ($p \leq 14$) [7]. Ces aspects de la structure et de la stabilité des agrégats d'halogénures alcalins sont présentés en détail dans une revue de T.P. Martin [8].

IV-2/ Rendements d'émission mesurés avec une détection mono-anode

Les rendements Y_m mesurés avec le détecteur mono-anode sont présentés dans la **figure 3** en fonction de la taille p des ions émis. Ils ont été mesurés en utilisant les différents d'agrégats d'or à une énergie de 150 keV/atome. En fonction de la taille des agrégats Au_n^+ , on observe une forte augmentation des rendements Y_m et un élargissement de la distribution de taille des ions $(CsI)_pI^-$ émis. Cette distribution s'arrête à $p = 4$ pour l'ion Au^+ et s'étend jusqu'à $p = 22$ avec les agrégats Au_9^+ . De plus on voit nettement que les courbes en fonction de p ont une allure en plateaux qui résulte de la variation de la stabilité des agrégats en fonction de leur taille p . On voit par exemple une décroissance de l'intensité plus importante quand on passe de $p = 9$ à $p = 10$ ainsi que de $p = 13$ à $p = 14$ qui montre que les agrégats $(CsI)_9I^-$ et $(CsI)_{13}I^-$ sont des structures très stables.

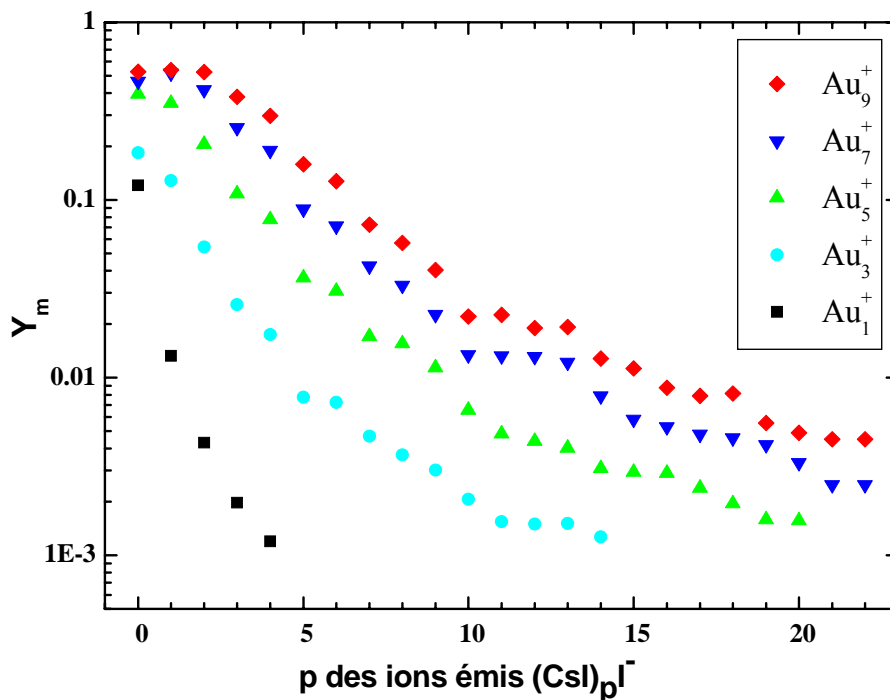


Figure 3 : Rendements d'émission des agrégats $(CsI)_pI^-$ en fonction de leur taille p sous l'impact des différents agrégats Au_n^+ ($n = 1$ à 9) d'énergie 150 keV/atome dans le cas d'une détection mono-anode.

On remarque également sur ces courbes que pour les plus petites valeurs de p , c'est à dire pour l'ion I^- et les agrégats $(CsI)I^-$ et $(CsI)_2I^-$, les rendements mesurés avec les agrégats Au_7^+ et

Au_9^+ sont très élevés et constants. Cet effet de saturation indique que plusieurs ions de même masse arrivent simultanément sur le détecteur et que celui-ci n'en compte qu'un seul.

Néanmoins pour les valeurs $Y_m < 0.5$, il est possible de calculer les rendements d'émission Y pour une distribution de Poisson et une efficacité de détection $\varepsilon = 0.51$. Les rendements d'émission des agrégats de CsI ainsi calculés sont montrés sur la **figure 4**.

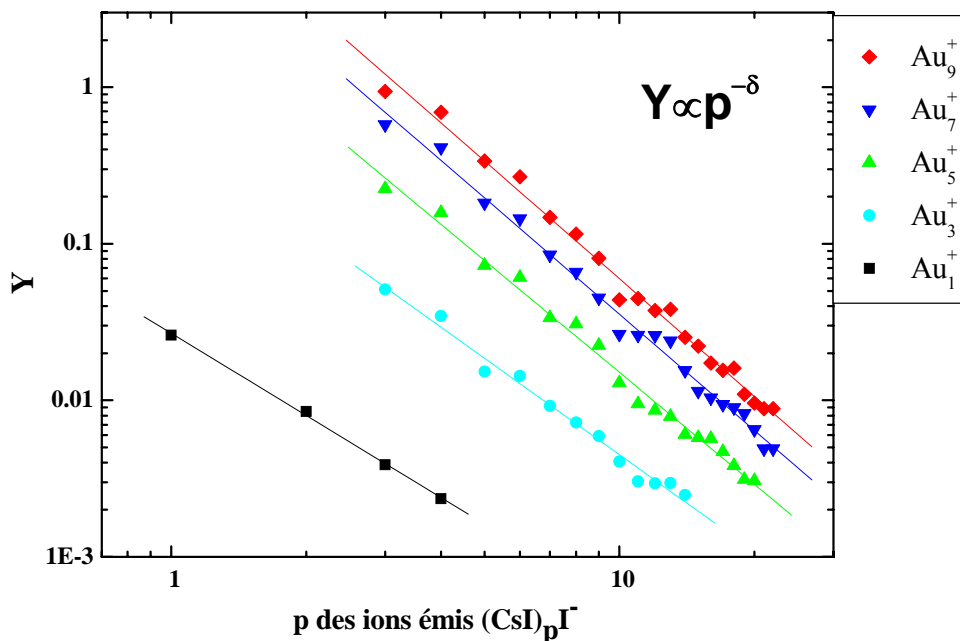


Figure 4 : Rendements d'émission des agrégats $(CsI)_p I^-$ en fonction de leur taille p , mesurés avec un détecteur mono-anode sous l'impact de projectiles Au_n^+ ($n=1$ à 9) de 150 keV/atome.

Il est largement admis que les distributions de taille des agrégats émis suivent une loi de puissance, $Y \propto p^{-\delta}$. C'est ce que montrent les courbes de la figure 4. Les valeurs de l'exposant δ données par les pentes des droites sont de 1.74 pour Au_1^+ et de ~ 2.5 pour les agrégats Au_n^+ . Ce résultat est en accord avec les valeurs rapportées pour les agrégats de CsI émis par les agrégats Au_4^+ de 37 keV/atome [9]. Cependant des valeurs de δ plus élevées ont été obtenues pour les ions $(CsI)_p Cs^+$ émis par des ions Ar^+ de quelques keV ($\delta \sim 5$) [4, 10] et par des ions Cs^+ de 8 keV ($\delta=3$) [5]. Le modèle de l'équilibre thermodynamique d'Urbassek [11] et le modèle de l'onde de choc de Bitensky et Parilis [12] prédisent des valeurs de δ proches de 2 pour la distribution de taille des agrégats pulvérisés d'un solide.

IV-3/ Rendements d'émission mesurés avec une détection multi-anode

Les rendements d'émission que nous venons de présenter ne concernent que les ions émis à l'impact des ions Au^+ et les agrégats de masse élevée émis à l'impact des agrégats Au_n^+ . Afin de mesurer les rendements d'émission très élevés de l'ion I^- et des petits agrégats de CsI nous avons entrepris une série d'expériences en utilisant le détecteur multi-anode LAG256 de l'IPNO qui permet de mesurer la multiplicité de l'émission. Tous les projectiles Au_n^+ ont été utilisés mais dans un domaine d'énergie plus restreint que dans l'expérience précédente. La figure 5 compare les rendements d'émission des ions $(\text{CsI})_p\text{I}^-$ à l'impact d'agrégats Au_9^+ d'énergie 150 keV/atome, mesurés avec les deux spectromètres de masse.

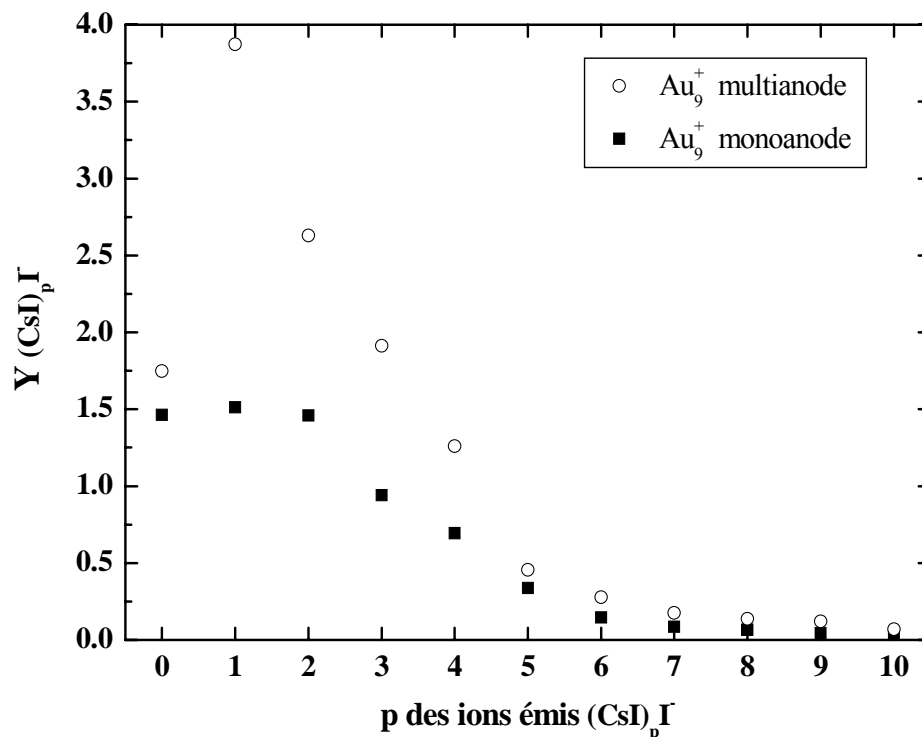


Figure 5 : Rendements d'émission des agrégats $(\text{CsI})_p\text{I}^-$ en fonction de leur taille p , mesurés avec le détecteur mono-anode et le détecteur multi-anode LAG256 pour les agrégats Au_9^+ de 150 keV/atome.

On peut constater la multiplicité élevée des petits agrégats comme par exemple pour $(\text{CsI})\text{I}^-$ où en moyenne 4 agrégats sont émis à chaque impact. Pour les agrégats de plus grande taille les deux mesures sont en bon accord, le léger écart observé pouvant être imputé aux différences entre les deux spectromètres (angle d'incidence, distance d'accélération, longueur de vol et angle solide de détection – voir chapitre expérimental).

IV-3-1/ Multiplicité d'émission ionique

On définit la multiplicité d'émission ionique comme étant le nombre d'ions d'une masse donnée émis simultanément à chaque impact d'un projectile incident. Elle est déduite de la multiplicité mesurée en tenant compte de l'efficacité de détection ε . La valeur moyenne de la distribution de multiplicité mesurée est le rendement mesuré Y_m . On en déduit la valeur du rendement d'émission Y tel que $Y = Y_m / \varepsilon$.

Dans le chapitre expérimental nous avons décrit le principe des mesures de multiplicité avec le détecteur multi-anode LAG256 dont la surface utile des anodes est de 0.74. Avec les taux d'émission très élevés à l'impact des agrégats nous avons constaté que les régions inter-pixel de l'anode (26% de la surface) ne sont pas totalement inactives. Un ion tombant dans la surface inter-pixel peut être détecté par deux anodes voisines, ce qui conduit dans ce cas à compter deux ions au lieu d'un seul. En utilisant la procédure proposée par l'équipe de l'IPNO [13] nous avons calculé que 10 % des impacts doubles sont dus à l'inter-pixel. Les distributions de multiplicité mesurées que nous présentons dans ce manuscrit sont les distributions corrigées des 10% de contribution de la surface inter-pixel.

La **figure 6** montre les distributions de multiplicité mesurées pour l'ion Γ à l'impact des différents projectiles Au_n^+ d'énergie 150 keV/atome. Les histogrammes représentent les valeurs mesurées pour 100 000 impacts, les courbes sont les distributions de Poisson de même valeur moyenne μ que la distribution expérimentale, $\mu = Y_m$.

On voit clairement que la distribution de multiplicité est plus large avec les agrégats qu'avec les ions Au^+ et que cet élargissement croît avec la taille de l'agrégat. La majorité des impacts des ions Au^+ ne produisent pas d'ions Γ , $P(0) \cong 80 \%$. Ce pourcentage décroît quand on augmente la taille du projectile : $P(0) \cong 73 \%$ avec Au_3^+ , 62% avec Au_5^+ , 47% avec Au_7^+ et 33% avec Au_9^+ . Parallèlement le nombre d'évènements de multiplicité supérieure à 1 augmente : Si avec Au_1^+ le pourcentage d'évènements où deux ions Γ sont détectés simultanément est petit, $P(2) \cong 2 \%$, ce pourcentage est $P(2) \cong 15 \%$ avec les agrégats Au_9^+ . La distribution de multiplicité la plus large est celle mesurée avec Au_9^+ avec des événements où 5 ions Γ , $P(5) \cong 2 \%$, et même 6 ions Γ , $P(6) \cong 1 \%$, sont détectés simultanément. Les valeurs moyennes des multiplicités expérimentales égales aux rendements d'émission mesurés Y_m sont données sur la figure 6 ainsi que les distributions de Poisson calculées pour une valeur moyenne μ égale à Y_m .

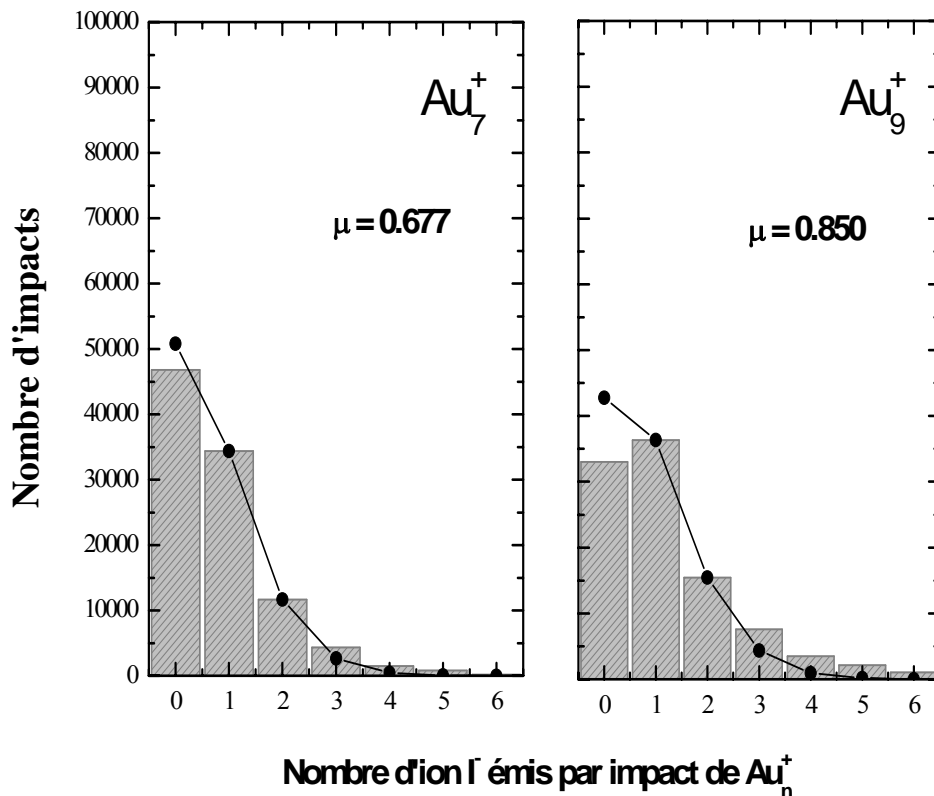
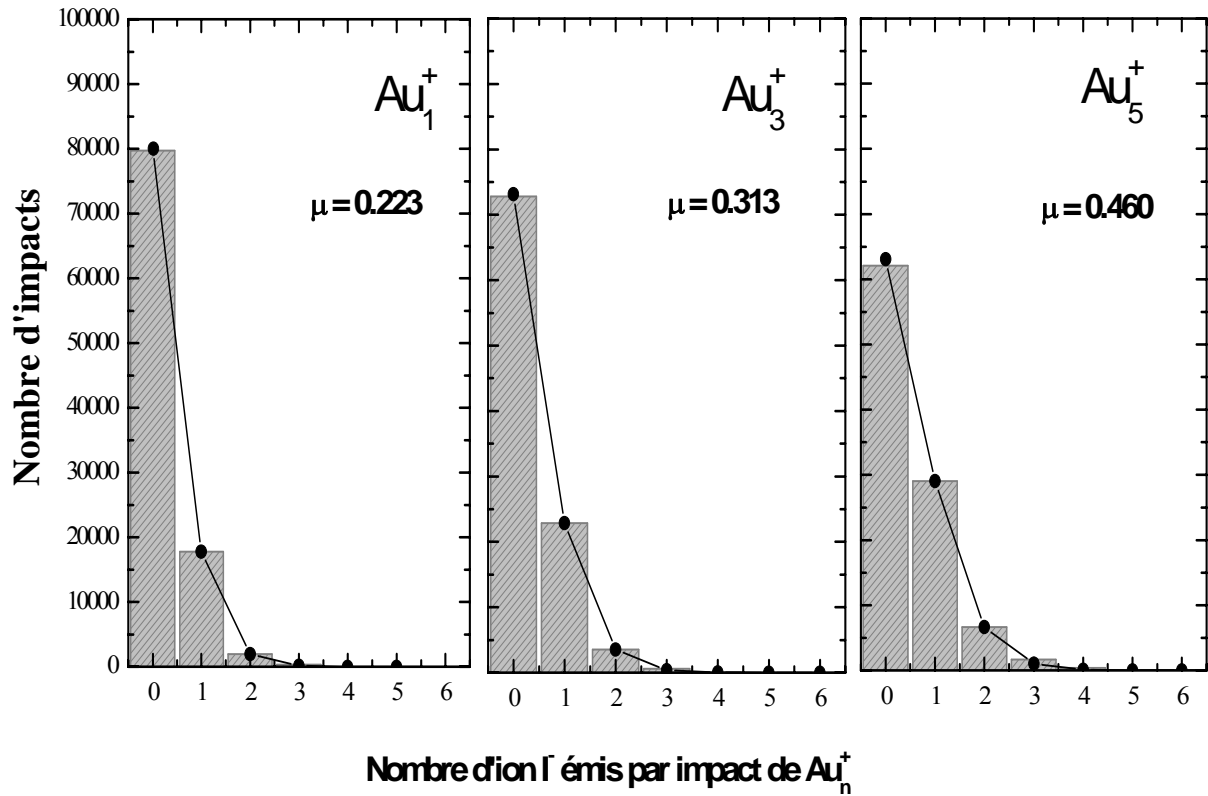


Figure 6 : Distributions expérimentales des ions Γ émis à l'impact des projectiles Au_n^+ ($n=1 - 9$) d'énergie 150 keV/atome. Les distributions sont normalisées à 100 000 impacts. Les points sont les valeurs de la distribution de Poisson de même valeur moyenne $\mu = Y_m$.

IV-3-2 Rendements d'émission des ions $(\text{CsI})_p\text{I}^-$ en fonction de la taille n des agrégats Au_n^+ d'énergie 150 keV/atome

Dans les expériences avec le détecteur multi-anode le faisceau incident d'agrégats est pulsé à 10 kHz ce qui réduit fortement le nombre d'impacts par seconde par rapport aux expériences avec le détecteur mono-anode où le faisceau incident est continu. Afin de conserver des durées d'acquisition raisonnables les spectres de masse ont été mesurés avec un nombre total d'impacts plus petit que dans les expériences précédentes. En conséquence nous nous sommes intéressés seulement aux ions de petites tailles dont la mesure de la multiplicité est indispensable pour déterminer le rendement d'émission qui est très élevé.

Les rendements d'émission des ions $(\text{CsI})_p\text{I}^-$ sont déduits des distributions de multiplicité mesurées pour chaque ion émis, telles que celles montrées dans l'exemple précédent pour l'ion I^- . La **figure 7** ci-dessous montre la variation des rendements d'émission en fonction de la taille p ($p = 0-10$) des ions $(\text{CsI})_p\text{I}^-$ pour les différents projectiles Au_n^+ ($n = 1-9$) de même vitesse correspondant à l'énergie de 150 keV/atome.

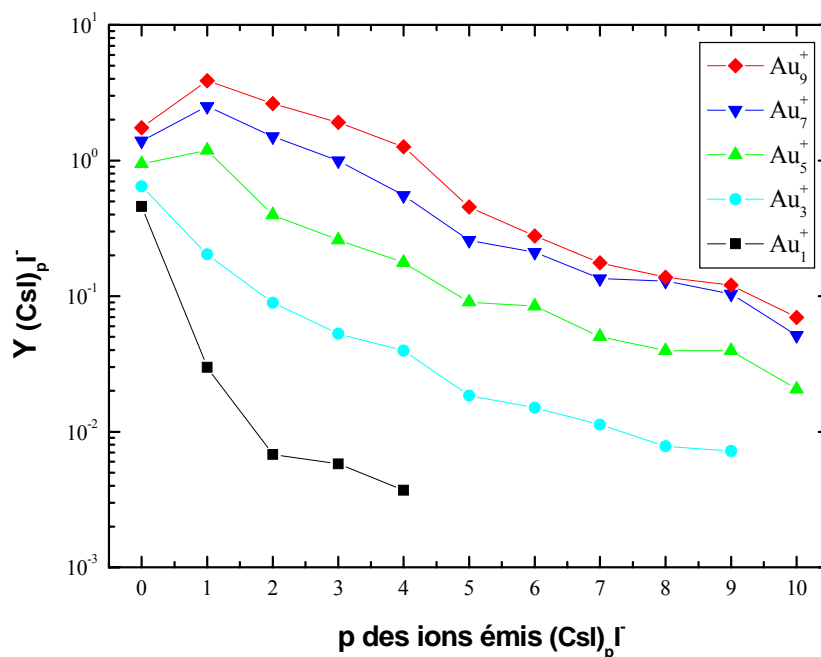


Figure 7 : Rendements d'émission des ions $(\text{CsI})_p\text{I}^-$ en fonction de leur taille p , mesurés avec le détecteur multi-anode à l'impact des projectiles Au_n^+ ($n=1$ à 9) de 150 keV/atome.

L'allure générale des courbes de variation des rendements en fonction de la taille p des ions émis est similaire à celles des courbes de la figure 3. A l'impact des agrégats la distribution de taille s'étend vers des tailles p de plus en plus grandes et pour une valeur de p donnée le rendement d'émission augmente avec la taille n de l'agrégat incident. Le principal résultat concerne les rendements d'émission très élevés des ions de plus petite taille. Les rendements les plus grands, mesurés avec les agrégats Au_9^+ sont de 1.75 pour Γ^- , 3.87 pour $(\text{CsI})\Gamma^-$, 2.63 pour $(\text{CsI})_2\Gamma^-$, 1.91 pour $(\text{CsI})_3\Gamma^-$, et 1.26 pour $(\text{CsI})_4\Gamma^-$.

Nous avons cherché si les rendements de ces ions de petite taille suivent la même loi de puissance en fonction de p , $Y \propto p^{-\delta}$, que celle déterminée précédemment pour les agrégats de plus grande taille ($p = 4-22$). Les résultats sont présentés dans la **figure 8**.

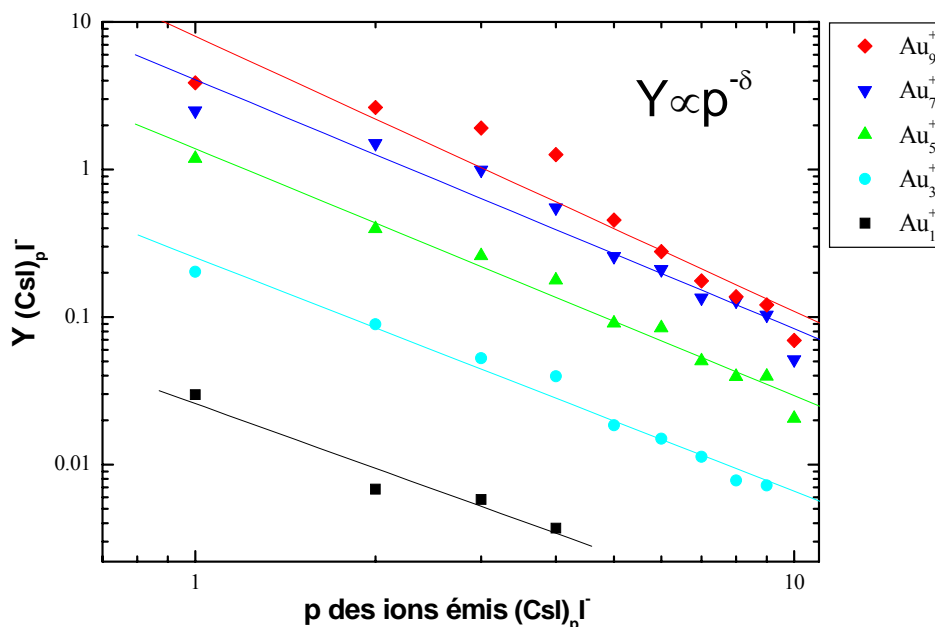


Figure 8 : Rendements d'émission des ions $(\text{CsI})_p\Gamma^-$ en fonction de leur taille p , mesurés avec le détecteur multi-anode à l'impact des projectiles Au_n^+ ($n=1$ à 9) de 150 keV/atome.

Les valeurs de l'exposant δ sont $\delta \sim 1.5$ pour l'ion Au^+ et $\delta \sim 2$ pour les agrégats Au_7^+ et Au_9^+ , donc proches des valeurs précédentes. Mais on remarque, notamment pour les agrégats Au_7^+ et Au_9^+ , que cette loi de puissance n'est pas bien adaptée pour les ions de petite taille. Nous avons vérifié que si on exclut les valeurs $p = 1$ et $p = 2$ on retrouve $\delta \sim 2.5$, déterminé pour les ions de grande taille. Il est important de noter que cette loi de puissance, qui est prédite par différents modèles théoriques de pulvérisation, concerne la distribution de taille des agrégats à l'éjection du solide et ignore les effets de l'état de charge et surtout les effets de la stabilité des agrégats qui deviennent très importants pour les agrégats éjectés avec une grande énergie interne.

IV-3-3/ Rendements d'émission en fonction de la taille n des ions Au_n^+

La variation des rendements d'émission des agrégats de CsI avec la taille n des agrégats Au_n^+ est montrée sur la **figure 9** pour l'ion I^- et les agrégats $(CsI)I^-$ et $(CsI)_2I^-$.

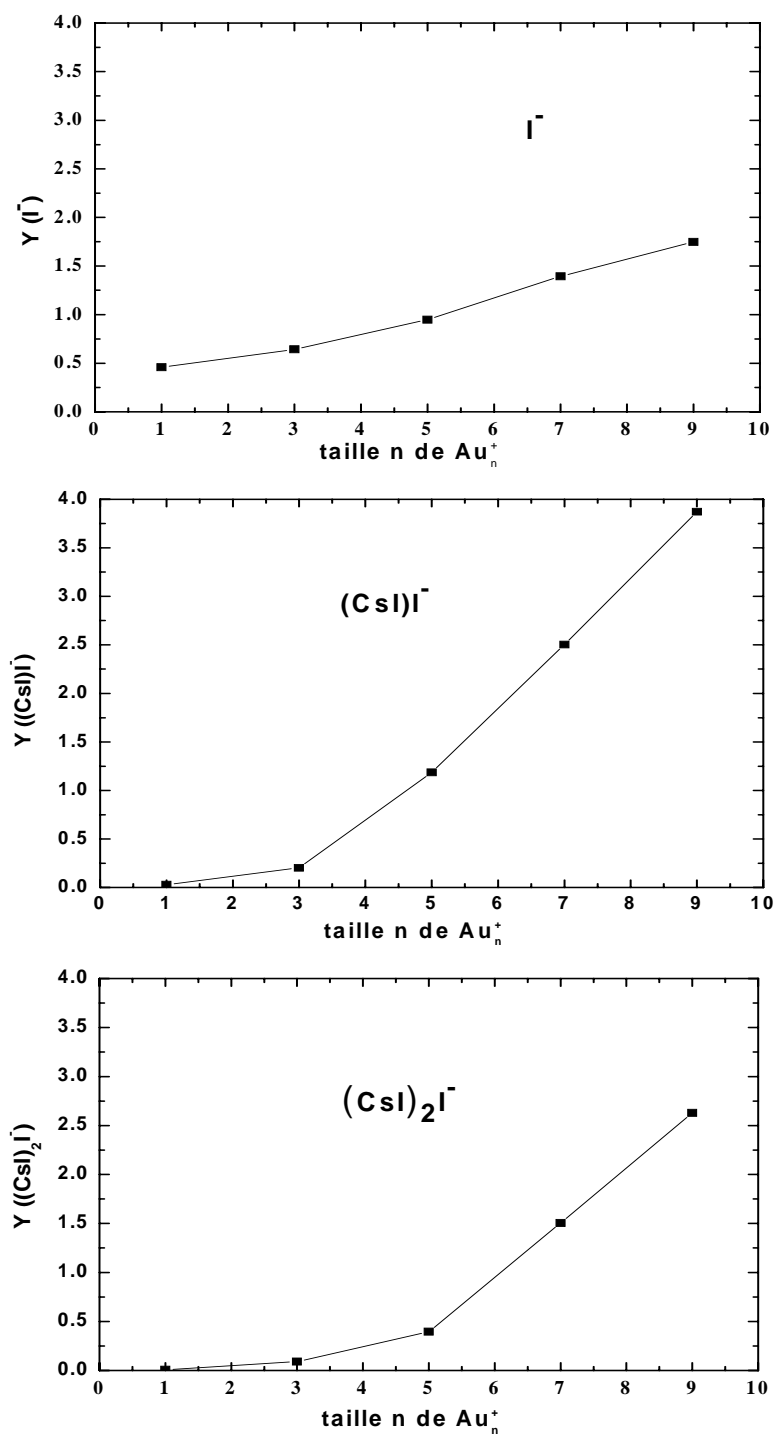


Figure 9 :Rendements d'émission des ions I^- , CsI_2^- et $Cs_2I_3^-$ en fonction de la taille n du projectile Au_n^+ d'énergie 150 keV/atome

On peut voir que les effets non linéaires avec la taille des agrégats sur les rendements d'émission sont d'amplitudes différentes selon la nature de l'ion de CsI émis. Si on compare les rendements d'émission pour les agrégats au rendement d'émission pour l'ion Au^+ avec la relation suivante : $Y_p(Au_n^+) = n^\alpha Y_p(Au^+)$ on obtient alors pour l'exposant α les valeurs données dans le tableau ci-dessous:

I^-	$(CsI)I^-$	$(CsI)_2I^-$	$(CsI)_3I^-$	$(CsI)_4I^-$
0.61 ± 0.10	2.29 ± 0.17	2.75 ± 0.15	2.67 ± 0.22	2.64 ± 0.162

On rappelle que $\alpha = 1$ traduit une dépendance linéaire de la masse de l'agrégat projectile, $\alpha < 1$ une réduction de l'émission par atome de l'agrégat et $\alpha > 1$ une augmentation de l'émission par atome de l'agrégat. Pour l'ion I^- l'émission par atome d'or incident est réduite ($\alpha < 1$). Par contre pour les quatre petits agrégats de CsI, l'augmentation du rendement est fortement non linéaire ($2.3 < \alpha < 2.8$). Une valeur comparable, $\alpha = 3$, est rapportée pour des expériences à plus basse énergie (5 – 30 keV) [14]. On note que des résultats similaires, non montrés là, ont été obtenus avec des énergies différentes de 150 keV/atome.

Une autre façon de quantifier les effets non linéaires des agrégats est de normaliser les rendements d'émission par atome de l'agrégat incident aux rendements d'émission des ions Au^+ comme nous l'avons fait dans le chapitre précédent sur l'émission ionique d'une cible d'or.

On définit le rendement normalisé $\varepsilon_p(n,1)$ tel que : $\varepsilon_p(n,1) = \frac{Y_p(Au_n^+)}{nY_p(Au_1^+)}$

Les valeurs du facteur $\varepsilon_p(n,1)$ sont montrées dans la **figure 10**. Nos calculs de $\varepsilon_p(n,1)$ sont limités aux ions de petite taille ($p \leq 4$), les ions de plus grande taille n'étant pas détectés avec les ions Au_1^+ incidents. On remarque immédiatement les valeurs très élevées du facteur $\varepsilon_p(n,1)$, qui traduisent des effets non linéaires très importants. Pour les agrégats $(CsI)_2I^-$, $(CsI)_3I^-$ et $(CsI)_4I^-$ émis à l'impact des agrégats Au_9^+ , $\varepsilon_p(9,1)$ est d'environ 40, ce qui signifie que chaque atome d'or de l'agrégat Au_9^+ éjecte 40 fois plus d'agrégats de CsI que l'ion Au^+ de même vitesse. Les rendements d'émission sont donc environ 360 fois plus élevés si on utilise l'agrégat Au_9^+ comme projectile au lieu de l'ion atomique Au^+ . Pour l'ion I^- on constate, comme c'était déjà le cas pour l'ion Au^- , que $\varepsilon_1(n,1)$ est inférieur à 1 (~ 0.4). Cependant le rendement d'émission reste toujours plus grand si on utilise un agrégat Au_n^+ avec $n > 2$ comme projectile au lieu de Au_1^+ puisque $Y_n(Au_n^+) \sim 0.4 n Y(Au^+)$.

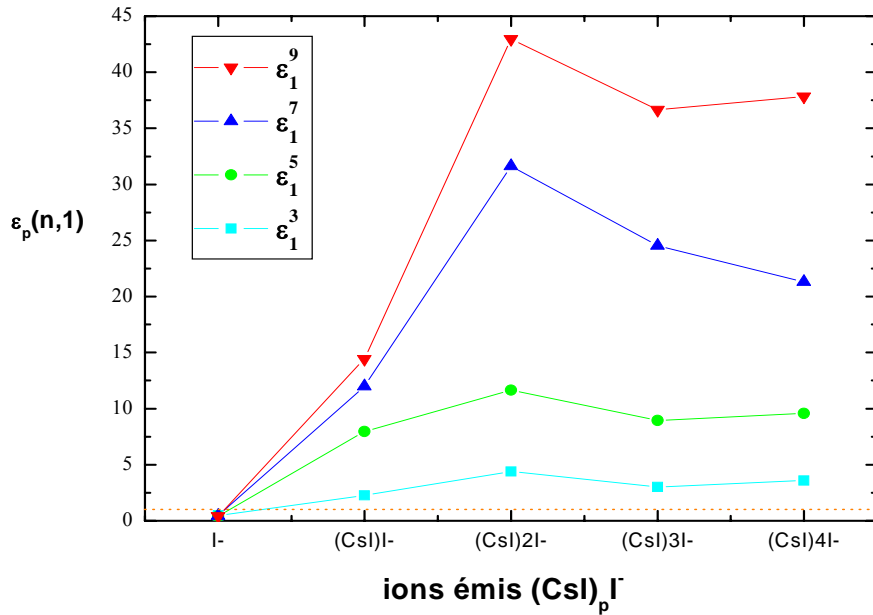


Figure 10 : Variation du facteur de non linéarité $\varepsilon_p(n,1)$ des ions $(\text{CsI})_p \text{I}^-$ émis à l'impact des différents agrégats Au_n^+ incidents. La valeur $\varepsilon_p(n,1) = 1$ est indiquée par la droite en pointillé.

IV-4/ Rendements d'émission en fonction de l'énergie incidente

Les rendements d'émission ont été mesurés pour différentes énergies comprises entre 150 keV et 1.35 MeV. Ces rendements d'émission sont montrés dans les **figures 11 et 12** en fonction de l'énergie par atome. La figure 11 présente les rendements de l'ion I^- et des agrégats $(\text{CsI})_p \text{I}^-$ avec $1 \leq p \leq 4$ déduits des distributions de multiplicité mesurées avec le détecteur multi-anode LAG256. Pour les agrégats de CsI de plus grande taille, nous présentons dans la figure 12 les rendements qui ont été mesurés avec le détecteur mono-anode dans un domaine d'énergie plus large. On constate que tous les ions présentent un rendement maximal relativement constant entre 50 et 150 keV/atome. On voit également que les rendements sont plus faibles à plus basse énergie, notamment pour les ions qui ont un rendement élevé c'est à dire tous les ions émis avec les agrégats Au_9^+ et les ions de petite taille de la figure 11. Au delà de 150 keV/atome les courbes de la figure 12 montre une décroissance lente des rendements avec l'énergie. Le maximum de la perte d'énergie des ions Au^+ par collisions dans CsI se situe à environ 500 keV/atome. On retrouve le décalage en énergie entre le maximum d'émission ionique et le maximum de perte d'énergie déjà rencontré avec les cibles d'or.

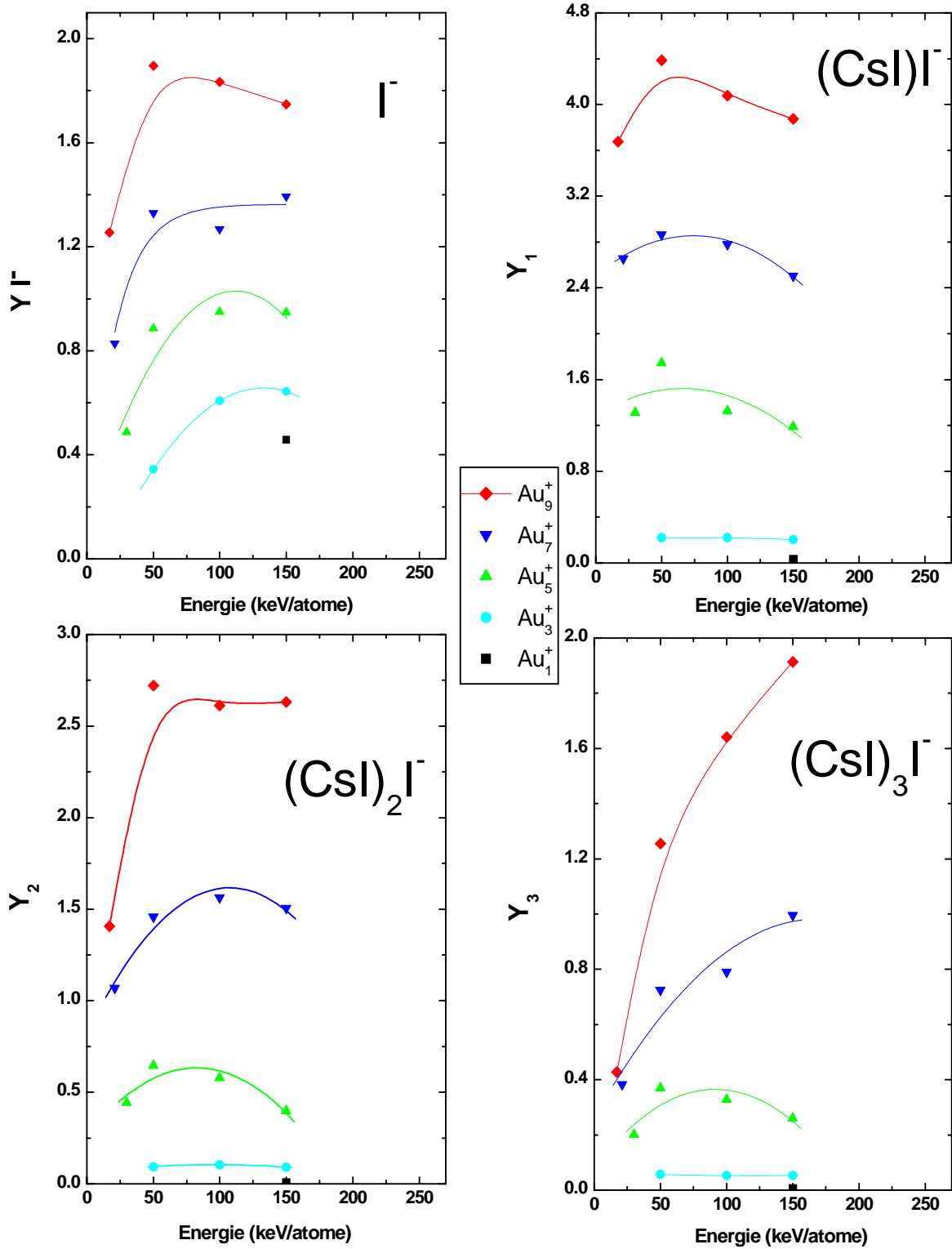


Figure 11 : Rendements d'émission de Γ , $(CsI)\Gamma$, $(CsI)_2I^-$ et de $(CsI)_3I^-$ mesurés avec le détecteur multi-anode LAG en fonction de l'énergie par atome des agrégats Au_n^+ .

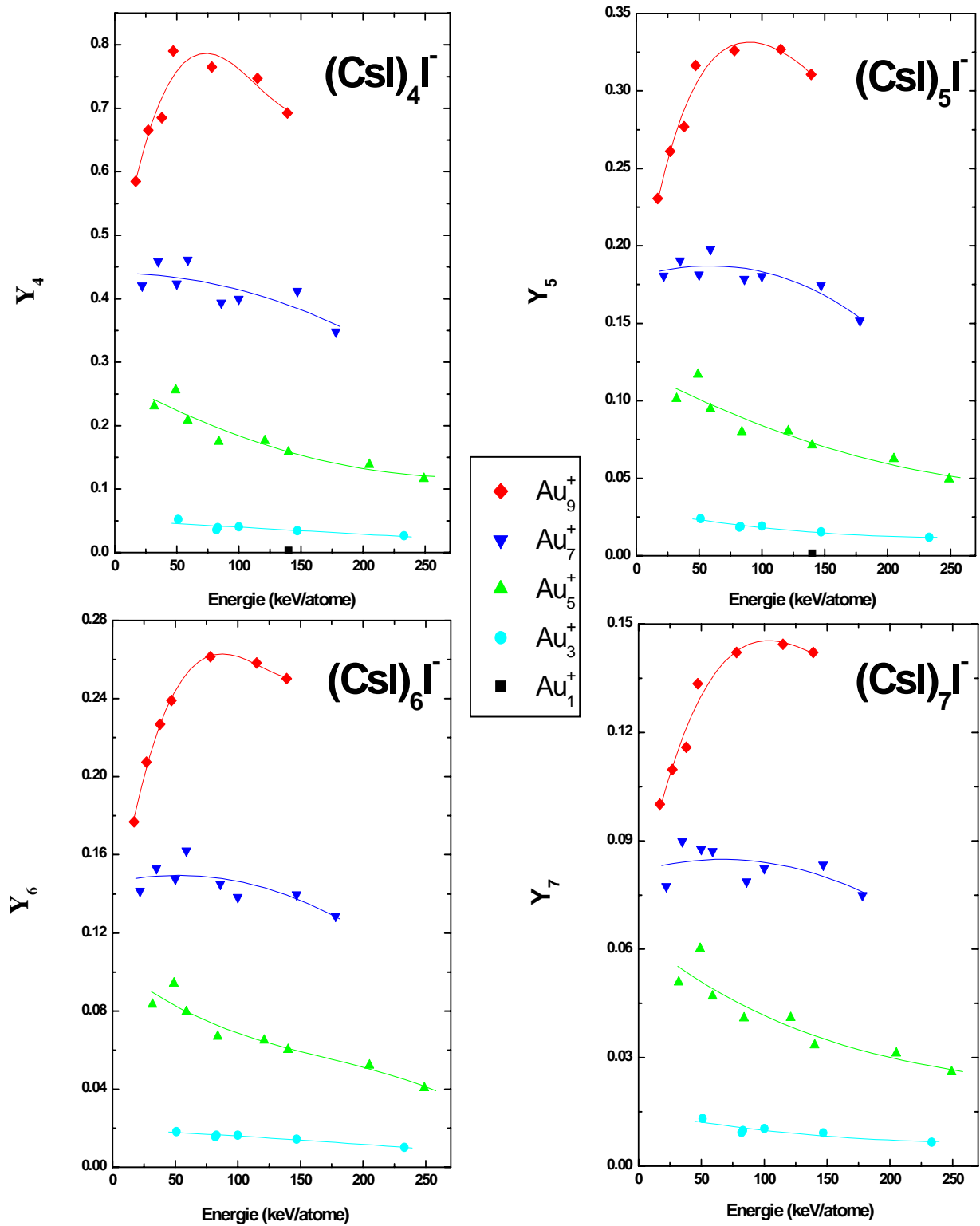


Figure 12 : Rendements d'émission de $(CsI)_4I^-$, $(CsI)_5I^-$, $(CsI)_6I^-$ et $(CsI)_7I^-$ mesurés avec le détecteur mono-anode en fonction de l'énergie par atome des Au_n^+ incidents.

Bibliographie

- [1] J.E. Campana, T.M. Barlak, R.J. Colton, J.J. DeCorpo, J.R. Wyatt and B.I. Dunlap
Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 1046
- [2] R. Pflaum, K. Sattler and E. Recknagel
Phys. Rev. B 33 (1986) 1522
- [3] M.A. Baldwin, C.J. Proctor, I.J. Amster and F.W. McLafferty
Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes 54 (1983) 97
- [4] T.M. Barlak, J.E. Campana, R.J. Colton, J.J. Decorpo and J.R. Wyatt
J. Phys. Chem. 85 (1981) 3840
- [5] W. Ens, R. Beavis and K.G. Standing
Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 27
- [6] I. Katakuse, H. Nakabushi, T. Ichihara, T. Sakurai, T. Matsuo and H. Matsuda
Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes 62 (1984) 17
- [7] A. Aguado, A. Ayuela, J.M. Lopez and J.A. Alonso
Phys. Rev. B 58 (15) (1998) 9972
- [8] T.P. Martin
Phys. Rep. 95 (1983) 167

- [9] A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, D. Jacquet, Y. Le Beyec, M. Pautrat
K. Baudin and H. H. Andersen
Phys. Rev. A 63 (2001) 022902
- [10] F. Honda, G.M. Lancaster, Y. Fukuda and J.W. Rabalais
J. Chem. Phys. 69 (1978) 4931
- [11] H.M. Urbassek
Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B31 (1988) 541
- [12] I. S. Bitensky and E.S. Parilis
Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 21 (1987) 26
- [13] S; Bouneau, S. Della Negra, J. Depauw, D. Jacquet, Y. Le Beyec, J.P. Mouffron,
A. Novikov, M. Pautrat
Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 225 (2004) 579
- [14] M. Benguerba, A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, H. Joret, Y. Le Beyec,
M.G. Blain, E.A. Schweikert, G. Ben Assayag and P. Sudraud
Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 62 (1991) 8

Chapitre V

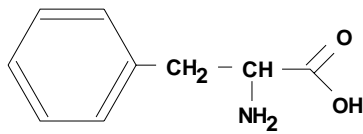
Emission ionique de molécules organiques

Actuellement le SIMS statique est considéré comme une technique analytique de routine hautement sensible pour caractériser les molécules organiques déposées sur une surface. L'analyse de certaines molécules est utile dans des domaines divers tels que la biologie (étude des protéines), les polymères ou l'environnement (étude des polluants organiques comme les pesticides). Parmi les ions émis on s'intéresse surtout à l'ion moléculaire éjecté intact ainsi qu'aux fragments caractéristiques de la molécule. L'émission de la molécule intacte est la conséquence de l'énergie déposée en surface par les ions projectiles, cette énergie doit être suffisamment élevée pour provoquer la désorption de la molécule, mais pas trop élevée afin d'éviter sa fragmentation.

Dans ce chapitre sont présentés les résultats d'expériences réalisées sur deux cibles organiques. La première série d'expériences concerne un acide aminé, la phénylalanine, dont l'émission ionique a été étudiée en utilisant le détecteur multi-anode. Puis nous terminerons cette présentation avec l'étude d'un pesticide, le chlorsulfuron, réalisée avec le détecteur mono-anode.

V-1/ Emission ionique de la phénylalanine

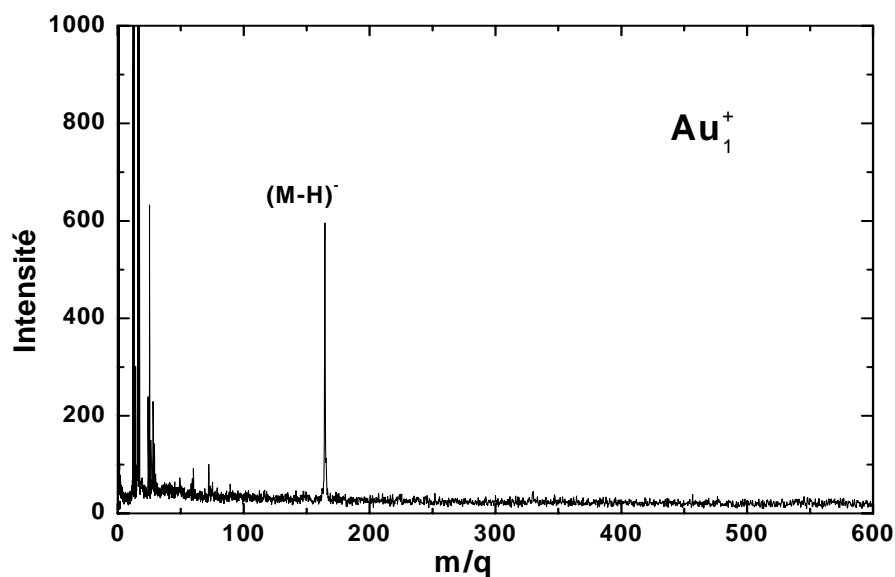
La phénylalanine est un acide aminé essentiel (c'est-à-dire que le corps ne peut pas le synthétiser) dont le nom chimique est ACIDE DL-AMINO-2 PHENYL-3 PROPIONIQUE. Cette molécule est utilisée par l'organisme dans la synthèse de protéines et de certains neurotransmetteurs. La raison de son utilisation dans la fabrication de certains produits alimentaires provient de son pouvoir sucrant qui est 200 fois supérieur à celui de la même quantité de sucre tout en étant pratiquement pas énergétique. Cette molécule a une masse de 165 uma, la formule développée est la suivante :



Les cibles sont des couches minces de 200 nm d'épaisseur de phénylalanine évaporée sur un substrat d'acier inox par le Service des cibles de l'IPNO. Ce sont des dépôts homogènes, faciles à préparer avec une bonne reproductibilité et sont suffisamment épais pour que les projectiles incidents déposent leur énergie dans la couche sans atteindre le substrat.

V-1-1/ Les spectres de masse

Dans la **figure 1** ci-dessous sont présentés les spectres de masse des ions émis à l'impact des différents agrégats d'or à l'énergie de 150 keV/atome.



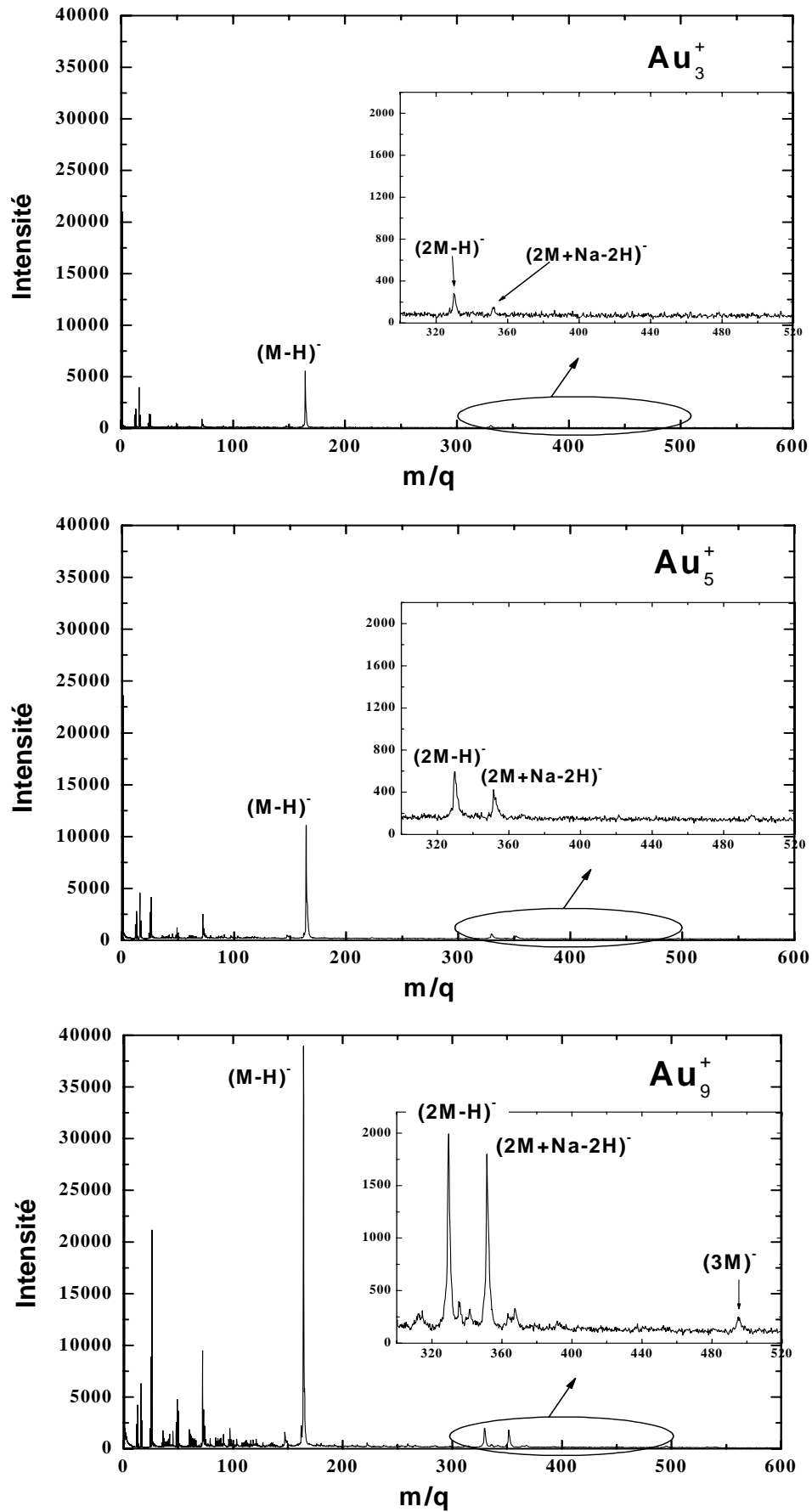


Figure 1 : Spectres de masse des ions émis d'un dépôt de phénylalanine à l'impact des projectiles Au_n⁺ (n=1-9) d'énergie 150 keV/atome. Les spectres sont obtenus avec 100 000 projectiles incidents.

Ces spectres de masse montrent bien l'intérêt des agrégats dans l'émission de cette molécule. Avec l'ion Au_1^+ seul l'ion moléculaire $(M-H)^-$ est émis, on notera que l'échelle de ce spectre est multipliée par 40 par rapport à celle des autres spectres (Au_3^+ , Au_5^+ et Au_9^+). Avec les agrégats Au_3^+ , Au_5^+ et Au_9^+ le pic $(M-H)^-$ est beaucoup plus grand et on détecte également les pics des dimères $[2M-H]^-$ ($m = 329$ uma) et $[2M+Na-2H]^-$ ($m = 351$ uma) et le pic du trimère $[3M]^-$ ($m = 495$ uma).

Les spectres sont obtenus avec seulement 100 000 projectiles, ce qui pour un flux incident de 1000 à 5000 ions/s correspond à une durée d'acquisition inférieure à 100s. Par ailleurs avec un diamètre de faisceau de ~ 150 μm , la fluence d'irradiation est de seulement $\sim 6 \cdot 10^8$ ions/cm². On considère en SIMS statique que les recouvrements d'impacts interviennent pour des fluences d'irradiation supérieures à 10^{11} - 10^{12} ions/cm², cela est confirmé par les observations en Microscopie à Force Atomique. Les dégâts d'irradiation n'interviennent donc pas dans nos mesures car la probabilité de recouvrement de deux impacts est largement négligeable.

V-1-2/ Multiplicité de l'émission ionique

La **figure 2** montre les distributions de multiplicité mesurées pour l'ion moléculaire $(M-H)^-$ avec l'ion Au^+ et les agrégats Au_n^+ à l'énergie de 150 keV/atome. Les histogrammes représentent les valeurs mesurées pour 100 000 impacts, les courbes sont les distributions de Poisson de même valeur moyenne $\mu = Y_m$.

On observe nettement l'élargissement de la distribution de multiplicité avec la taille n du projectile incident. Avec les ions Au_1^+ près de 98 % des impacts ne produisent pas d'ion moléculaire $(M-H)^-$, $P(0) \cong 98\%$. Avec les agrégats ce pourcentage décroît régulièrement avec la taille n : $P(0) \cong 72\%$ avec Au_3^+ , 50 % avec Au_5^+ , 34 % avec Au_7^+ et seulement 11 % avec Au_9^+ . La fréquence d'évènements de multiplicité supérieure à 1 augmente progressivement. Avec les ions Au^+ la probabilité d'éjecter 3 ions $(M-H)^-$ simultanément est négligeable alors qu'elle est de 17% avec les agrégats Au_9^+ et avec ceux-ci près de 1% des impacts éjectent 7 ions $(M-H)^-$. Les valeurs moyennes des distributions expérimentales, égales au rendement d'émission Y_m , ont été utilisées pour calculer les distributions de Poisson montrées sur la figure 2.

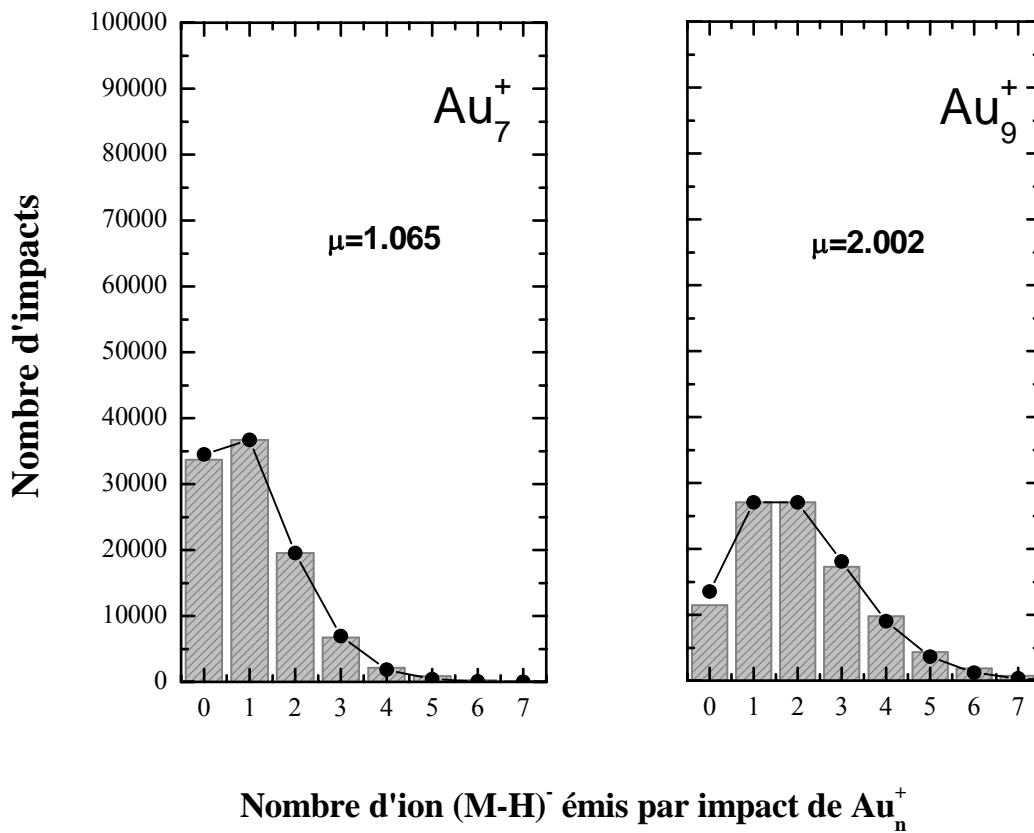
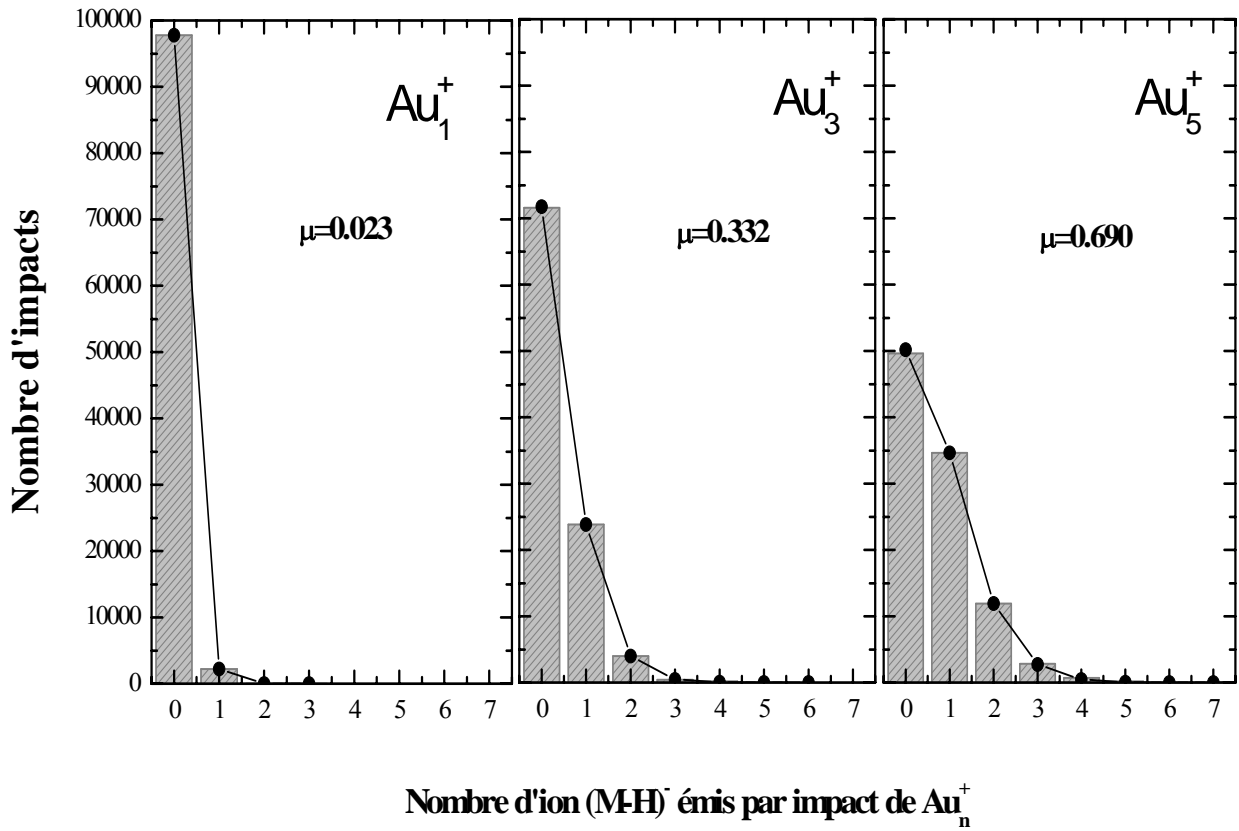


Figure 2 : Distributions de multiplicité expérimentales de l'ion moléculaire (M-H)⁻ émis à l'impact de 100 000 projectiles Au_n⁺ (n=1 à 9) d'énergie 150 keV/atome.

V-1-3/ Rendements d'émission en fonction de la taille n des projectiles Au_n^+

Les rendements d'émission, déduits des distributions de multiplicité mesurées ($Y = Y_m / \epsilon$), sont montrés sur la **figure 3** pour les différents ions de phénylalanine en fonction de la taille n du projectile Au_n^+ à l'énergie de 150 keV/atome.

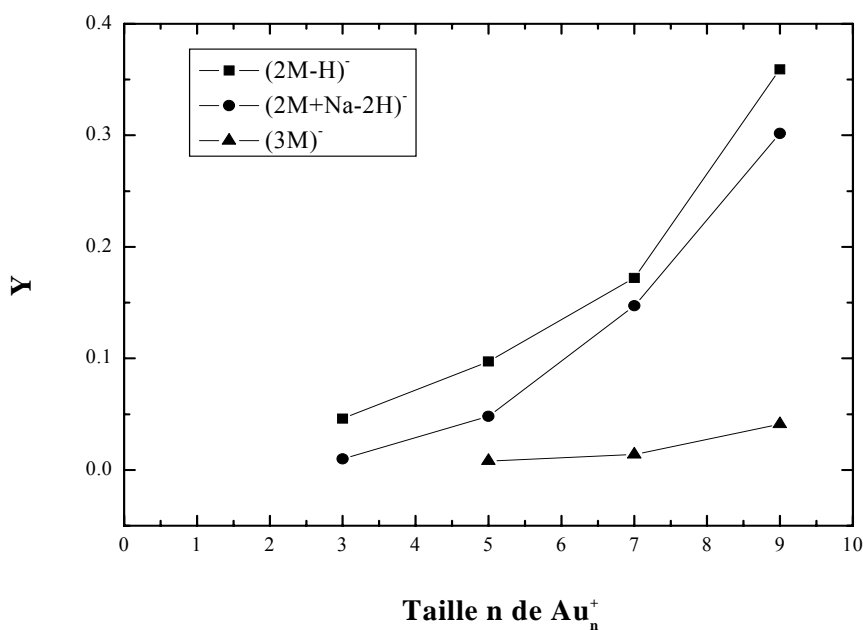
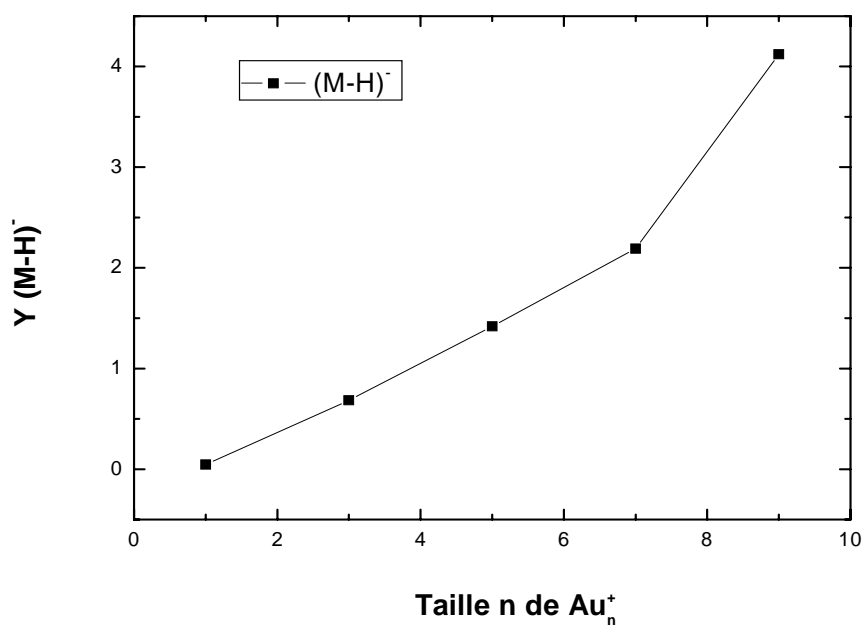


Figure 3 : Rendements d'émission des ions émis de la cible de phénylalanine en fonction de la taille n du projectile Au_n^+ d'énergie 150 keV/atome.

Les courbes de variation des rendements d'émission avec la taille des agrégats d'or montrent à l'évidence les effets non linéaires des agrégats. Le tableau 1 ci-dessous rassemble les différentes valeurs des rendements d'émission.

Ions émis	Au ₁ ⁺	Au ₃ ⁺	Au ₅ ⁺	Au ₇ ⁺	Au ₉ ⁺
[M-H] ⁻	0.047	0.684	1.419	2.191	4.120
[2M-H] ⁻	non détecté	0.046	0.0972	0.172	0.359
[2M+Na-2H] ⁻	non détecté	0.010	0.048	0.147	0.302
[3M] ⁻	non détecté	non détecté	0.008	0.014	0.041

Tableau 1 : Rendements d'émission des ions de la phénylalanine émis pour différents projectiles Au_n⁺ d'énergie 150 keV/atome.

Pour l'ion moléculaire (M-H)⁻ on notera que le rendement d'émission est supérieur à 1 avec les agrégats Au₅⁺, Au₇⁺ et Au₉⁺. Avec les agrégats Au₉⁺ le rendement d'émission est près de 100 fois plus grand qu'avec les ions atomiques Au⁺.

Les projectiles ayant tous la même vitesse, nous avons comparé les rendements d'émission à l'impacts des agrégats aux rendements obtenus avec les ions atomiques Au₁⁺ en exprimant Y comme suit: $Y(\text{Au}_n^+) = n^\alpha Y(\text{Au}_1^+)$

Les rendements d'émission Y en fonction de n sont montrés sur la **figure 4** en échelle log-log. Les valeurs de l'exposant α , données par les pentes des droites de variation de Y, sont rassemblées dans le tableau 2.

Ions émis	[M-H] ⁻	[2M-H] ⁻	[2M+Na-2H] ⁻	[3M] ⁻
Valeurs de α	2,00 ± 0,14	1,81 ± 0,20	3,14 ± 0,05	2,74 ± 0,77

Tableau 2 : Valeurs de α dans l'expression du rendement d'émission à l'impact des agrégats Au_n⁺ (n=1-9):

$$Y(\text{Au}_n^+) = n^\alpha Y(\text{Au}_1^+)$$

On observe donc qu'à l'énergie de 150 keV/atome le rendement d'émission du monomère et du dimère de phénylalanine varie en n² et le trimère en n³ pour des tailles d'agrégats Au_n⁺ comprises entre 1 et 9. Cette variation en n² de l'émission de l'ion moléculaire a déjà rapportée pour des agrégats Au_n⁺ de plus petite taille (1 ≤ n ≤ 4) dans le domaine du keV [1] ainsi que dans le domaine de MeV [2].

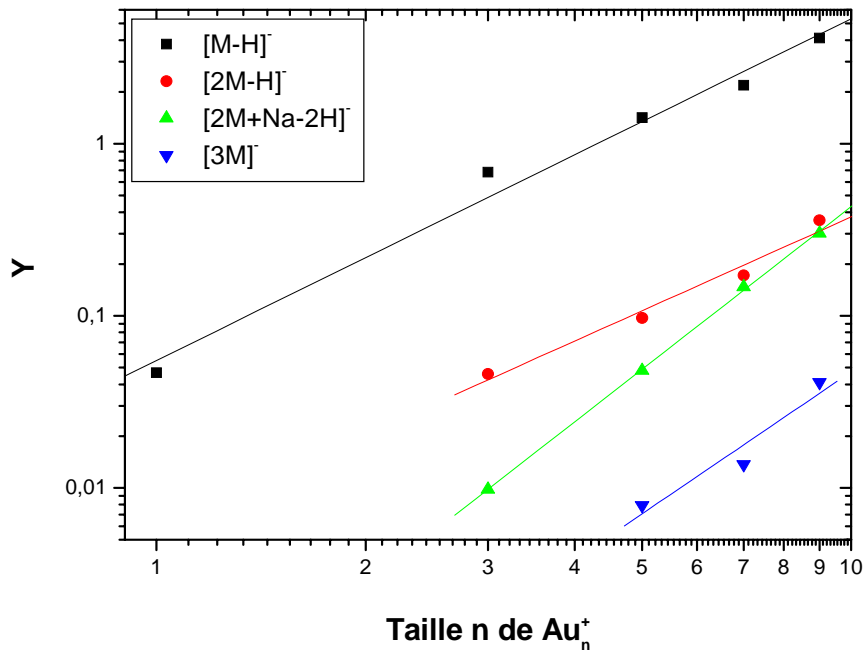


Figure 4 : Rendements d'émission Y en fonction de la taille n des agrégats Au_n⁺ (représentation log-log)

V-1-4 Rendements d'émission en fonction de l'énergie des projectiles Au_n⁺

La **figure 5** montre la variation des rendements d'émission des ions [M-H]⁺ et [2M-H]⁺ en fonction de l'énergie par atome des Au_n⁺ incidents.

On remarque que les courbes de variation du rendement d'émission sont semblables pour les deux ions. Avec les petits agrégats jusqu'à Au₇⁺ le rendement est maximal et pratiquement constant entre 50 et 200 keV/atome. Les variations plus importantes avec les agrégats Au₉⁺ indiquent un maximum plutôt entre 100 et 150 keV/atome. Néanmoins l'augmentation du rendement avec l'énergie est nette. Elle est d'un facteur 4 pour les Au₉⁺ entre 17 keV/atome et 100 keV/atome. Enfin comme pour les autres matériaux que nous avons étudiés, notons que ce maximum d'émission ionique se situe à une énergie notablement plus faible (~100 keV) que celle du maximum de la perte d'énergie (~380 keV).

Les rendements d'émission ionique de la phénylalanine que nous venons de présenter sont extrêmement plus élevés que ceux mesurés jusqu'ici, même avec des agrégats [1-10]. La plupart des études publiées sont réalisées avec des petits agrégats ($n \leq 4$) à des énergies de quelques 10 keV/atome et les rendements d'émission sont au plus de ~10%. La seule étude à plus grande énergie est celle de l'IPNO qui s'étend jusqu'à des énergies du MeV/atome où des rendements de ~40% ont été mesurés avec Au₄⁺ [2]. Enfin dans l'étude récente réalisée par

l'équipe de Texas A&M avec de gros agrégats, Au_{400}^{4+} , de basse énergie (~ 336 eV/atome) un rendement d'émission de ~ 0.93 est rapporté [10].

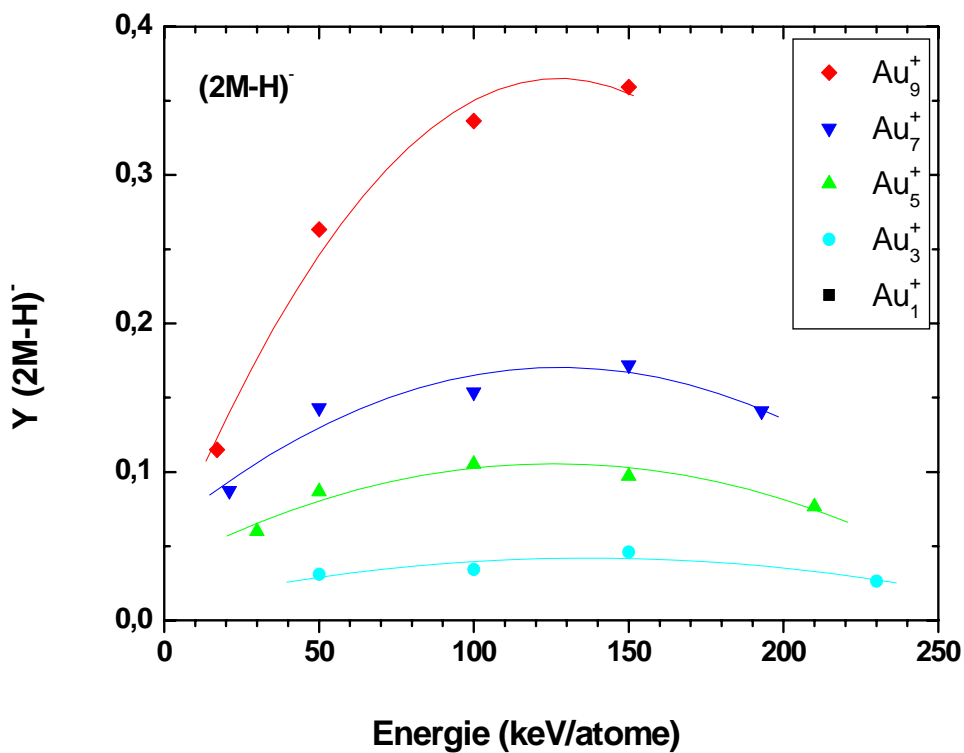
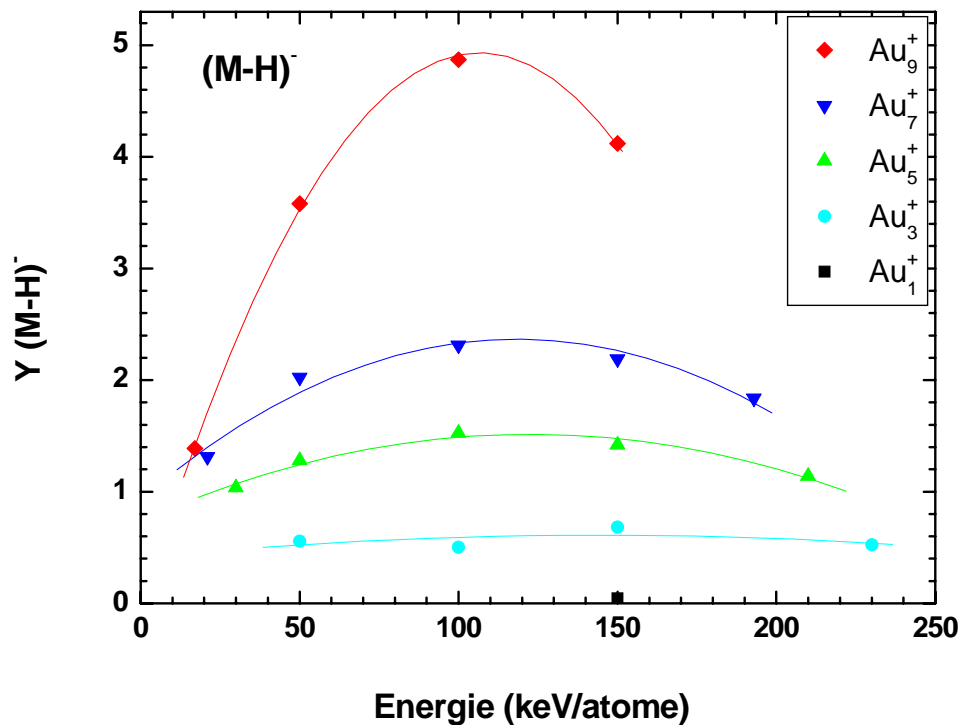
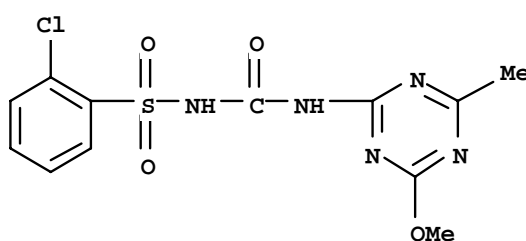


Figure 5 : Rendements d'émission des ions $[\text{M-H}]^-$ et $[2\text{M-H}]^-$ en fonction de l'énergie par atome des agrégats Au_n^+ ($n=1-9$).

V-2/ Emission ionique de la molécule de chlorsulfuron

Actuellement la pollution est un problème majeur pour l'environnement, c'est une des conséquences de l'utilisation massive de produits dangereux tels que les métaux lourds ou les pesticides [11-12]. Les pesticides (insecticides, raticides, fongicides, et herbicides) sont des composés chimiques dotés de propriétés toxicologiques, utilisés par les agriculteurs pour lutter contre les animaux (insectes, rongeurs) ou les plantes (champignons, mauvaises herbes) jugés nuisibles aux plantations. Une grande partie d'entre eux est dispersée dans l'atmosphère ainsi que dans les eaux souterraines [13], soit lors de leur application, soit par évaporation ou par envol à partir des plantes ou des sols sur lesquels ils ont été répandus. Il existe de nombreuses méthodes chimiques adaptées pour analyser ces polluants, notamment les méthodes séparatives LC/MS et GC/MS, mais ces techniques exigent plusieurs étapes complexes de préparation de l'échantillon. En effet avant d'être analysée la molécule d'intérêt doit être extraite de son entourage et concentrée afin de l'isoler et d'éliminer toutes les impuretés. Le temps d'analyse est généralement long et la quantité de déchets toxiques rejetés est non négligeable. En comparaison la technique SIMS offre un temps d'analyse plus court car on élimine les différentes étapes de préparation de l'échantillon. De plus en mode statique la technique d'analyse est non destructive, ce qui permet de réaliser plusieurs expériences sur le même échantillon et de limiter les déchets. Depuis quelques années l'analyse par faisceaux d'ions ou d'atomes (SIMS, FAB et PDMS) a été utilisée pour étudier des molécules de pesticides déposées sur une surface ou mélangées à une matrice (sol, herbe, etc.) [14-18].

Le chlorsulfuron est un herbicide qui appartient à la classe des sulfonilurées. C'est une molécule qui possède une grande phytotoxicité (effet toxique pour les végétaux) même à des faibles concentrations. Il est important de préciser qu'avec une pression de vapeur très faible, 3×10^{-11} mbar, cette molécule est bien adaptée aux techniques d'analyse sous vide comme le SIMS. La masse de la molécule est de 357,5 uma, la formule chimique est la suivante :



Les cibles sont fabriquées à partir de la poudre de chlorsulfuron pur, mise en solution dans du méthanol à une concentration de 5 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$. Une goutte de 1 μl est ensuite déposée sur un substrat d'acier inox et séchée à l'air. L'épaisseur du dépôt est estimée à 70 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ($\sim 10\,000$ Å).

V-2-1/ Les spectres de masse : Ion moléculaire et fragments

Dans la **figure 6** ci-dessous sont présentés les spectres de masse des ions émis à partir du dépôt de chlorsulfuron. Ils ont été obtenus avec les agrégats Au_n^+ ($n=1$ à 9) de 150 keV/atome en utilisant le détecteur mono-anode.

Les spectres montrent bien la forte augmentation du taux d'émission avec les agrégats. Avec l'ion Au_1^+ l'ion moléculaire et quelques fragments sont émis mais on notera que pour bien voir les pics attribués à ces ions l'échelle a été multipliée par 50 par rapport aux spectres des agrégats. Avec Au_5^+ les pics de ces ions sont nettement plus grands et d'autres pics apparaissent, notamment $[\text{2M-H}]^-$. L'intensité des pics est encore plus grande avec Au_9^+ .

Les herbicides du groupe sulfonylurée (dont le chlorsulfuron) ont été étudiés par différentes techniques séparatives comme la chromatographie [19-22] dans lesquelles les ions positifs (ion moléculaire et les ions produits de la dégradation) ont été détectés. Le chlorsulfuron a été également étudié par des techniques basées sur le bombardement par des faisceaux d'ions ou d'atomes telles que SIMS [14], FAB-MS [15], PDMS [16] et également par DCI-MS [23] qui ont permis d'identifier les ions moléculaires $[\text{M-H}]^-$ (ou $[\text{M+H}]^+$) ainsi que les deux fragments principaux (masse 139 et 190).

Les schémas de la **figure 7** présentent les structures chimiques des fragments ioniques de la molécule attribués aux différents pics présents dans les spectres de masse de la figure 6. À côté de l'ion moléculaire $[\text{M-H}]^-$ on constate l'émission de plusieurs fragments caractéristiques de la molécule notamment les deux fragments principaux 139⁻ et 190⁻. Le triplet présent dans l'insert de la figure 5 (visible surtout avec Au_9^+) est attribué aux agrégats de 2 molécules, 2M, ayant perdu respectivement un atome d'hydrogène, un groupement CH_3 et deux groupements CH_3 .

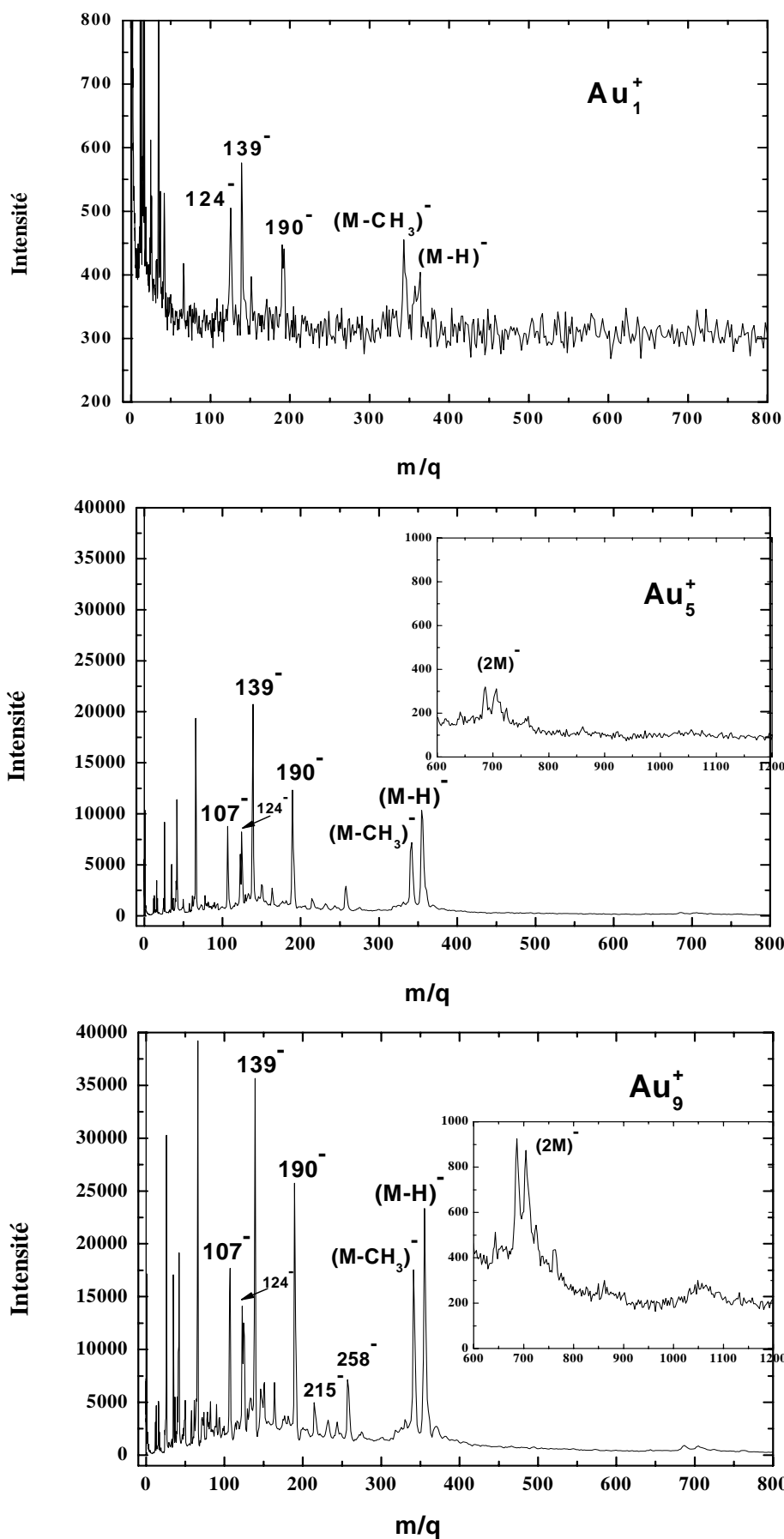


Figure 6 : Spectre de masse des ions émis à partir d'un dépôt de chlorsulfuron à l'impact des agrégats Au_n⁺ (n = 1-9) d'énergie 150 keV/atome. Ces spectres sont normalisés pour 100 000 projectiles.

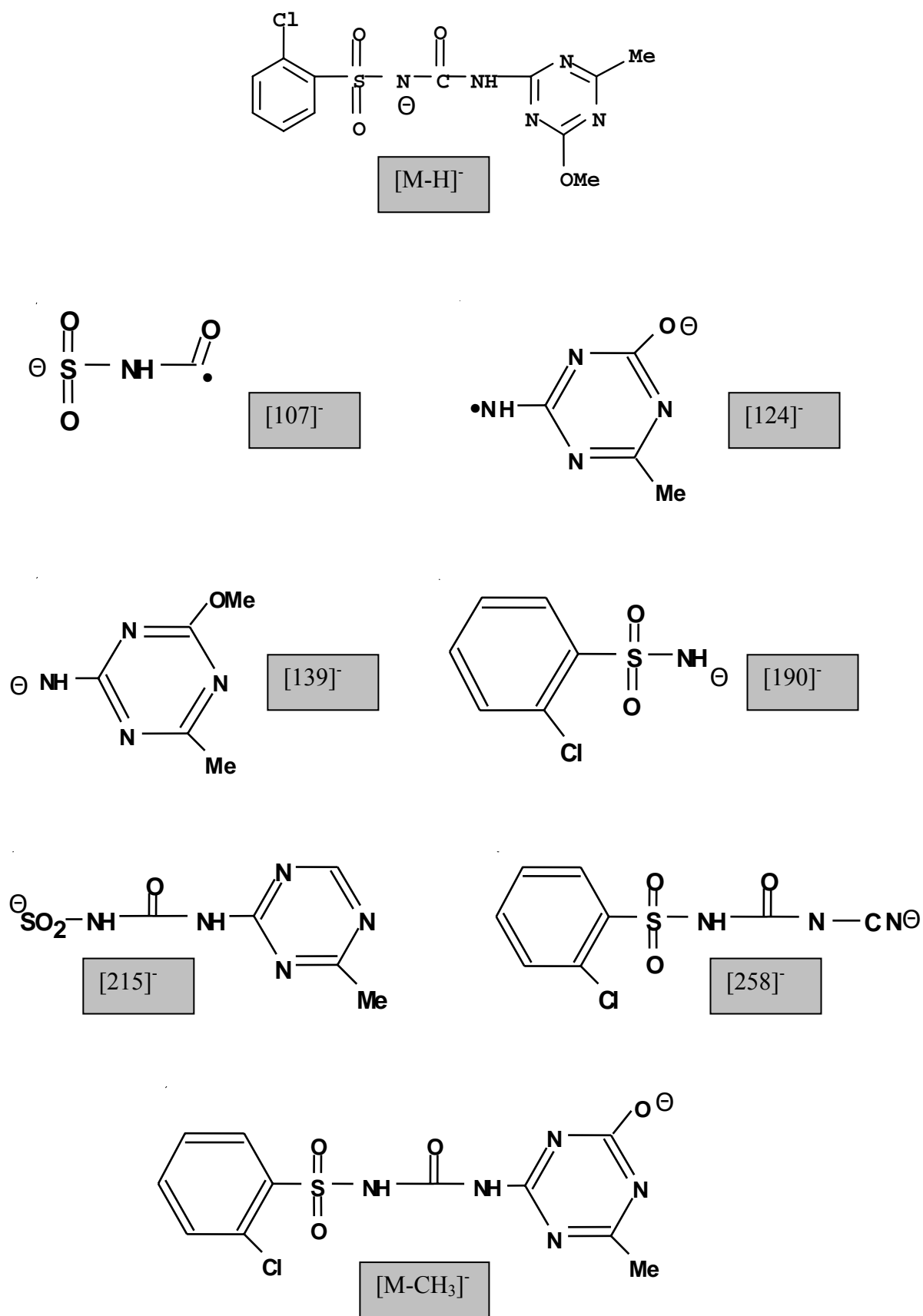


Figure 7 : Identification de l'ion moléculaire et des ions fragments de la molécule de chloresulfuron.

V-2-2/ Rendements d'émission en fonction de la taille n des projectiles Au_n⁺

Les valeurs des rendements d'émission de l'ion moléculaire et des fragments sont rassemblées dans le **tableau 3**.

Ions émis	Au ₁ ⁺	Au ₃ ⁺	Au ₅ ⁺	Au ₇ ⁺	Au ₉ ⁺
[M-H] ⁻	0,010	0,123	0,627	Y _m > 1	Y _m > 1
[M-CH ₃] ⁻	0,009	0,048	0,338	0,558	0,749
[139] ⁻	0,0103	0,252	0,798	Y _m > 1	Y _m > 1
[190] ⁻	0,009	0,147	0,526	0,891	Y _m > 1
[107] ⁻	<i>non détecté</i>	0,056	0,294	0,597	0,778
[124] ⁻	0,012	0,073	0,429	0,734	0,959
[Cl] ⁻	0.022	0.059	0,170	0,317	0,490

Tableau 3 : Rendements d'émission des fragments du chloresulfuron pour les agrégats Au_n⁺ (n = 1-9)
d'énergie 150 keV/atome

L'accroissement des rendements d'émission avec la taille des agrégats Au_n⁺ montre l'importance des effets non linéaires des agrégats. Avec les agrégats Au₇⁺ et Au₉⁺ les valeurs Y_m>1 indiquent que la multiplicité d'émission des ions (M-H)⁻, 139⁻ et 190⁻ est élevée et qu'en conséquence le rendement d'émission de ces ions n'est pas mesurable avec le détecteur à anode simple. On peut remarquer également que le fragment (107)⁻ qui n'est pas détecté avec les ions Au₁⁺ présente un rendement proche de 80% avec les agrégats Au₉⁺.

On peut comparer les rendements d'émission avec les agrégats au rendement d'émission avec l'ion Au⁺ en utilisant le rendement normalisé $\varepsilon(n,1) = \frac{Y(Au_n^+)}{nY(Au_1^+)}$ qui exprime l'accroissement du rendement d'émission par atome de l'agrégat incident. Pour l'ion moléculaire et les fragments 139⁻ et 190⁻ et avec les agrégats Au₅⁺, les valeurs de $\varepsilon(5,1)$ sont respectivement de 13.2, 15.5 et 11.6. Chaque atome de l'agrégat éjecte donc plus de 10 fois plus d'ions moléculaires que l'ion Au⁺ de même vitesse. Par contre les effets non linéaires sont nettement plus faibles pour l'ion atomique Cl⁻ dont la valeur de $\varepsilon(1,5)$ est seulement 1.5.

La **figure 8** montre la variation des rendements d'émission de l'ion moléculaire et des fragments 107^- , 139^- et 190^- avec la taille n des agrégats à 150 keV/atome. La pente des droites de variation donne l'exposant α de la relation $Y(\text{Au}_n^+) = n^\alpha Y(\text{Au}_1^+)$. On constate une augmentation plus rapide que n^2 , les valeurs de α indiquées sur la figure sont toutes supérieures à 2. Pour l'ion Cl^- on confirme un accroissement plus faible avec une valeur $\alpha < 2$.

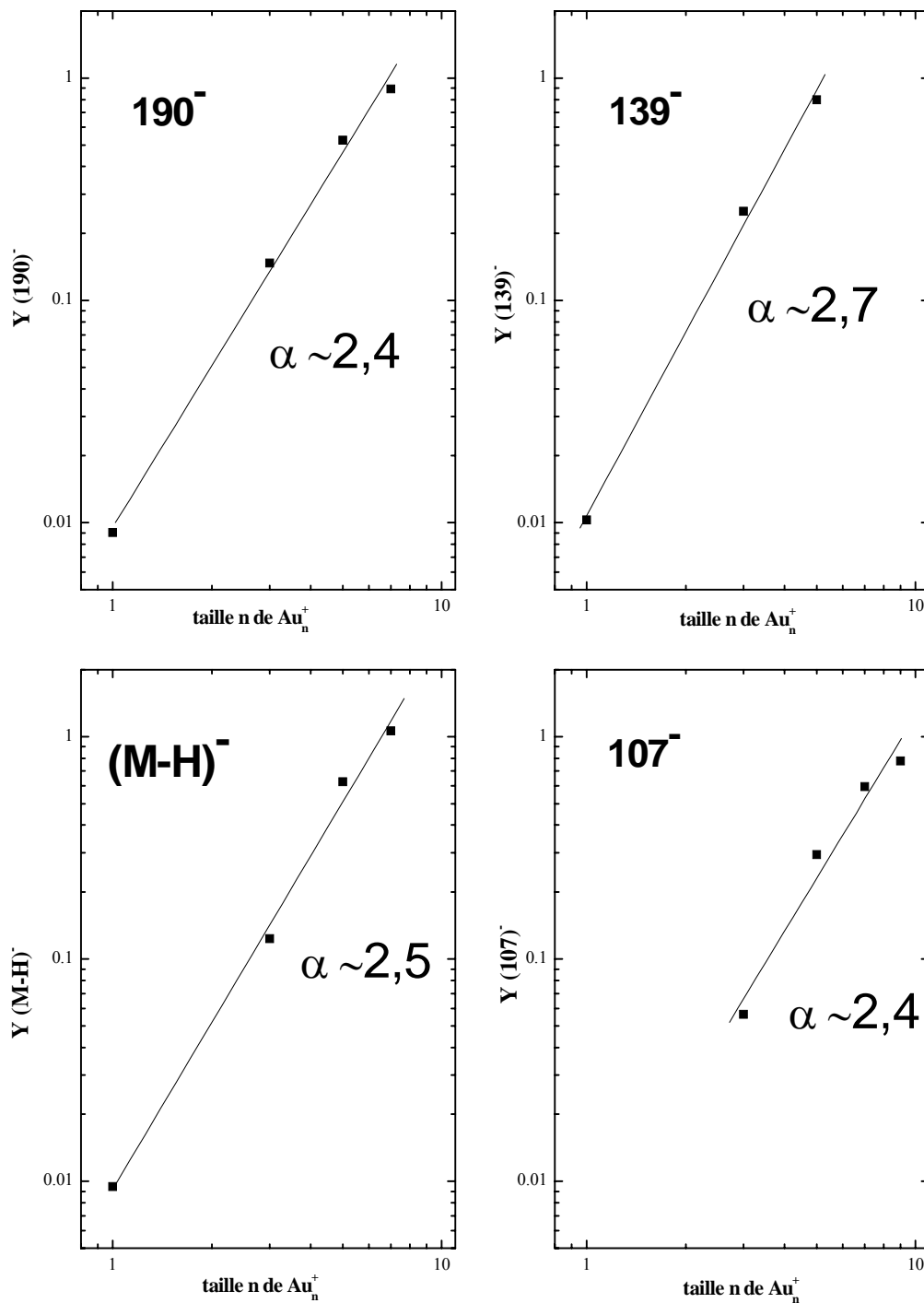


Figure 8 : Rendements d'émission des fragments du chloresulfuron en fonction de la taille n du projectile incident Au_n^+ de 150 keV/atome.

V-2-3 Rendements d'émission ionique en fonction de l'énergie des projectiles Au_n^+

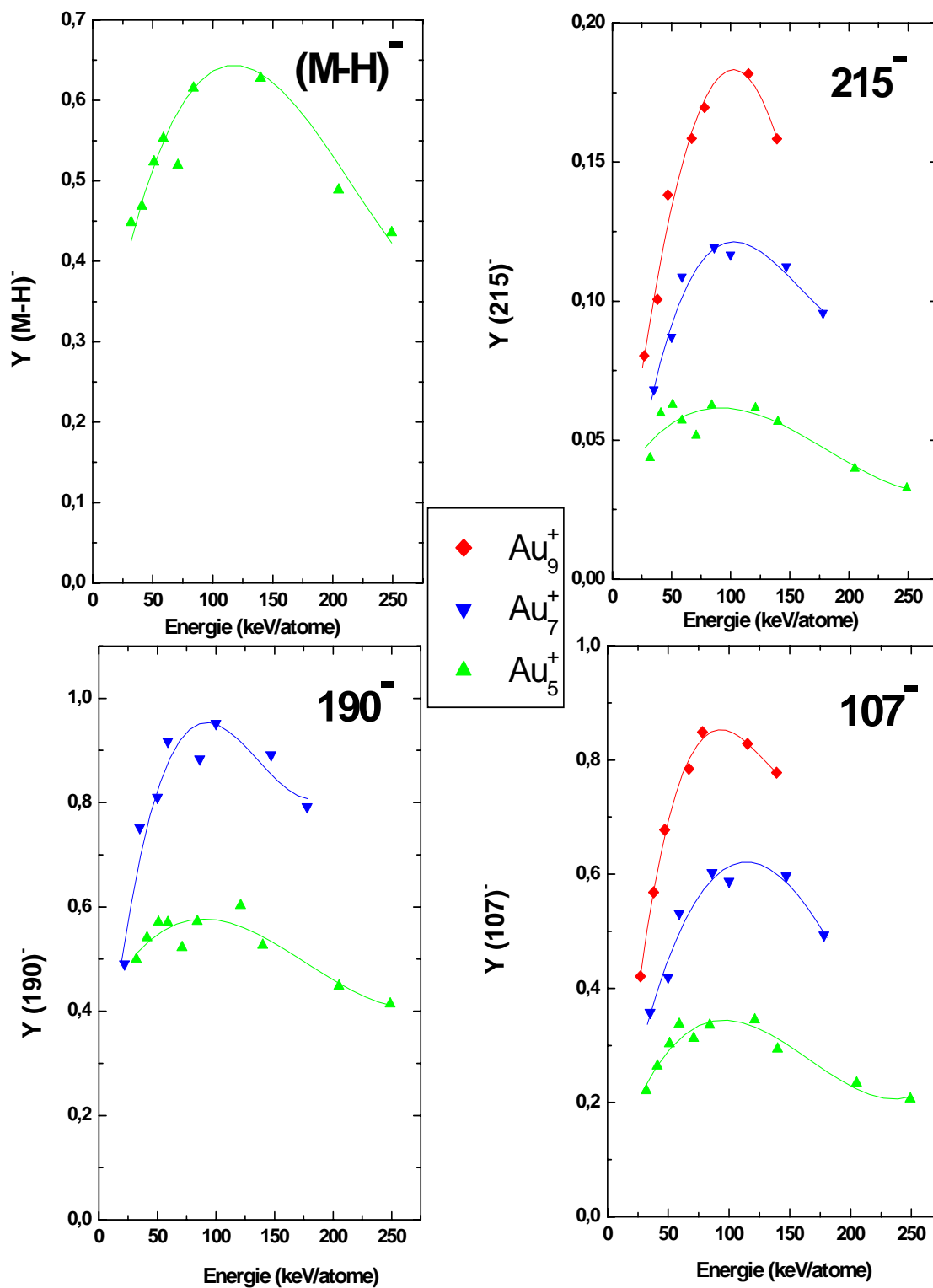


Figure 9 : Rendements d'émission de l'ion moléculaire et des fragments, 215^- , 190^- et 107^- émis du dépôt de chlorsulfuron en fonction de l'énergie par atome des Au_n^+ incidents.

Dans la **figure 9** sont présentées les courbes de variation des rendements d'émission en fonction de l'énergie par atome du projectile incident, pour l'ion moléculaire avec Au_5^+ et pour les fragments principaux avec Au_5^+ , Au_7^+ et Au_9^+ . Les variations avec l'énergie pour cette molécule de chlorsulfuron sont assez semblables aux variations présentées dans la figure 5 pour la molécule de phénylalanine. Depuis les énergies les plus basses on observe une augmentation des rendements, puis un maximum de rendement large entre 75 et 150 keV/atome suivi d'une décroissance aux énergies plus élevées. La plus grande variation du rendement avec l'énergie est pour le projectile Au_9^+ . En effet les rendements sont 2 fois plus grands à 100 keV/atome qu'à 17 keV/atome.

Bibliographie

- [1] M. Benguerba, A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, H. Joret, Y. Le Beyec, M.G. Blain, E.A. Schweikert, G. Ben Assayag and P. Sudraud
Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 62 (1991) 8
- [2] A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, D. Jacquet, Y. Le Beyec, M. Pautrat, K. Baudin and H.H. Andersen
Phys. Rev. A 63 (2001) 022902
- [3] C.V. Barros Leite, E.F. da Silveira, J.M.F. Jeronymo, R.R. Pinho, G.B. Baptista, E.A. Schweikert and M.A. Park
Phys. Rev. B 45 (21) (1992) 12218
- [4] K. Boussofiane-Baudin, G. Bolbach, A. Brunelle, S. Della-Negra, P. Hakansson and Y. Le Beyec
Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 88 (1994) 160
- [5] K. Boussofiane-Baudin, A. Brunelle, P. Chaurand, S. Della-Negra, J. Depauw, P. Hakansson and Y. Le Beyec
Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 88 (1994) 61
- [6] R.D. Rickman, S.V. Verkhoturov, E.S. Parilis and E.A. Schweikert
Phys. Rev. Lett. 92 (4) (2004) 047601
- [7] R.D. Harris, M.J. Van Stipdonk and E.A. Schweikert
Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes 174 (1998) 167
- [8] G. Nagy, L.D. Gelb and A.V. Walker
J. Am. Soc. Mass Spectrom. 16 (2005) 733
- [9] R.D. Rickman, S.V. Verkhoturov and E.A. Schweikert
Appl. Surf. Sci. 231-232 (2004) 54
- [10] R.D. Rickman, S.V. Verkhoturov, G.J. Hager and E.A. Schweikert
Int. J. Mass Spectrom. 245 (2005) 48

- [11] H. Gillet, M. Clement, A.M. Choisy and R. Seux
Journal Européen d'Hydrologie 26 (1995) 57
- [12] J.-C. Leblanc, L. Malmauret, T. Guérin, F. Bordet, B. Boursier and P. Verger
Food Additives and Contaminants 17 (2000) 925
- [13] Les pesticides dans les eaux
Institut Français de l'Environnement. Cinquième bilan annuel (2001)
- [14] J.C. Ingram, G.S. Groenewold, A.D. Appelhans, J.E. Delmore, J.E. Olson, and D.L. Miller
Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 402
- [15] W. Winnik, W.C. Brumley and L.D. Betowski
Eur. J. Mass Spectrom. 2 (1996) 43
- [16] V.D. Chivanov, N.S. Kravchenko, A.K. Mishnev, V.I. Tatarinova, L.I. Grebenik,
S.A. Aksenov, V.V. Kuraev, A.N. Knysh and A.V. Belovol
J. of Anal. Chem. 52 (1997) 488
- [17] M. Botreau, C. Guignard, L. Hoffmann and H.N. Migeon
Appl. Surf. Sci. 231-232 (2004) 533
- [18] J.P. Thomas, B. Nsouli, T. Darwish, M. Fallavier, R. Khoury and N. Wehbe
Rapid Comm. Mass Spectrom. 19 (2005) 2379
- [19] A.K. Sarmah and J. Sabadie
J. Agric. Food Chem. 50 (2002) 6253
- [20] A. Di Corcia, C. Grescenzi, R. Samper and L. Scappaticcio
Anal. Chem. 69 (1997) 2819
- [21] Lily Y.T. Li, D.A. Campbell, P.K. Bennett and J Henion
Anal. Chem. 68 (1996) 3397
- [22] L.J. Marek and W.C. Koskinen
J. Agric. Food Chem. 44 (1996) 3878
- [23] W. Winnik, W. Brumley and L. Betowski
J. Mass Spectrom. 30 (1995) 1574

Conclusion

Au cours de ce travail nous avons étudié l'émission ionique de différents solides à l'impact d'agrégats d'or Au_n^+ ($n = 1 - 9$) accélérés entre 17 et 250 keV/atome sur l'accélérateur Van de Graaff 2.5 MV de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon. Des expériences de spectrométrie de masse en temps de vol nous ont permis d'étudier la dépendance du rendement d'émission ionique et de la distribution de masse des ions éjectés du solide avec la taille et l'énergie des agrégats d'or incidents. Ces travaux, initiés avec l'émission ionique d'une cible d'or, ont été étendus à différents solides, l'iodure de césium et des molécules organiques, la phénylalanine et une molécule de pesticide, le chlorsulfuron.

Le dépôt d'énergie des agrégats dans les solides est un dépôt de très haute densité qui résulte de l'interaction simultanée et à des distances proches des atomes constituant l'agrégat avec les atomes du solide. Dans le domaine d'énergie de nos expériences, les cascades de collisions atomiques initiées par chaque constituant de l'agrégat se superposent et aboutissent à la création d'un volume où tous les atomes du solide sont mis en mouvement. Les températures et pressions atteintes dans ce volume sont extrêmement élevées. En surface où le refroidissement du solide se fait par éjection de matière, le taux d'émission des ions du solide est fortement amplifié en comparaison à l'émission produite par des ions atomiques individuels. Ces phénomènes constituent ce que l'on appelle les "effets collectifs" ou "effets non linéaires" des agrégats.

Dans notre étude de l'émission ionique de l'or nous avons montré que l'amplification du rendement d'émission ionique suit une dépendance non linéaire avec la taille des agrégats incidents et que les agrégats sont capables d'éjecter du solide des ions de très grande masse,

jusqu'à des agrégats de plus de 40 atomes soit près de 8000 uma. De plus les distributions de masse des ions émis reflètent les variations de stabilité des agrégats du solide en fonction de leur taille. Du fait de la densité d'énergie élevée déposée dans le solide par les agrégats, les ions éjectés du solide possèdent une grande énergie interne. Le refroidissement de ces ions métastables par évaporation d'atomes se traduit par l'apparition de pics très intenses dans les spectres de masse qui correspondent aux agrégats qui ont la plus forte énergie de liaison, en accord avec leur structure électronique. Nous avons montré également que le maximum d'émission des ions négatifs d'une cible d'or se situe à environ 150 keV/atome, énergie plus faible que le maximum d'émission des neutres à 250 keV/atome qui est lui même à plus faible énergie que le maximum de la perte d'énergie nucléaire des ions Au^+ .

Suite à cette étude de l'émission ionique d'un métal nous nous sommes intéressé à un solide isolant, l'iodure de césium. Là encore nous avons observé les effets non linéaires des agrégats qui se traduisent par une intense émission des ions secondaires de CsI avec des ions de très grande masse tels que l'agrégat $(\text{CsI})_{22}\text{I}^-$. Pour ce matériau qui présente une très grande émissivité, les projectiles lourds tels que Au_7^+ et Au_9^+ sont capables d'éjecter plusieurs ions de même masse à chaque impact sur la surface. Pour étudier ces événements de haute multiplicité nous avons utilisé un spectromètre de masse équipé d'un détecteur multi-anode qui permet de compter le nombre d'ions de même masse éjectés simultanément. Un seul agrégat Au_9^+ par exemple est capable d'éjecter du solide jusqu'à 6 ions I^- et en moyenne 3,8 ions $(\text{CsI})\text{I}^-$. Les agrégats sont largement plus efficaces que les ions atomiques Au^+ dans la production d'ions secondaires poly-atomiques. A titre d'exemple l'intensité de l'ion CsI_2^- ne représente que 6% de celle de I^- avec Au_1^+ , elle est de 125 % avec Au_5^+ et elle atteint le 222 % avec Au_9^+ . La dépendance du rendement d'émission avec la taille n de l'agrégat Au_n^+ projectile est une loi en n^α avec $2 \leq \alpha \leq 3$. Enfin les rendements d'émission croissent avec l'énergie des agrégats incidents jusqu'à un maximum d'émission situé entre 50 et 150 keV/atome.

Des expériences similaires ont été réalisées avec deux molécules organiques, une molécule biologique la phénylalanine et une molécule de pesticide le chlorsulfuron. Les effets non linéaires des agrégats ont été quantifiés pour l'émission de la molécule intacte et aussi celle de ses fragments caractéristiques dans le cas du chlorsulfuron. Un agrégat Au_9^+ éjecte en moyenne 4 ions moléculaires $[\text{M-H}]^-$ de phénylalanine alors qu'un ion Au^+ de même vitesse n'en éjecte en moyenne que 0,05. Par ailleurs les spectres de masse mesurés avec les agrégats

révèlent l'émission aussi des agrégats de molécules M_2 et M_3 . La variation du rendement d'émission de ces molécules organiques avec la taille des agrégats Au_n^+ suit également une loi en n^α ($2 \leq \alpha \leq 3$). L'émission est maximale pour un énergie d'environ 100 keV/atome.

Ces études expérimentales mettent en évidence l'intérêt de l'emploi d'agrégats comme sonde de la surface d'un solide. Un apport considérable peut être attendu en analyse de surface par spectrométrie de masse des ions secondaires notamment en terme de sensibilité pour l'analyse des très faibles concentrations et des échantillons de très petite taille. Les performances de cette technique pour des matériaux très divers, aussi bien des métaux que des isolants et des molécules organiques, ouvrent des perspectives d'application prometteuses dans les domaines de la biologie et des sciences de l'environnement.

ANNEXE 1

Rappels sur la structure électronique des agrégats d'or

La structure électronique des agrégats a été l'objet de nombreux travaux expérimentaux et théoriques à partir des années 80. C'est actuellement un sujet assez bien connu qui est traité dans des articles de revue comme celui de W.A. de Heer [1].

Pour les métaux monovalents la bande de conduction peut être considérée comme un gaz d'électrons libres et la surface de Fermi est approximativement sphérique. Le modèle du jellium correspondant ignore totalement la structure des cœurs ioniques et la remplace par un fond continu positif. Cette approche, qui donne des prédictions raisonnables pour les propriétés électroniques des métaux, est de façon similaire utilisée pour les agrégats métalliques. Les électrons de valence sont confinés dans un potentiel de symétrie sphérique. Cela conduit à une structure électronique en couches sphérique où les électrons de valence remplissent successivement les niveaux. Comme pour les atomes, le système électronique d'un agrégat qui a exactement le bon nombre d'électrons pour former une couche pleine est très stable. Quand un atome est ajouté à l'agrégat, son électron de valence va occuper un état d'énergie beaucoup plus élevée et ainsi la stabilité de l'agrégat est réduite. Une couche électronique est caractérisée par le nombre quantique principal n et le moment angulaire l . Les nombres d'électrons de valence, n_s , correspondant à une couche électronique pleine sont 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, 92...ils sont communément nommés les "nombres magiques" et correspondent aux agrégats les plus stables.

Les 79 électrons de l'atome d'or sont répartis selon la configuration électronique suivante:

	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s
Au	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	1

Dans un agrégat d'or chaque atome de l'agrégat apporte un électron de valence, l'électron 6s. Un agrégat neutre de n atomes Au_n possède donc n électrons de valence et les agrégats neutres les plus stables, ceux qui ont la plus forte énergie de liaison, sont les agrégats qui ont un nombre d'atome $n = n_s$. Pour les agrégats ionisés on doit tenir compte de la charge de l'agrégat.

Ainsi les ions Au_n^+ qui ont la plus grande énergie de liaison sont ceux qui ont $n = n_s + 1$ et pour les ions Au_n^- ceux qui ont $n = n_s - 1$. Cette caractéristique est clairement visible dans les spectres de masse qui reflètent l'abondance relative des différents agrégats.

Un autre effet quantique de la structure électronique des agrégats est lié à l'appariement des électrons de valence qui conduit à des énergies de liaison plus élevées pour les agrégats qui possèdent un nombre pair d'électrons de valence. Cela se traduit par une alternance pair-impair dans l'abondance des agrégats observée dans les spectres de masse. Les agrégats ionisés Au_n^+ et Au_n^- sont plus stables quand leur nombre d'atomes n est un nombre impair.

[1] W.A. de Heer, Rev. Mod. Phys. 65 (1991) 611

ANNEXE 2

Calcul des rendements d'émission avec un détecteur temps de vol mono-anode

Le rendement d'émission réel Y d'un ion de masse M est le nombre moyen d'ions émis par ion incident. Y_m est le nombre moyen mesuré par ion incident.

Pour les rendements d'émission élevés, la probabilité que plusieurs ions de même masse M soient éjectés simultanément est grande. Mais un détecteur mono-anode ne donne qu'un stop quel que soit le nombre d'ions de masse M arrivant sur le détecteur.

P ; Håkansson et al [1] ont proposé une expression du rendement Y en fonction de Y_m dans l'hypothèse que la distribution des ions éjectés de masse M suit une loi de Poisson.

La probabilité que i ions de masse M soient éjectés est :

$$P(i) = \frac{\mu^i e^{-\mu}}{i!} \text{ avec la valeur moyenne } \mu \text{ de la distribution égale au rendement d'émission } Y$$

$$Y = \mu = \sum_{i=0}^n iP(i) \quad \text{avec} \quad \sum_{i=0}^n P(i) = 1$$

Soit p la probabilité qu'un ion éjecté soit détecté et q la probabilité qu'un ion éjecté ne soit pas détecté : $p + q = 1$

Si n ions de masse M sont éjectés simultanément, la probabilité d'en détecter i parmi les n suit une distribution binomiale

$$B(n, i) = \frac{n!}{i!(n-i)!} p^i q^{n-i}$$

Pour une telle distribution on a

$$\sum_{i=0}^n B(n, i) = 1 = (p+q)^n$$

La probabilité d'en détecter 0 est q^n et la probabilité d'en détecter au moins 1 est

$$P_{\geq 1}(n) = \sum_{i=1}^n B(n, i) = 1 - q^n$$

Le rendement mesuré Y_m est

$$Y_m = (1-q^1)P(1) + (1-q^2)P(2) + \dots + (1-q^i)P(i)$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{i=1}^n (1-q^i) P(i) \\
&= \sum_{i=1}^n P(i) - \sum_{i=1}^n q^i P(i) \\
&= 1 - P(0) - \sum_{i=1}^n q^i P(i) \\
&= 1 - \sum_{i=0}^n q^i P(i) \quad \text{avec } P(i) = \frac{\mu^i e^{-\mu}}{i!} \\
Y_m &= 1 - e^{-\mu} \left(\sum_{i=0}^n \frac{q^i \mu^i}{i!} \right) \\
&= 1 - e^{-\mu} e^{q\mu} = 1 - e^{(q-1)\mu} = 1 - e^{-p\mu}
\end{aligned}$$

$$\boxed{\mu = Y = -\frac{1}{p} \text{Ln}(1 - Y_m)}$$

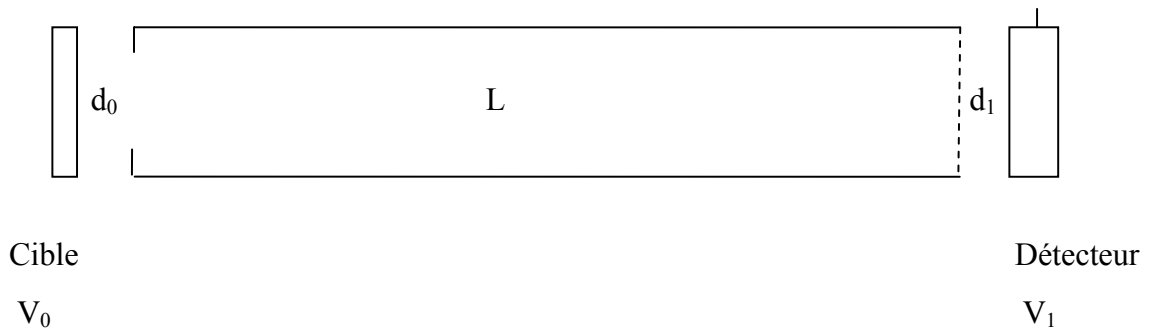
La probabilité p est égale à l'efficacité de détection ε

[1] P. Håkansson, B. Sundqvist, Rad. Eff. 61 (1982) 179

ANNEXE 3

Calcul des temps de vol

Le spectromètre de masse avec le détecteur simple anode



Le tube de vol, l'électrode d'extraction et la grille sont) la masse.

Les ions négatifs de charge égale à $-qe$ sont accélérés par une tension négative $-V_0$

Les ions positifs de charge égale à $+qe$ sont accélérés par une tension positive $+V$

Si la face d'entrée du détecteur MCP est à une tension négative $-V_1$ les ions négatifs sont décélérés et les ions positifs sont accélérés. Si la face d'entrée du détecteur GMC est à une tension positive c'est l'inverse, les ions négatifs sont accélérés et les ions positifs sont décélérés.

Le temps de vol total d'un ion est : $T = t_1 + t_2 + t_3$

t_1 = temps passé entre la cible ($x_0=0, t_0=0$) et l'électrode d'extraction à la distance d_0 = temps d'accélération.

t_2 = temps de vol libre dans le tube de vol de longueur L .

t_3 = temps passé entre la grille de fin de tube et la face d'entrée du détecteur MCP à la distance d_1 .

* Calcul de t_1

$$m\gamma = qe \frac{V_0}{d_0} \quad \text{avec } V_0 = |V_0|$$

$$v = \frac{qe V_0}{m d_0} t \quad \text{avec vitesse initiale } v_0 = 0$$

$$x = \frac{qe V_0}{2m d_0} t^2 \quad \text{avec } x_0 = 0$$

arrivée à la distance $x = d_0$ au temps t_1

$$d_0 = \frac{qe V_0}{2m d_0} t_1^2$$

$$t_1 = \left(\frac{2m}{qe} \right)^{1/2} \frac{d_0}{V_0^{1/2}}$$

* Calcul de t_2

Au temps t_1 la vitesse est v_1 $v_1 = \frac{qe V_0}{m d_0} t_1 = \left(\frac{2qe}{m} \right)^{1/2} V_0^{1/2}$ et $t_2 = \frac{L}{v_1}$

$$t_2 = \left(\frac{m}{2qe} \right)^{1/2} \frac{L}{V_0^{1/2}}$$

* Calcul de t_3

ion accéléré entre le tube de vol et le détecteur

$$m\gamma = qe \frac{V_1}{d_1}$$

$$v = \frac{qe V_1}{m d_1} t + v(t_2) \quad \text{avec } v(t_2) = v_2 = v_1$$

$$v = \frac{qe V_1}{m d_1} t + \left(\frac{2qeV_0}{m} \right)^{1/2}$$

$$x = \frac{qe V_1}{2m d_1} t^2 + \left(\frac{2qeV_0}{m} \right)^{1/2} t$$

arrivée à la distance $x = d_1$ au temps t_3

$$\frac{qe V_1}{2m d_1} t_3^2 + \left(\frac{2qeV_0}{m} \right)^{1/2} t_3 - d_1 = 0$$

il faut résoudre l'équation en t_3 . $\Delta = \frac{2qeV_0}{m} + \frac{2qeV_1}{m} = \frac{2qe}{m} (V_0 + V_1)$

t_3 est la racine positive de l'équation

$$t_3 = \frac{-\left(\frac{2qeV_0}{m}\right)^{1/2} + \left(\frac{2qe(V_0+V_1)}{m}\right)^{1/2} - \left(\frac{2qe}{m}\right)^{1/2} \left(V_0^{1/2} - (V_0+V_1)^{1/2}\right)}{\frac{qeV_1}{m d_1} - \frac{qeV_1}{m d_1}}$$

$$t_3 = \frac{md_1}{qeV_1} \left(\frac{2qe}{m}\right)^{1/2} \left(-V_0^{1/2} + (V_0+V_1)^{1/2}\right)$$

$$t_3 = \left(\frac{2m}{qe}\right)^{1/2} \frac{d_1}{V_1} \left[-V_0^{1/2} + (V_0+V_1)^{1/2}\right]$$

ion décéléré entre le tube de vol et le détecteur

$$t_3 = \left(\frac{2m}{qe}\right)^{1/2} \frac{d_1}{V_1} \left[V_0^{1/2} - (V_0 - V_1)^{1/2}\right]$$

Temps de vol des ions accélérés devant le détecteur GMC :

$$T = \left(\frac{m}{2qe}\right)^{1/2} \left[\frac{2d_0}{V_0^{1/2}} + \frac{L}{V_0^{1/2}} + \frac{2d_1}{V_1} \left[-V_0^{1/2} + (V_0+V_1)^{1/2}\right] \right]$$

Temps de vol des ions décélérés devant le détecteur MCP :

$$T = \left(\frac{m}{2qe}\right)^{1/2} \left[\frac{2d_0}{V_0^{1/2}} + \frac{L}{V_0^{1/2}} + \frac{2d_1}{V_1} \left[+V_0^{1/2} - (V_0 - V_1)^{1/2}\right] \right]$$

Application numérique : M (masse atomique en g) ; L, d_0 , d_1 (cm) ; $q = |q|$; $V = |V|$ (kV)

Temps de vol des ions accélérés devant le détecteur :

$$T = 22.765 \left(\frac{M}{q}\right)^{1/2} \left[\frac{2d_0}{V_0^{1/2}} + \frac{L}{V_0^{1/2}} + \frac{2d_1}{V_1} \left[-V_0^{1/2} + (V_0+V_1)^{1/2}\right] \right]$$

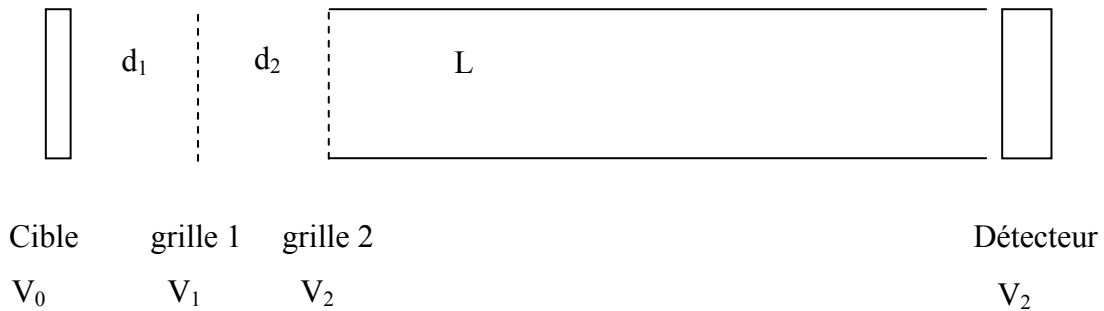
T (ns)

Temps de vol des ions décélérés devant le détecteur :

$$T = 22.765 \left(\frac{M}{q}\right)^{1/2} \left[\frac{2d_0}{V_0^{1/2}} + \frac{L}{V_0^{1/2}} + \frac{2d_1}{V_1} \left[+V_0^{1/2} - (V_0 - V_1)^{1/2}\right] \right]$$

$$L = 12 \text{ cm} \quad d_0 = 0.26 \text{ cm} \quad d_1 = 0.2 \text{ cm}$$

Le spectromètre de masse avec le détecteur multi-anode LAG256



La 2^{ème} grille, le tube de vol et la face d'entrée du détecteur sont au même potentiel V_2 .

Le temps de vol total d'un ion est : $T = t_1 + t_2 + t_3$

t_1 = temps passé entre la cible ($x_0=0$, $t_0=0$) et la 1^{ère} grille à la distance d_1

t_2 = temps passé entre les deux grilles distantes de d_2 .

t_3 = temps passé à l'intérieur du tube de vol entre la 2^{ème} grille et la face d'entrée du détecteur à la distance L .

* Calcul de t_1

Le calcul du temps d'accélération est similaire au calcul précédent.

$$t_1 = \left(\frac{2m}{qe} \right)^{1/2} \frac{d_1}{(V_0 - V_1)^{1/2}} \quad \text{et} \quad v_1 = \frac{qe(V_0 - V_1)}{m d_0} \quad t_1 = \left(\frac{2qe}{m} \right)^{1/2} (V_0 - V_1)^{1/2}$$

* Calcul de t_2

$$m\gamma = qe \frac{(V_1 - V_2)}{d_2}$$

$$v = \frac{qe(V_1 - V_2)}{m d_2} t + v_1 = \frac{qe(V_1 - V_2)}{m d_2} t + \left(\frac{2qe}{m} \right)^{1/2} (V_0 - V_1)^{1/2}$$

$$x = \frac{(qe)(V_1 - V_2)}{2m d_2} t^2 + \left(\frac{2qe(V_0 - V_1)}{m} \right)^{1/2} t$$

arrivée à la distance $x=d_2$ au temps t_2

$$\frac{qe(V_1 - V_2)}{2m d_2} t_2^2 + \left(\frac{2qe[V_0 - V_1]}{m} \right)^{1/2} t_2 - d_2 = 0$$

$$\Delta = \frac{2qe(V_0 - V_1)}{m} + \frac{2qe(V_1 - V_2)}{m} = \frac{2qe}{m}(V_0 - V_2)$$

$$t_2 = \frac{\left(\frac{2qe(V_0 - V_1)}{m}\right)^{1/2} + \left(\frac{2qe(V_0 - V_2)}{m}\right)^{1/2}}{\frac{qe(V_1 - V_2)}{md_2}}$$

$$t_2 = \frac{md_2}{qe(V_1 - V_2)} \left(\frac{2qe}{m}\right)^{1/2} \left((V_0 - V_2)^{1/2} - (V_0 - V_1)^{1/2}\right)$$

$$t_2 = \left(\frac{2m}{qe}\right)^{1/2} \frac{d_2}{(V_1 - V_2)} \left((V_0 - V_2)^{1/2} - (V_0 - V_1)^{1/2}\right)$$

Le temps total d'accélération est $t_{acc} = t_1 + t_2$

$$t_{acc} = \left(\frac{2m}{qe}\right)^{1/2} \left(\frac{d_1}{(V_0 - V_1)^{1/2}} + \frac{d_2}{(V_1 - V_2)} \left((V_0 - V_2)^{1/2} - (V_0 - V_1)^{1/2}\right) \right)$$

* Calcul de t_3

La vitesse v_2 à l'entrée du tube de vol est $v(t_2)$

$$v_2 = \frac{qe}{m} \left(\frac{2m}{qe}\right)^{1/2} \left((V_0 - V_2)^{1/2} - (V_0 - V_1)^{1/2}\right) + \left(\frac{2qe}{m}\right)^{1/2} (V_0 - V_1)^{1/2}$$

$$v_2 = \left(\frac{2qe}{m}\right)^{1/2} (V_0 - V_2)^{1/2}$$

$$t_3 = \left(\frac{L}{v_2}\right) = \left(\frac{m}{2qe}\right)^{1/2} \frac{L}{(V_0 - V_2)^{1/2}}$$

Le temps de vol total T est

$$T = \left(\frac{m}{2qe}\right)^{1/2} \left[\frac{2d_1}{(V_0 - V_1)^{1/2}} + \frac{2d_2}{(V_1 - V_2)} \left((V_0 - V_2)^{1/2} - (V_0 - V_1)^{1/2}\right) + \frac{L}{(V_0 - V_1)^{1/2}} \right]$$

$$T = \left(\frac{m}{2qe}\right)^{1/2} \left[\frac{2d_1 + L}{(V_0 - V_1)^{1/2}} + \frac{2d_2}{V_1 - V_2} \left((V_0 - V_2)^{1/2} - (V_0 - V_1)^{1/2}\right) \right]$$

Application numérique : M (masse atomique en g) ; L, d_1 , d_2 (cm) ; $q = |q|$; $V = |V|$ (kV)

$$T = 22.765 \left(\frac{M}{q}\right)^{1/2} \left[\frac{2d_1 + L}{(V_0 - V_1)^{1/2}} + \frac{2d_2}{V_1 - V_2} \left((V_0 - V_2)^{1/2} - (V_0 - V_1)^{1/2}\right) \right]$$

T (ns)

$$L = 300 \text{ cm} \quad d_1 = d_2 = 1 \text{ cm}$$

NOM : WEHBE (avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant) Prénoms : Nimer		DATE de SOUTENANCE 6 juin 2006		
TITRE : Emission ionique des solides à l'impact d'agrégats AU_n^+ (n=1-9) accélérés entre 0.15 et 1.25 MeV				
Numéro d'ordre : 71-2006				
DIPLOME DE DOCT.	DOCTEUR- INGENIEUR	DOCTORAT D'ETAT	DOCTORAT DE 3e CYCLE	Spécialité : Physique Nucléaire
X	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 / et bis			CLASSE :	
RESUME : Ce travail expérimental est consacré à l'étude de l'émission ionique des solides à l'impact d'agrégats d'or d'énergie variant entre 0,15 et 1,25 MeV. La physique des collisions ion-solide et les modèles théoriques de la pulvérisation des solides par bombardement ionique sont présentés dans le chapitre 1. Le chapitre 2 est consacré à la description du dispositif expérimental. L'étude d'une cible d'or, présentée dans le chapitre 3, a permis de montrer le rôle de la taille et de l'énergie des agrégats sur l'intensité de l'émission et la distribution de masse des ions. Le chapitre 4 présente l'étude de l'iodure de césium dans laquelle l'intense émission des agrégats de CsI a pu être quantifiée grâce à des mesures de la multiplicité de l'émission. Le chapitre 5 est consacré à l'étude d'une molécule biologique, la phénylalanine, et d'une molécule de pesticide, le chlorsulfuron. Ce travail met en évidence l'intérêt des agrégats en analyse de surface par spectrométrie de masse.				
MOTS-CLES : EMISSION IONIQUE ; AGREGATS D'OR ; SPECTROMETRIE DE MASSE ; COLLISIONS ATOMIQUES ; ANALYSE DE SURFACE				
Laboratoire de recherche : Institut de Physique Nucléaire de Lyon				
Directeurs de recherches : M. Fallavier				
Président du jury : G. Chanfray Composition du jury : E. Schweikert - S. Della Negra - P. Toulhoat M. Fallavier			123 pages	