



HAL
open science

Origine de l'émission des électrons Auger lors du bombardement ionique des solides

Patrick Viaris de Lesegno

► **To cite this version:**

Patrick Viaris de Lesegno. Origine de l'émission des électrons Auger lors du bombardement ionique des solides. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris-Nord - Paris XIII, 1981. Français. NNT: . tel-00850947

HAL Id: tel-00850947

<https://theses.hal.science/tel-00850947>

Submitted on 9 Aug 2013

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

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

THESE

présentée

à l'UNIVERSITE PARIS-NORD

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ès SCIENCES PHYSIQUES

par

Patrick VIARIS de LESEGNO

ORIGINE DE L'EMISSION DES ELECTRONS AUGER
LORS DU BOMBARDEMENT IONIQUE DES SOLIDES

SOUTENANCE LE 27 NOVEMBRE 1981

JURY : M.J.BAUDON.....PRESIDENT

Mme.N.BENAZETH

Mrs.R.CASTAING

J.FRIEDEL

J.F.HENNEQUIN.....rapporteur

Cette étude a été réalisée au laboratoire des Propriétés Mécaniques et Thermodynamiques des Matériaux (C.N.R.S.), au Centre Scientifique et Polytechnique de l'Université Paris-Nord sous la direction de M. le professeur J.-F. Hennequin auquel je tiens à exprimer ici ma reconnaissance pour l'accueil que j'ai trouvé dans son équipe et l'attention qu'il a toujours portée à ces travaux.

Je voudrais remercier M. le professeur R. Castaing et M. le professeur J. Friedel pour l'intérêt avec lequel ils ont suivi l'avancement de ces travaux. Je tiens en outre à remercier M. le professeur J. Baudon qui a bien voulu présider le jury et avec lequel, depuis des années, j'ai pu avoir de nombreuses et fructueuses discussions qui m'ont permis de mieux comprendre les processus de collisions dans les gaz et de pouvoir ainsi interpréter nos résultats. Je remercie de plus Mme N. Benazeth pour l'intérêt qu'elle a montré pour nos travaux, en regrettant que nous n'ayons pu réaliser une collaboration plus complète.

J'adresse en outre mes remerciements à mes camarades de laboratoire, et notamment à Mme M. Couchouren et à M. R.-L. Inglebert pour l'ambiance qu'ils ont créée dans l'équipe de recherche et l'aide qu'ils ont pu m'apporter. Que ces remerciements aillent aussi à tout le personnel technique du laboratoire sans lequel la réalisation de ces travaux n'aurait pas été possible et tout particulièrement à M. J.-P. Leroux qui m'a apporté une aide constante sur le plan mécanique (dessins et montages mécaniques) et surtout sur le plan technique pour l'obtention et la préparation des alliages.

Je remercie enfin Mme A. Derivry qui a assuré avec le plus grand soin la dactylographie de ce texte et le service de reprographie de Mme Marchand qui en a assuré le tirage.

S O M M A I R E

Introduction	1
CHAPITRE I : ASPECTS THEORIQUES DU PHENOMENE	
Introduction	7
I. Collisions dans les solides	
1. Implantation des projectiles	11
2. Transfert d'énergie aux atomes de la cible	13
II. Excitation d'un niveau électronique interne	
1. Approximations adiabatique et diabatique	21
2. Diagramme de corrélation diabatique	24
3. Section efficace de collision	28
4. Efficacité des collisions secondaires	36
III. Désexcitation par effet Auger	
1. Effet Auger dans un atome isolé	39
2. Probabilité de désexcitation par effet Auger	44
3. Effet Auger en présence d'un solide	45
IV. Sortie de l'électron Auger.	47
CHAPITRE II : APPAREILS EXPERIMENTAUX	
I. Analyseur magnétique	
1. Enceinte	53
2. Système d'analyse	55
3. Sources d'ions	57
4. Dispositif porte-échantillon et de mesure du courant primaire	59
5. Obtention des spectres	60
6. Dispositif d'analyse de surface	64

II. Analyseur électrostatique	
1. Enceinte	67
2. Dispositif d'analyse et de spectrométrie Auger	69
3. Sources d'ions	73
4. Dispositif porte-échantillons et de mesure du courant primaire	81
5. Obtention des spectres	83
Résumé des caractéristiques.	95

CHAPITRE III : EMISSION AUGER DE L'ARGON

I. Introduction : Emission Auger du projectile	99
1. Collisions dans les gaz	101
2. Collisions dans les solides	105
II. Cibles de métaux légers (Mg, Al, Si, GaP)	
1. Spectres Auger	108
2. Evolution avec l'énergie de bombardement	115
III. Cibles d'éléments lourds (K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Ni, Cu, Mo)	
1. Spectres Auger	117
2. Influence de la direction d'émission, rendement Auger	120
3. Evolution avec l'énergie de bombardement	123
IV. Interprétation des résultats	
1. Epaisseur efficace de la cible	125
2. Evolution de la distance critique avec la nature de la collision	128
3. Quantité d'argon implanté.	134

CHAPITRE IV : EMISSION AUGER DES ALLIAGES Cu-Al ET Li-Mg

I. Introduction : Identification des collisions efficaces	
1. Considérations théoriques	143
2. Méthodes expérimentales.	145

II. Emission Auger des alliages Cu-Al	
1. Caractérisation des échantillons	149
2. Spectres Auger et mesures d'intensité	150
3. Evolution de l'intensité Auger	157
4. Interprétation des résultats	162
III. Emission Auger des alliages Li-Mg	
1. Préparation des échantillons	167
2. Spectres Auger et mesures d'intensité	172
3. Evolution de l'intensité Auger	175
4. Interprétation des résultats.	179
CONCLUSION	187
ANNEXES	
I. Section efficace de collision (modèle de Cacak modifié)	195
II. Mesure de courants faibles d'électrons ou d'ions négatifs.	202
BIBLIOGRAPHIE	211

Introduction

Les premières observations de l'émission d'électrons Auger au cours du bombardement ionique d'une cible solide remontent à 1965 par Snoek *et al.* [1] au FOM-Institute for Atomic and Molecular Physics d'Amsterdam dans le cas d'électrons caractéristiques des particules projectiles, et à 1967 par Hennequin *et al.* [2,3] au Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay dans le cas d'électrons caractéristiques des atomes cibles. En 1970, une recherche similaire a commencé au Laboratoire de Physique des Solides de Toulouse au sein de l'équipe dirigée par Mme Benazeth-Colombié, qui s'intéressait déjà depuis plusieurs années à l'émission électronique secondaire des métaux [4]. Il existe actuellement une soixantaine de publications sur le sujet [5 à 59, 152, 157], mais les publications étrangères n'apparaissent qu'à partir de 1974, certains auteurs semblant même avoir incidemment redécouvert le phénomène.

L'émission Auger lors de collisions en phase gazeuse a fait aussi l'objet de nombreuses études durant la même période [60 à 74]. La connaissance précise des conditions mécaniques de la collision et l'existence d'états électroniques bien définis, tant avant qu'après la désexcitation par effet Auger, facilitent considérablement l'interprétation des expériences. La théorie de Fano et Lichten [60] est maintenant bien établie : certaines des orbitales moléculaires formées lors de la collision de deux particules sont promues vers des niveaux moins liés et, après interaction avec une orbitale incomplète, peuvent conduire à la formation d'un trou électronique interne dans l'un ou l'autre des partenaires. Plus généralement, ce sont les progrès récents de la physique des collisions qui permettent maintenant de comprendre l'ensemble du mécanisme de l'émission Auger à partir des solides, ainsi qu'on le verra dans le présent mémoire.

Il existe naturellement un lien entre l'émission d'électrons Auger et l'émission d'ions secondaires durant le bombardement ionique d'un solide. Ce lien est même direct dans le cas des ions rapides ou multichargés qui sont formés par désexcitation Auger, à l'extérieur de la cible, d'ato-

mes éjectés ayant conservé un trou électronique interne : c'est le modèle de l'émission cinétique de Joyes [75]. C'est d'ailleurs à la suite d'une suggestion de Castaing, et pour interpréter l'émission d'ions secondaires, que l'étude de ce lien a été entreprise tant sur le plan expérimental que théorique [2].

L'émission Auger permet en outre d'atteindre une meilleure connaissance des collisions les plus violentes à l'intérieur d'un solide, et c'est dans cet esprit que le présent travail a été réalisé. Plus précisément, nous avons cherché à mieux déterminer dans quelle mesure les conclusions théoriques de la physique des collisions peuvent être utilisées pour rendre compte des résultats expérimentaux relatifs à l'émission Auger des solides et prévoir l'influence de la nature de la cible et du projectile sur les caractéristiques de cette émission.

Le but du chapitre premier est essentiellement de rappeler les considérations théoriques nécessaires à l'interprétation des résultats expérimentaux ; nous y suivrons les étapes conduisant à l'émission d'un électron Auger à la suite de l'impact de l'ion primaire sur les atomes de la cible : la création d'une cascade de collisions dans le solide, l'excitation d'un niveau électronique interne au cours d'une collision violente, la désexcitation par effet Auger au cours de la migration de la particule excitée et enfin la sortie de l'électron à l'extérieur de la cible. Dans le deuxième chapitre, nous décrirons les propriétés des dispositifs expérimentaux que nous avons réalisés pour cette étude. Dans les deux chapitres suivants, nous étudierons les collisions responsables de l'émission des électrons Auger caractéristiques soit du projectile, soit de la cible. Dans le premier cas (chapitre III), nous nous intéresserons essentiellement à l'émission des électrons Auger de l'argon lors du bombardement de diverses cibles par des ions Ar^+ d'énergie comprise entre 2 et 16 keV et pourrons montrer ainsi le bon accord entre les expériences sur les solides et les interprétations théoriques fondées sur les collisions atomiques et la promotion des orbitales moléculaires. Une fois établi cet accord, il nous sera possible (chapitre IV) d'étendre cette interprétation à l'émis-

sion des électrons Auger caractéristiques de la cible, pour lesquels la situation est compliquée par le fait que l'énergie de collision est mal connue et qu'un doute peut subsister sur la nature de la collision responsable de l'excitation : *collision symétrique* entre deux atomes identiques de la cible ou *collision asymétrique* entre l'ion incident et l'un des atomes de la cible. Dans le cas des métaux légers, magnésium et aluminium, nous montrerons que la proportion des collisions asymétriques est une fonction croissante de l'énergie des ions incidents, mais reste faible dans notre domaine d'énergie ($\lesssim 16$ keV).

Les résultats que nous présentons ont pour la plupart fait l'objet de publications antérieures [20,22,34,44,57,58] auxquelles il ne sera pas fait référence dans le texte et ont servi de support à un article de revue [59].

Chapitre I

Aspects Théoriques du Phénomène

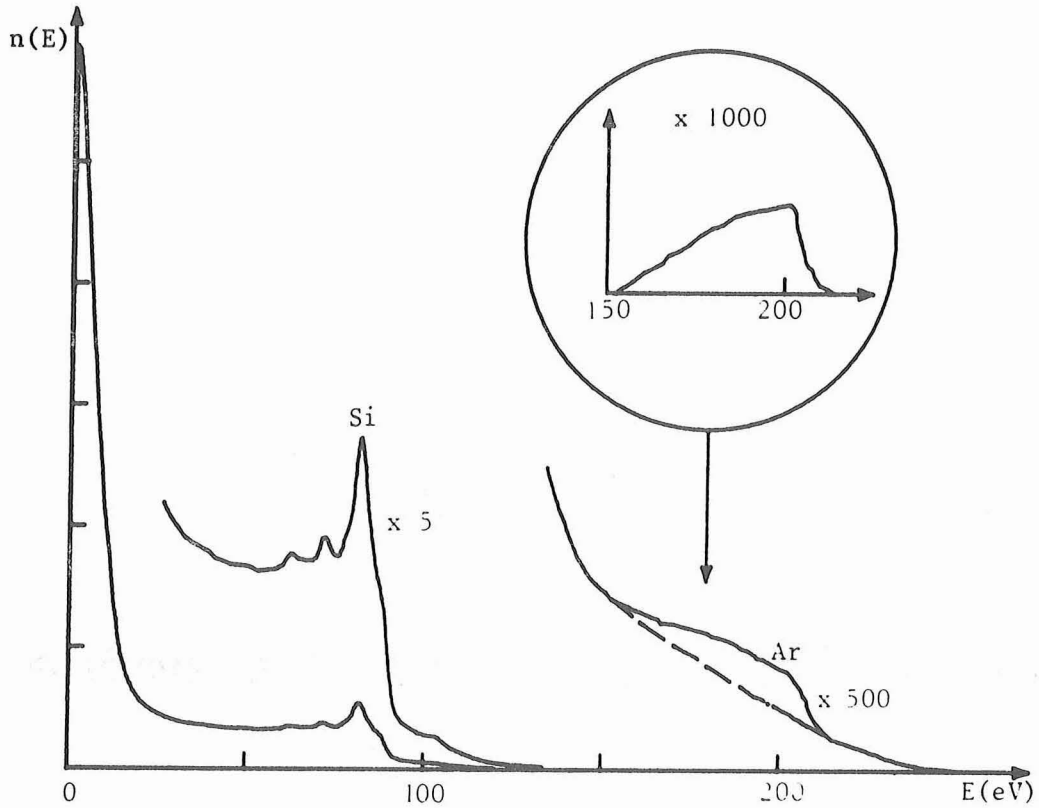


Figure 1 : Spectre d'énergie des électrons secondaires émis par une cible de silicium bombardée par des ions Ar^+ de 14 keV. Les pics au voisinage de 86 eV correspondent aux électrons Auger caractéristiques de la cible (Si) et la structure voisine de 210 eV correspond aux électrons Auger caractéristiques du projectile (Ar).

INTRODUCTION

Lors du bombardement d'une cible solide par des ions primaires d'énergie suffisamment élevée, on peut observer dans le spectre des électrons secondaires des pics correspondant à la désexcitation par effet Auger des particules projectiles ou des atomes de la cible (fig. 1). Cette désexcitation se produit après une collision violente entre atomes à l'intérieur de la cible, au cours de laquelle un trou a pu être créé sur un niveau électronique interne. Ce phénomène a été plus particulièrement étudié dans un domaine d'énergie des ions primaires allant de 1 à 100 keV et pour les éléments légers (Li → Cu) [1 à 59]. Le but de la présente étude étant d'étudier la nature des collisions conduisant aux processus cinétiques d'émissions secondaires, nous ne nous sommes intéressés ni à l'émission d'électrons Auger sous bombardement de protons, où une excitation directe de type coulombien doit être considérée [35,38,41, 76,77], ni au domaine des très hautes énergies (> 100 keV) pour lesquelles des excitations électroniques très profondes sont à envisager [78]. Nous n'avons pas non plus étudié l'émission d'électrons par neutralisation Auger des particules incidentes (*émission potentielle*) [79] ou à partir d'états auto-ionisants faiblement excités qui conduisent à des électrons Auger d'énergie trop basse pour être facilement séparés du pic de basse énergie constitué par tous les électrons ralentis [80].

Le processus d'émission peut être décomposé en quatre étapes :

- la création dans le solide, par l'impact de l'ion incident, d'une cascade de collisions dont chaque collision individuelle peut éventuellement conduire à l'émission d'un électron Auger à la suite des trois autres étapes et dont la durée est très supérieure à la durée de ces trois étapes,
- l'excitation d'un niveau électronique interne au cours d'une collision violente,
- la désexcitation par effet Auger au cours de la migration de la particule excitée,
- la sortie de l'électron à l'extérieur de la cible.

Remarque liminaire :

Une approche classique du problème de la collision de deux particules reste justifiée tant que la longueur d'onde de de Broglie λ associée à la particule demeure très inférieure aux distances caractéristiques de la collision. Soit, pour une particule de masse m et d'énergie E :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (\text{unités SI})$$

(pour l'argon $\lambda \sim 0,05/\sqrt{E}$; λ en Å, E en eV).

A basse énergie, les distances d'approche des particules sont grandes et le critère de validité de l'approximation classique impose que λ soit très inférieure à la dimension caractéristique a du système des deux particules :

$$a = a_0 \left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^{-1/2}$$

où : $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ représente le rayon de Bohr

et Z_1, Z_2 les numéros atomiques des partenaires de la collision.

Dans le cas d'une collision entre deux atomes d'argon, $a \sim 0,143 \text{ \AA}$ et le critère de validité $\lambda \ll a$ s'écrit donc : $E \gg 0,1 \text{ eV}$.

A plus haute énergie, la "taille" apparente de la particule devient inférieure à a et le critère de validité s'exprime alors par $\lambda \ll r_m$, où r_m , distance minimale d'approche des particules au cours de la collision, est minimale lors d'une collision de plein fouet. Si l'on prend comme potentiel d'interaction un potentiel de Bohr, r_m est alors solution de l'équation :

$$r_m = \frac{Z_1 Z_2}{4\pi\epsilon_0 E} \frac{M_1 + M_2}{M_2} \exp(-r_m/a)$$

où e est la charge de l'électron, E l'énergie de la particule incidente dans le système du laboratoire et M_1, M_2 représentent respectivement les masses atomiques de la particule incidente et de la particule cible.

Dans le cas d'une collision entre deux atomes d'argon, λ est équivalente à $r_m/100$ pour une énergie initiale de 3 MeV.

Dans le domaine d'énergie qui nous intéresse (quelques keV), l'approximation classique reste donc toujours parfaitement justifiée.

I. COLLISIONS DANS LES SOLIDES

Lorsqu'une particule rapide pénètre dans un solide, elle est déviée de façon élastique (sans excitation électronique) ou inélastique par les atomes du solide, tout en leur communiquant une part plus ou moins importante de son énergie initiale [81 à 84]. Si l'énergie transférée à un atome est supérieure à l'énergie de déplacement des atomes du solide (~ 20 eV), ceux-ci peuvent être déplacés de leur site initial et entrer en collision avec d'autres atomes du solide. L'ensemble des *collisions primaires*, entre la particule incidente et les atomes du solide, et des *collisions secondaires*, entre les particules déplacées et les atomes du solide, est désigné sous le nom de *cascade de collisions*. Si le projectile n'est pas réfléchi sur les premières couches atomiques, il s'immobilise finalement et demeure implanté dans la cible. Au cours de la cascade de collisions, des particules de la surface, ou très proches de la surface, peuvent recevoir une impulsion, dirigée vers l'extérieur de la cible, suffisamment forte pour qu'elles soient arrachées du solide : c'est le phénomène de *pulvérisation cathodique* [81 à 86]. Seules les particules éjectées qui ont reçu une impulsion initiale importante peuvent provenir de couches atomiques qui ne soient pas très proches de la surface. Après un temps de bombardement tel qu'une couche de l'ordre de la profondeur moyenne de pénétration des projectiles ait été pulvérisée, un équilibre est atteint au voisinage de la surface entre les lacunes, les atomes déplacés et les projectiles implantés. La densité des défauts n'est plus alors, en moyenne, qu'une fonction de la distance à la surface et sa distribution se propage à l'intérieur du solide à la même vitesse que la surface sous l'effet de l'érosion.

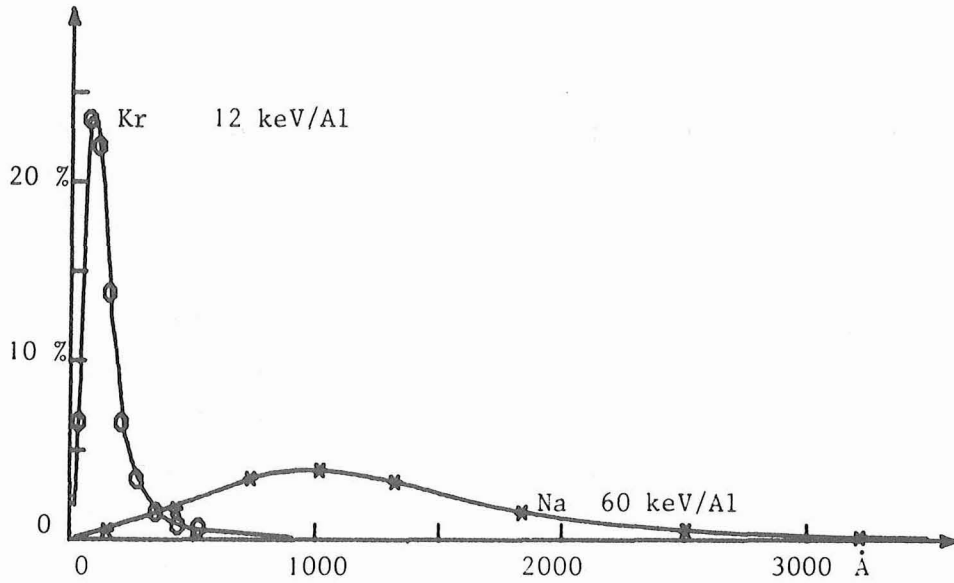


Figure 2 : Pourcentage d'ions implantés en fonction de la distance à la surface dans une cible d'aluminium bombardée par du Krypton 85 |87| à 12 keV ou du Sodium 24 |88| à 60 keV d'après Carter et al. |fig. 5.30 et 5.73 b de la réf. 82|.

1. Implantation des projectiles

Les projectiles, ralentis par les collisions successives avec les atomes de la cible, s'immobilisent à une distance moyenne de la surface qui dépend de l'interaction entre le projectile et les atomes de la cible et varie linéairement avec l'énergie initiale tant que l'on peut négliger les phénomènes de canalisation [82]. En effet, si les projectiles pénètrent dans un cristal selon une direction de grande transparence, ils peuvent être guidés par les rangées atomiques et, étant très peu ralentis, être canalisés jusqu'à de très grandes profondeurs.

Les distributions d'atomes implantés ont été mesurées expérimentalement et calculées soit au moyen de modèles supposant un matériau continu et un pouvoir de ralentissement linéaire du projectile dE/dx dépendant de l'énergie et du potentiel d'interaction, soit numériquement en supposant une suite de collisions individuelles entre le projectile et les atomes de la cible. Les distributions obtenues présentent un maximum situé à l'intérieur du solide (fig. 2). La profondeur moyenne d'implantation est de 100 \AA pour des ions argon de 10 keV pénétrant dans une cible d'aluminium polycristallin [82]. Cependant, ces mesures expérimentales correspondent à une valeur moyenne, car elles ont été obtenues en utilisant des traceurs radio-actifs et en otant entre chaque mesure une épaisseur de cible d'au moins cinquante angströms. Il peut donc arriver que la concentration des projectiles au voisinage immédiat de la surface soit très différente ; en particulier, dans le cas du bombardement par des gaz rares, la concentration de projectiles à la surface est diminuée par l'évaporation tandis que l'on peut s'attendre à une densité de surface beaucoup plus importante lorsque les projectiles peuvent former soit des liaisons fortes avec les atomes de surface soit une phase condensée stable [32,55,89]. De plus, si le *rendement de pulvérisation* S (nombre d'atomes de la cible éjecté par projectile incident) est important, la distribution des projectiles en régime dynamique est modifiée au voisinage de la surface par rapport à la distribution statique correspondant aux mesures de la figure 2 [90,91]. La concentration réelle de surface pourra alors seulement être estimée par des mesures de rétrodiffusion d'ions lents ou de spectroscopie Auger sous bombardement d'ions comme nous le montrons au chapitre III.

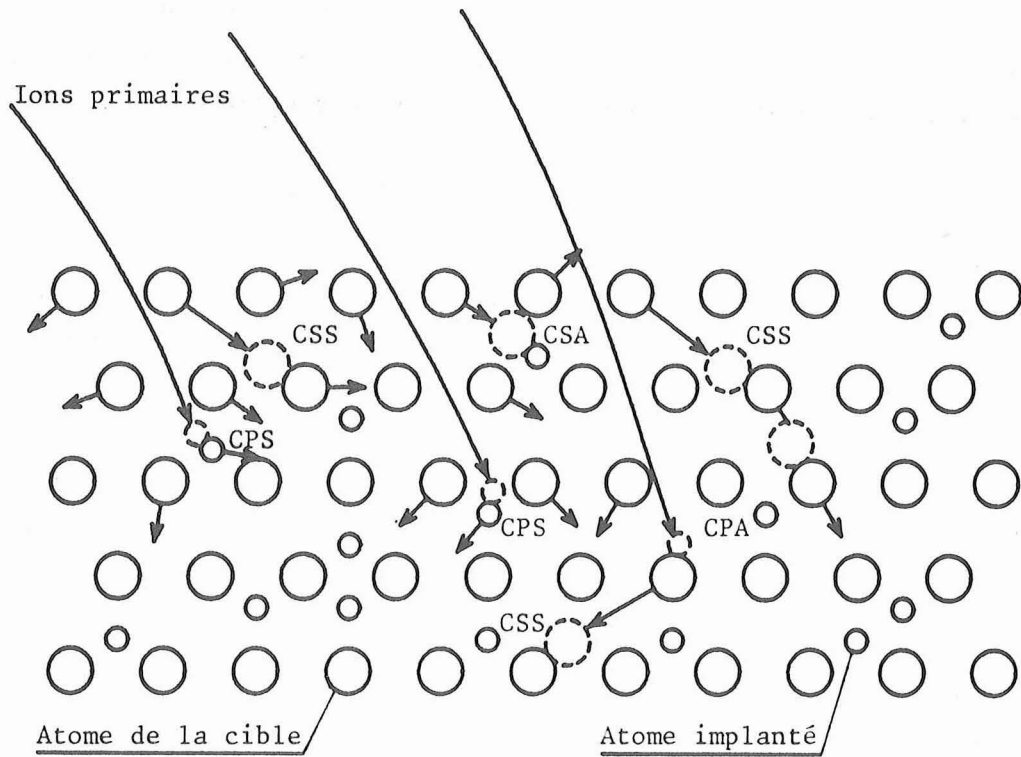


Figure 3 : Divers types de collisions à l'intérieur d'un solide :

- CPA : collision primaire asymétrique
- CPS : collision primaire symétrique
- CSA : collision secondaire asymétrique
- CSS : collision secondaire symétrique

Dans un solide (fig. 3), il faudra donc envisager deux sortes de collisions primaires :

- les *collisions primaires asymétriques* (CPA) entre le projectile et l'un des atomes de la cible,
- les *collisions primaires symétriques* (CPS) entre le projectile et un projectile précédemment implanté,

et deux sortes de collisions secondaires :

- les *collisions secondaires symétriques* (CSS) entre deux atomes identiques de la cible dont l'un a été mis en mouvement lors d'une collision antérieure, ou exceptionnellement entre deux projectiles implantés,
- les *collisions secondaires asymétriques* (CSA) entre deux atomes différents de la cible, y compris les projectiles implantés.

Pour chacun de ces types de collisions, les énergies et les potentiels d'interaction sont différents et devront donc être comparés les uns aux autres.

2. Transfert d'énergie aux atomes de la cible

Lorsque l'on s'intéresse à la répartition des particules implantées, à l'émission des rayons X dont la profondeur d'échappement est grande ou à l'émission de particules faiblement excitées [92], il est nécessaire d'étudier l'ensemble de la cascade de collisions. Dans notre cas, seules peuvent contribuer à l'émission d'électrons Auger les collisions violentes (≥ 1 keV) dont les effets se font sentir au voisinage immédiat de la surface, c'est-à-dire à une distance inférieure à une dizaine d'angströms de celle-ci. Il suffit donc d'étudier les premières collisions et de déterminer l'énergie transférée aux atomes de la cible au cours de la première ou des premières collisions pour obtenir une description semi-quantitative.

Soit une particule incidente de numéro atomique Z_1 , de masse M_1 et d'énergie initiale E dans le système du laboratoire, et une particule cible de numéro atomique Z_2 , de masse M_2 au repos. L'interaction entre ces particules peut être décrite par un potentiel $V(r)$ où r est la distance entre les particules. La conservation de l'énergie dans le système du centre de masse s'écrit :

$$E_c = V(r) + \frac{1}{2} m \dot{r}^2 + \frac{1}{2} \frac{J^2}{mr^2}$$

où $E_c = E \frac{M_2}{M_1+M_2}$ représente l'énergie de collision (énergie de la particule dans le centre de masse), J le moment cinétique et m la masse réduite. La distance de plus proche approche r_0 au cours d'une collision, définie par le paramètre d'impact x , correspond à $\dot{r} = 0$, soit :

$$E_c = V(r_0) + \frac{1}{2} \frac{J^2}{mr_0^2}$$

La conservation du moment cinétique J permet le calcul de J pour r infini :

$$J = mr^2 \dot{\theta} = x(2m E_c)^{1/2}$$

d'où la relation (1) permettant le calcul de r_0 :

$$E \frac{M_2}{M_1+M_2} \left(1 - \frac{x^2}{r_0^2} \right) = V(r_0) \quad (1)$$

L'angle de déviation θ de la particule incidente dans le système du centre de masse après la collision (fig. 4) est :

$$\theta = \pi - 2x \int_{r_0}^{\infty} \left(r^2 - x^2 - r^2 \frac{V(r)}{E_c} \right)^{-1/2} \frac{dr}{r} \quad (2)$$

et l'énergie transférée T est :

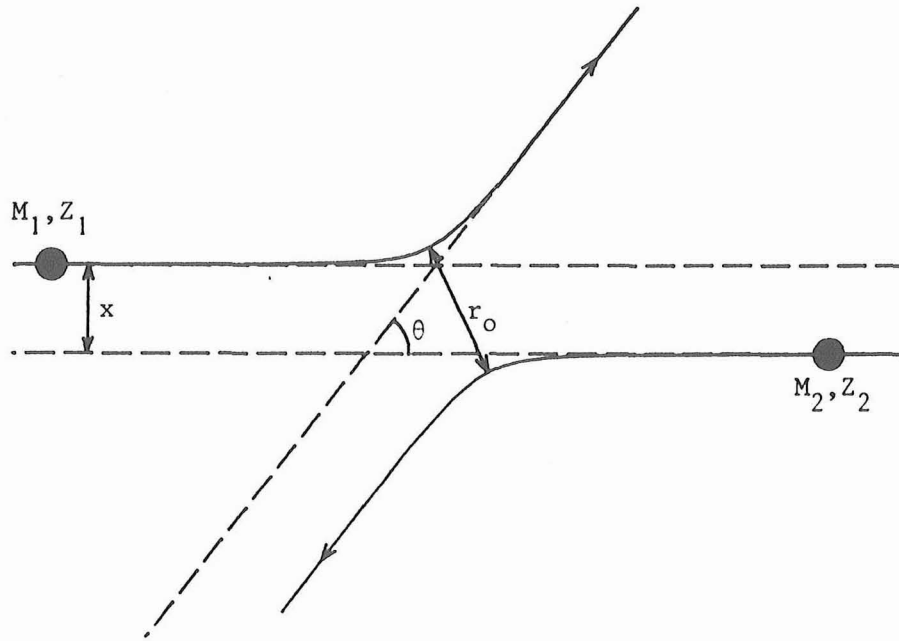


Figure 4 : Collision entre deux particules ($M_1, Z_1 ; M_2, Z_2$) dans le système du centre de masse.

$$T = \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2} E \sin^2 (\theta/2) = T_m \sin^2 (\theta/2) \quad (3)$$

avec $T_m = \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2} E = tE$ (pour $M_1 = M_2, t = 1$).

Dans le cas d'un potentiel purement répulsif, la section efficace totale σ pour un transfert d'énergie supérieur à une valeur donnée T , correspondant à un paramètre d'impact inférieur ou égal à x est :

$$\sigma = \pi x^2 \quad (4)$$

et la section efficace différentielle $(\frac{d\sigma}{dT})$ correspondant à un transfert d'énergie compris entre T et $T + dT$ est donc :

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{d}{dT} (\pi x^2) \quad (5)$$

La connaissance de σ permet de déterminer le nombre et l'efficacité des collisions secondaires, et d'en suivre l'évolution en fonction de l'énergie de la particule incidente.

La résolution de l'équation (2) n'est possible analytiquement que pour certains potentiels (potentiels de Coulomb, sphères dures ...), mais peut être réalisée numériquement dans les autres cas.

Si l'on décrit l'interaction au moyen d'un potentiel de Bohr :

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \exp(-r/a), \quad (6)$$

l'intégration analytique n'est possible que si la distance de plus proche approche r_0 est très inférieure à la distance d'écran a , c'est-à-dire lorsque le potentiel de Bohr se confond avec le potentiel de Coulomb. Si l'on note b la distance de plus proche approche dans un choc de plein fouet pour un potentiel de Coulomb :

$$b = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 E_c} = \frac{Z_1 Z_2 e^2 (M_1 + M_2)}{4\pi\epsilon_0 E M_2} = \frac{b_0}{E}, \quad (7)$$

la distance de plus proche approche r_0 (pour un potentiel de Bohr) est solution de l'équation :

$$1 - \frac{x^2}{r_0^2} = \frac{b}{r_0} \exp(-r_0/a) \quad (8)$$

et la limite de validité de l'intégration analytique impose que le minimum r_m de la distance de plus proche approche, valeur réalisée dans le cas d'un choc de plein fouet ($x = 0$), soit très inférieur à a , soit :

$$\frac{b}{a} \ll 1 \quad \text{ou} \quad E \gg \frac{b_0}{a}$$

ce qui correspond donc à la limite "haute énergie".

Cette limite peut s'exprimer en fonction de l'énergie E_R de la 1ère orbite de Bohr ($E_R = 13.6$ eV) :

$$\frac{b_0}{a} = 2 Z_1 Z_2 \left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{M_1}{M_2} \right) E_R \quad (9)$$

soit $E \gg 27,2 Z_1 Z_2 \left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{M_1}{M_2} \right)$ (E en eV).

Collision	Ar-Ar	Ar-Al	Ar-Li	Ne-Ne	Ne-Li	Li-Li
b_0/a (keV)	65,3	55,6	29,8	16,6	8,2	1
t	1	0,96	0,51	1	0,77	1
$\frac{T a}{t b_0}$ (pour T = 1 keV)	0,0153	0,0187	0,0676	0,06	0,158	1
σ maximal pour $E \frac{t}{T} =$	6,16	5,85	4,5	4,1	3,4	2,4
ou E_{\max} (keV)	6,16	6,1	8,8	4,1	4,4	2,4

Tableau I : Valeur des paramètres b_0/a , t et de E_{\max} , énergie correspondant au maximum de la section efficace pour un transfert d'énergie supérieur à T = 1 keV, lors de diverses collisions. Dans le cas du potentiel de Coulomb $E_{\max} \frac{t}{T} = 2$.

Cette condition (9) n'est jamais atteinte dans notre domaine d'étude (tableau I) et la résolution analytique du système pour $b/a \ll 1$ n'est intéressante qu'à titre de valeur limite. Dans ce cas, la solution de l'équation (2) est :

$$\theta = 2 \text{ Arc sin } \left(b / \left(b^2 + 4x^2 \right)^{1/2} \right) \quad (10)$$

soit :

$$\sin \frac{\theta}{2} = \frac{b}{(b^2 + 4x^2)^{1/2}} \quad (11)$$

et :

$$T = tE \frac{b^2}{b^2 + 4x^2}$$

La section efficace totale σ est donc :

$$\sigma = \pi x^2 = \frac{\pi b_o^2}{4} \left(\frac{t}{T}\right)^2 \left(\frac{T}{tE} - \left(\frac{T}{tE}\right)^2\right) \quad (12)$$

et la section efficace différentielle :

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{\pi b_o^2}{4} \frac{t}{T^2 E} \quad (13)$$

Dans l'approximation des hautes énergies et des petits angles de déviation, le paramètre d'impact x est grand ($b \ll 2x$) et l'on obtient d'après (11) :

$$\theta = \frac{b}{x} = \frac{b_o}{Ex}$$

On définit alors un *angle réduit* τ indépendant de l'énergie :

$$\tau = E\theta \approx \frac{b_o}{x} \quad (14)$$

On voit que le nombre total de particules secondaires d'énergie supérieures à T , créées par la collision particule incidente-particules de la cible est une fonction croissante de l'énergie initiale jusqu'à $E = 2 \frac{T}{t}$ puis décroissante à plus haute énergie (fig. 5). Si l'on s'intéresse au nombre de collisions tertiaires (quaternaires ou ...) d'énergie supérieure à T , il présente le même comportement croissant jusqu'à

$E = k \frac{T}{t}$ ($k > 1$ croissant pour les collisions tertiaires, quaternaires ...) et décroissant ensuite.

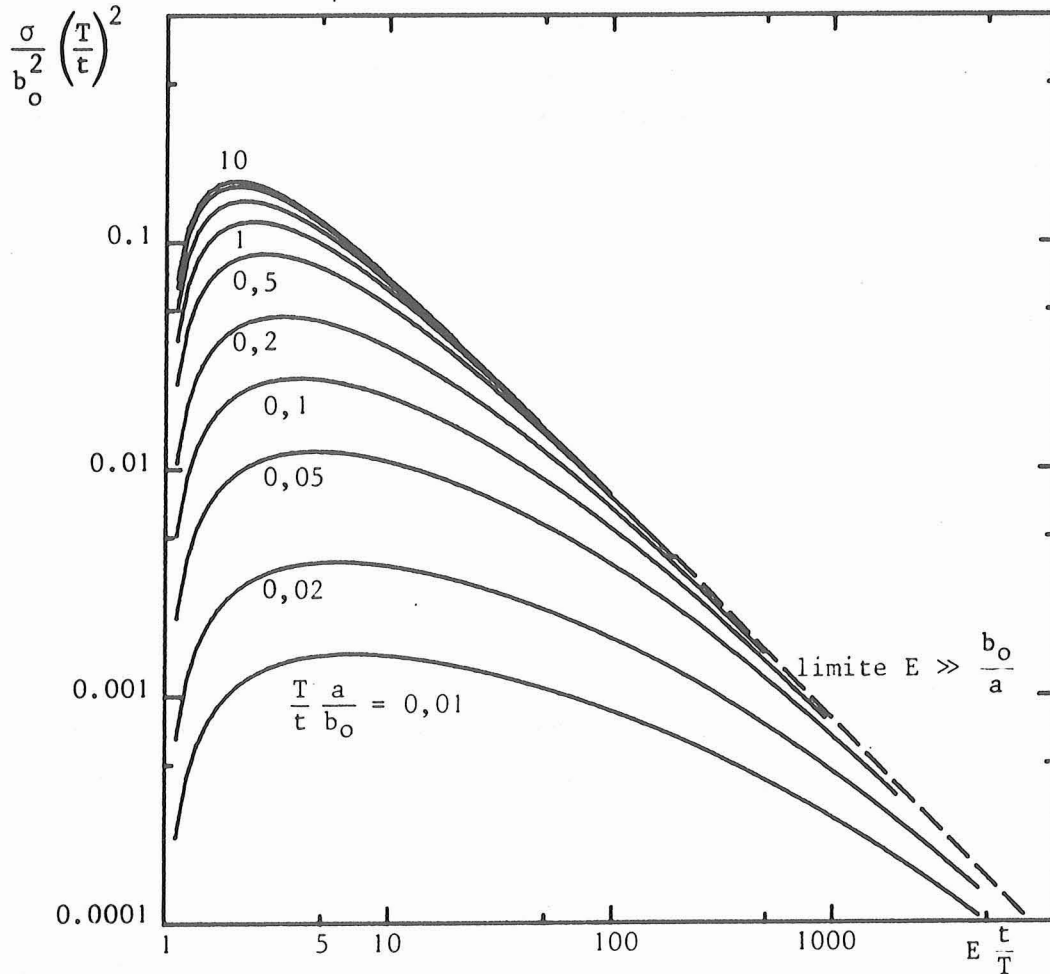


Figure 5 : Variation de la section efficace σ de transfert d'énergie supérieure à T en fonction de l'énergie de bombardement E , pour diverses valeurs du rapport $\frac{T}{t} \frac{a}{b_o}$ (0,01 ; 0,02 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 5 ; 10)
 ----- limite $E \gg b_o/a$ (potentiel de Coulomb)

Lorsque la condition $b/a \ll 1$ n'est pas réalisée, le calcul de l'angle de déviation au moyen de l'équation (2) peut être réalisé nu-

mériquement sans grande difficulté. Cependant, la fonction diverge au voisinage de r_0 (divergence proche de $(r - r_0)^{1/2}$, donc intégrable) et le calcul des petits angles de déviation nécessite une bonne précision de calcul puisqu'ils correspondent à une différence de deux termes presque égaux. Ces problèmes avaient été résolus par Everhart *et al.* [93] en combinant une méthode numérique et une méthode graphique. En fait, une méthode purement numérique est tout à fait utilisable actuellement et nous avons pu vérifier qu'elle donne des résultats en parfait accord avec Everhart.

En effectuant le changement de variable classique : $z = a/r$, l'équation (2) peut se mettre sous la forme :

$$\theta = \pi - 2 \frac{x}{a} \int_0^{z_0} y^{-1/2} dz \quad (15)$$

$$\text{avec } y = 1 - (x/a)^2 z^2 - (b/a) z \exp(-1/z) \quad (16)$$

Les transformations suivantes effectuées par Everhart ne sont pas nécessaires si l'on choisit un pas d'intégration variable, d'autant plus petit que l'on s'approche de la valeur $z = z_0$ pour laquelle la fonction diverge.

Le nombre total des particules secondaires d'énergie supérieure à T , créées par la collision particule incidente-particules de la cible, présente la même variation avec l'énergie que dans le cas limite $b/a \rightarrow 0$, mais la position du maximum n'est plus une fonction linéaire de T et l'intensité du maximum n'est plus une fonction en $1/T^2$, sauf pour les grandes valeurs de T pour lesquelles b/a est toujours $\ll 1$ (fig. 5).

On peut remarquer dans le tableau I, que les valeurs E_{\max} de l'énergie initiale correspondant au maximum de section efficace pour un transfert d'énergie $T = 1$ keV à une particule cible sont de l'ordre de 6 keV pour l'argon et de 4 keV pour le néon. La section efficace décroît en-

suite lentement dans le domaine des énergies accessibles dans nos conditions expérimentales ($\lesssim 16$ keV). En fait, le paramètre intéressant par la suite n'est pas le nombre de particules déplacées d'énergie supérieure à T, mais le nombre total N_2 de particules excitées lors des collisions secondaires ; N_2 est proportionnel au produit du nombre de particules secondaires d'énergie T par la section efficace d'excitation d'une particule de la cible lors d'une collision à cette énergie. Il faut donc calculer la section efficace σ_2 correspondant à N_2 avant de pouvoir tirer d'autres conclusions quant à l'influence de l'énergie initiale sur l'efficacité de l'excitation des particules de la cible au cours des collisions secondaires (voir § II.4 de ce chapitre).

II. EXCITATION D'UN NIVEAU ELECTRONIQUE INTERNE

Etant donné la vitesse importante de déplacement des particules dans le solide et les fortes interactions nécessaires pour obtenir une excitation électronique interne, toutes les collisions peuvent être traitées comme une suite de collisions binaires, indépendantes les unes des autres, entre la particule rapide et les atomes de la cible. Chaque collision peut donc être étudiée, du moins en ce qui concerne les excitations profondes, sans tenir compte de la présence des autres atomes de la cible et de leur effet sur l'environnement électronique externe. De plus, la durée de la collision elle-même est suffisamment brève devant de temps de réarrangement des électrons ($\sim 10^{-14}$ s) pour que l'on puisse traiter séparément les processus d'excitation durant la collision et de désexcitation ultérieure. Le problème des collisions binaires a été étudié abondamment [66,67,69,70,73] et seuls les principaux résultats en seront rappelés ci-après.

1. Approximations adiabatique et diabatique [94]

La solution générale d'un système de noyaux et d'électrons en mouvement nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger dans laquelle l'hamiltonien tient compte de l'énergie cinétique des noyaux et des électrons, et de toutes leurs interactions.

En fait, le mouvement des électrons étant beaucoup plus rapide que celui des noyaux à énergie égale, on peut, en première approximation, négliger les mouvements des noyaux et traiter le problème comme une suite de situations dans lesquelles les noyaux sont fixes (approximation de Born-Oppenheimer) ; la distance internucléaire r n'est plus alors considérée comme une variable, mais comme un paramètre, et l'on peut admettre que le système d'électrons s'adapte instantanément à toute variation de la position des noyaux. Il reste ensuite à déterminer le mouvement des noyaux.

D'autre part, on suppose que l'on peut traiter les électrons indépendamment de leurs interactions individuelles les uns avec les autres, soit en négligeant ces interactions, soit en prenant seulement en compte leur effet moyen (approximation Hartree-Fock Self Consistante) ; on peut alors utiliser un modèle à un électron et définir des *orbitales moléculaires* dont l'évolution avec la distance r des noyaux rend compte de l'évolution du système [66] ; connaissant l'évolution de toutes les orbitales moléculaires, on peut tracer un *diagramme de corrélation* qui représente l'évolution de chaque orbitale moléculaire de la quasi-molécule, formée par les atomes en collision, en fonction de la distance r qui sépare les noyaux. Ces orbitales correspondent d'une part aux niveaux atomiques des deux partenaires de la collision lorsque r est infini et d'autre part aux niveaux atomiques de l'atome uni, atome dont le numéro atomique est la somme des numéros atomiques des partenaires de la collision, lorsque r est nul. On peut aussi représenter le système par un diagramme de corrélation en énergie dans lequel on suit l'évolution de l'énergie globale du système en fonction de r et pour les divers états d'excitation.

Dans l'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer), où le système est représenté comme une suite d'états dans lesquels les noyaux sont fixés, la fonction d'onde électronique est indépendante du temps et l'on ne peut observer aucune collision inélastique, c'est-à-dire avec excitation électronique. Si la distance r est la même, deux états adiabatiques distincts ne peuvent avoir les mêmes symétries et la même énergie, d'où

la règle de non-croisement des courbes d'énergie des états adiabatiques de même symétrie (fig. 6). L'existence de collisions inélastiques prouve que l'approximation adiabatique n'est pas valable pour toutes les distances internucléaires r et qu'il existe donc un terme de couplage non-adiabatique entre les états électroniques et les mouvements des noyaux, terme qui, s'il n'est pas nul, devient suffisamment important (voire prépondérant) pour induire des transitions électroniques lorsque la différence d'énergie ΔE entre deux états devient très petite pour une distance r donnée ou que la fonction d'onde électronique dépend fortement de \vec{r} . Cette situation se rencontre en particulier au voisinage des croisements évités (ou anti-croisements) des orbitales moléculaires où la fonction d'onde présente une forte variation avec la distance internucléaire r (en particulier changement du nombre de noeuds de la partie radiale de la fonction d'onde). La représentation adiabatique n'est donc pas adaptée pour traiter les collisions inélastiques.

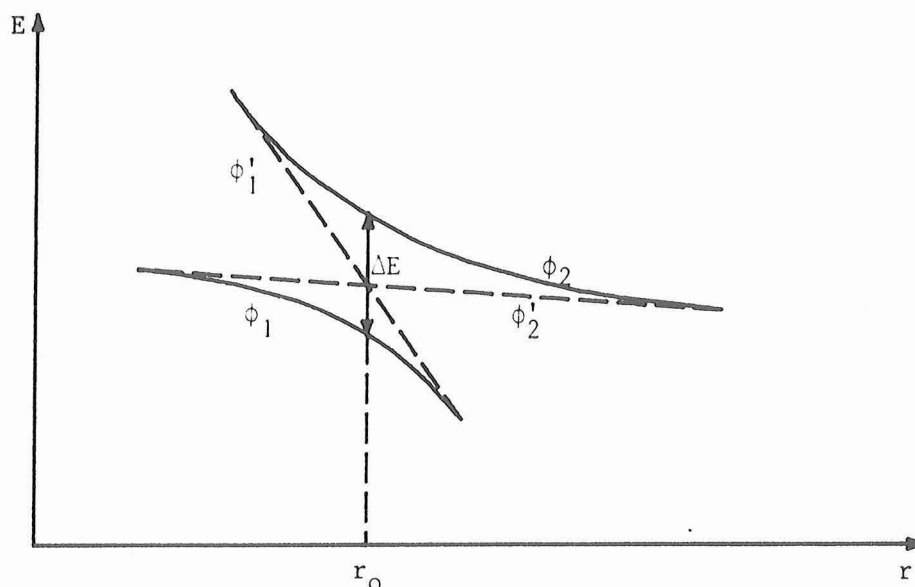


Figure 6 : Représentation des orbitales moléculaires

ϕ_1, ϕ_2 états adiabatiques

ϕ'_1, ϕ'_2 états diabatiques

Il existe un pseudo-croisement (ou croisement évité) en r_0 dans la représentation adiabatique.

Il a alors paru plus satisfaisant d'utiliser, pour décrire le système, une base d'états diabatiques [60,62,66] dont les états propres sont pratiquement indépendants de la distance internucléaire r . En dehors des zones d'interaction, les représentations diabatiques et adiabatiques sont équivalentes, mais elles diffèrent notablement dans ces zones : aux croisements évités de la représentation adiabatique correspondent des croisements des orbitales moléculaires diabatiques (fig. 6). Une solution pour bâtir une base diabatique dont les états propres dépendent peu de r , consiste en particulier à éviter le changement du nombre de noeuds n_r de la partie radiale de la fonction d'onde dans la zone d'interaction en imposant n_r sur une orbitale moléculaire donnée [66]. En fait, les deux représentations sont équivalentes même dans la zone d'interaction, mais les potentiels n'ont plus de signification physique.

Les transitions électroniques étant liées à la variation des états propres du système avec la distance internucléaire \vec{r} (opérateur $\vec{\nabla}_r$), on peut envisager deux types de couplage :

- le *couplage radial* dont l'opérateur est proportionnel à $v_r \frac{\partial}{\partial r}$ (v_r : vitesse radiale relative des noyaux) et dont l'effet ne diffère de zéro qu'entre deux états de même symétrie ;

- le *couplage rotationnel* dont l'opérateur est proportionnel à $\frac{v_0 x}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta}$ (v_0 : vitesse relative des noyaux avant collision ; x : paramètre d'impact) et qui est donc surtout efficace à faible distance internucléaire. Ce couplage ne peut conduire à une transition qu'entre deux états dont les projections du moment cinétique J_z diffèrent d'une unité.

2. Diagramme de corrélation diabatique

Pour déterminer les possibilités de transitions électroniques entre états d'un système, il faut donc calculer le diagramme de corrélation diabatique de la collision et tracer l'évolution des orbitales moléculaires de la quasi-molécule formée par les deux partenaires de la collision en fonction de la distance internucléaire. Etant donné le grand nombre des électrons mis en jeu, ce calcul ne peut être effectué

qu'à l'ordinateur et n'a été résolu correctement que pour certains cas à cause des temps de calcul nécessaires. Un diagramme de corrélation approché peut être tracé de manière raisonnable si le cas étudié est voisin d'un cas calculé (fig. 7). A partir de ce diagramme, on peut déterminer quelles seront les transitions électroniques possibles et dans quel domaine de distance internucléaire, donc à quelle énergie de collision, elles seront efficaces. Dans de nombreux cas, il n'est pas possible de calculer le diagramme de corrélation en fonction de la distance internucléaire et l'on doit se contenter d'un diagramme de corrélation schématique dans lequel l'échelle des distances internucléaires n'est pas connue, les niveaux des atomes séparés et de l'atome uni étant reliés par des droites en conservant le nombre de noeuds de la partie radiale de la fonction d'onde ($n_r = n - (l+1)$) [66].

En pratique, on porte d'un côté les niveaux des orbitales moléculaires de l'atome uni et de l'autre ceux des orbitales moléculaires des atomes séparés, puis l'on relie les niveaux en commençant par les niveaux les plus profonds des atomes séparés et en remplissant les niveaux électroniques de l'atome uni en respectant le nombre de noeuds radiaux (1s, 2p, 3d, 4f, 5g ; 2s, 3p, 4d, 5f ; 3s, 4p, 5d ; ...) et en conservant la projection du moment cinétique orbital ($l = 0$; $l = \pm 1$; $l = \pm 2$; ...) entre l'atome de départ et l'atome uni. Les orbitales moléculaires sont repérées par le niveau auquel elles aboutissent dans l'atome uni et par la valeur absolue de la projection du moment cinétique orbital dans l'atome uni, repérée par les lettres grecques σ , π , δ correspondant respectivement à s, p, d. Eventuellement, si les atomes sont identiques, il faut tenir compte de la parité de la fonction d'onde dénotée g ou u ($g = \textit{gerade} = \text{pair}$, $u = \textit{ungerade} = \text{impair}$).

Du fait des règles de construction du diagramme de corrélation diabatique, un certain nombre d'orbitales moléculaires provenant des niveaux internes des atomes séparés sont promues vers des niveaux plus externes dans la limite de l'atome uni, en coupant un certain nombre d'autres orbitales moléculaires (fig. 7). On observe en particulier une très forte

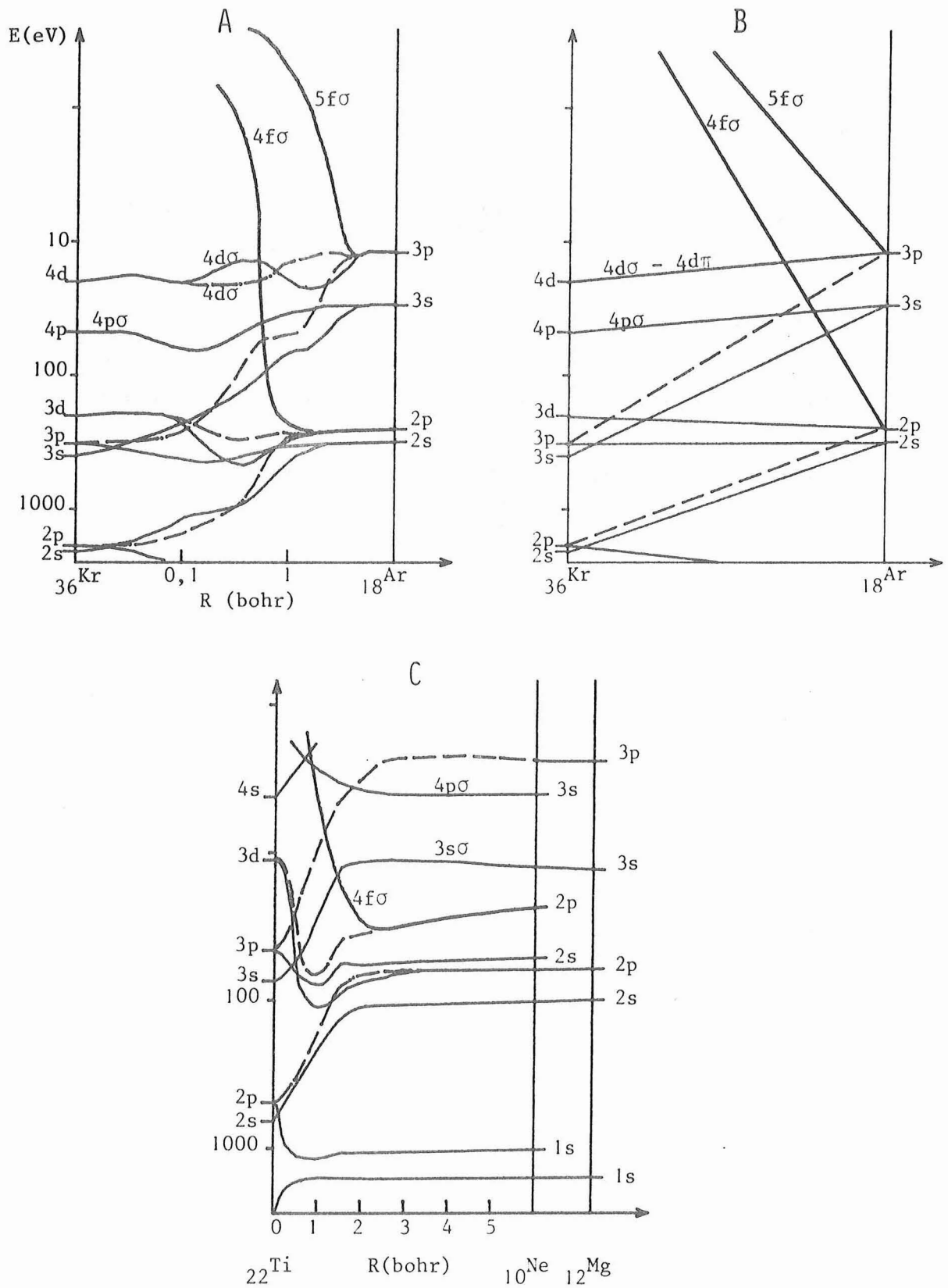


Figure 7 : Diagrammes de corrélation diabatiques (— orbitales σ ,
 --- orbitales π)

- a) Argon-argon calculé |97|
- b) Argon-argon schématique
- c) Néon-Magnésium |71|

promotion des orbitales $4f\sigma$, $5f\sigma$, ... issues respectivement des niveaux atomiques $2p$, $3p$... Cette forte promotion est encore plus visible sur les diagrammes de corrélation calculés, car elle se produit sur un intervalle de distances internucléaires extrêmement réduit. Cette promotion rapide est d'ailleurs confirmée par les résultats expérimentaux [95,96].

Dans un diagramme correspondant à une collision asymétrique, l'orbitale la plus promue provient de l'état le moins lié parmi les états équivalents (même nombre de noeuds de la fonction d'onde radiale), c'est-à-dire en général de l'atome de numéro atomique le plus bas si les atomes sont de numéros atomiques voisins. Par exemple dans la collision Ne-Mg (fig. 7c), dans le cas des orbitales issues des niveaux $2p$, l'orbitale $4f\sigma$, qui est fortement promue, est issue du niveau $2p$ du néon, l'élément de numéro atomique le plus bas. Cependant, si ce dernier est fortement excité, ses niveaux énergétiques peuvent être suffisamment modifiés pour que les niveaux correspondants des deux atomes aient des énergies très voisines et que l'interaction entre eux soit importante : il est alors difficile de prévoir à quel atome est reliée l'orbitale promue. C'est ce genre de situation qui pourrait expliquer l'importance anormalement élevée de la section efficace d'excitation de l'argon lors du bombardement de cibles de silicium [36,44,48] ou contenant du phosphore [44, voir chapitre III].

Au croisement des orbitales moléculaires, des transitions ne sont possibles, par couplage radial ou rotationnel, que si les deux orbitales ne sont ni totalement vides ni totalement pleines. De ce fait, les possibilités de transitions électroniques peuvent dépendre fortement de l'état d'excitation des atomes avant la collision. Ceci amènera une complication supplémentaire lors de l'utilisation des diagrammes de corrélation pour expliquer les transitions électroniques créés, dans un solide, au cours de collisions entre atomes dont l'état d'excitation électronique est mal connu.

Lors de l'interaction avec une orbitale σ , deux trous au plus peuvent être créés dans l'orbitale σ . Lors d'une collision asymétrique, les deux trous, conformément aux règles citées plus haut, sont produits sur l'atome de numéro atomique le plus bas. Par contre, lors d'une collision symétrique, les deux trous se répartissent sur les deux atomes et le nombre d'atomes pouvant acquérir deux trous internes est beaucoup plus faible qu'après une collision asymétrique [66].

3. Section efficace de collision

a) Calculs classiques (pour plus de détails voir annexe I)

Les mesures expérimentales de perte d'énergie de la particule primaire lors de collisions violentes de type argon-argon (ou argon-potassium, ...) ont montré que [95] (fig. 8) :

. La section efficace de collision Q_1 , sans excitation électronique profonde, est nulle si la distance internucléaire minimale r_m de la collision est très inférieure à une distance critique r_c et pratiquement constante pour $r_m \gg r_c$;

. La section efficace de collision inélastique Q_2 avec une excitation électronique profonde (un trou créé sur l'orbitale $4f\sigma$) est nulle pour r_m très différent de r_c et maximale pour $r_m \sim r_c$;

. La section efficace de collision inélastique Q_3 avec double excitation électronique (deux trous créés sur l'orbitale $4f\sigma$) est nulle pour $r_m \gg r_c$ et pratiquement constante pour $r_m \ll r_c$.

En supposant, comme Everhart *et al.* [98], que les deux trous qui peuvent être créés dans l'orbitale σ le sont par des processus indépendants et en notant p la probabilité de création d'un trou durant la collision, on peut écrire que :

- La probabilité P_2 de créer deux trous dans l'orbitale σ est :

$$P_2 = p^2$$

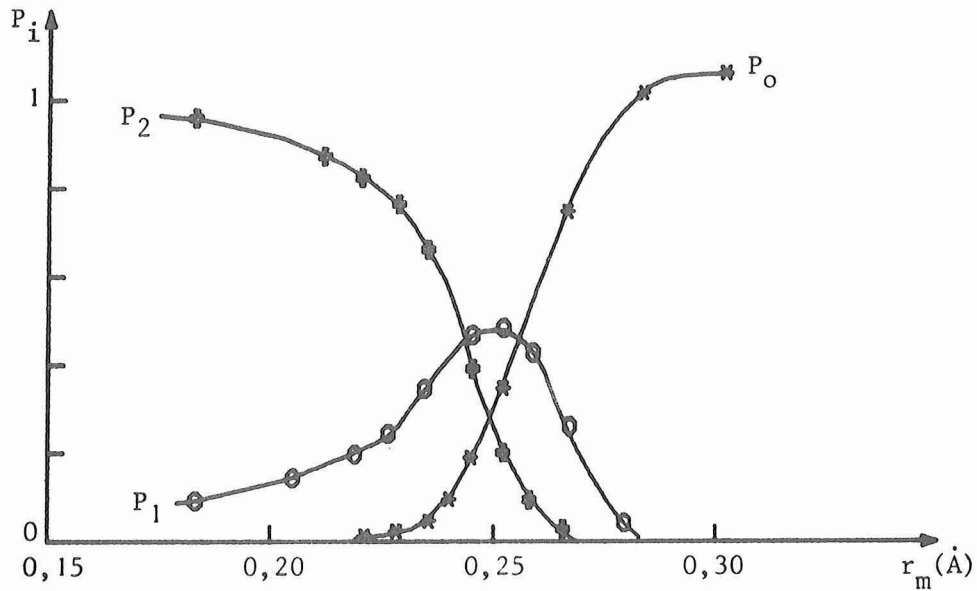


Figure 8 : Variation de la probabilité de collision P_i en fonction de la distance minimale d'approche r_m , lors d'une collision argon-argon de 50 keV. (P_0 : collision élastique ; P_1 : collision inélastique avec simple excitation ; P_2 : collision inélastique avec double excitation). [d'après réf. 95].

- La probabilité P_1 de ne créer qu'un seul trou dans l'orbitale σ est :

$$P_1 = 2p (1 - p)$$

- La probabilité P_0 de ne pas créer de trou est :

$$P_0 = (1 - p)^2$$

- Le nombre moyen n de trous créés est donc :

$$n = P_1 + 2P_2 = 2p.$$

Pour interpréter les résultats expérimentaux de pertes d'énergie, Cacak *et al.* [99] proposa d'utiliser une probabilité de création d'un trou p ne dépendant que du module de la distance interatomique r et indépen-

dante de l'orientation ou des vitesses relatives des atomes au point de croisement des orbitales moléculaires. Le dépouillement des résultats expérimentaux conduit à une loi de probabilité représentée sur la figure 9.

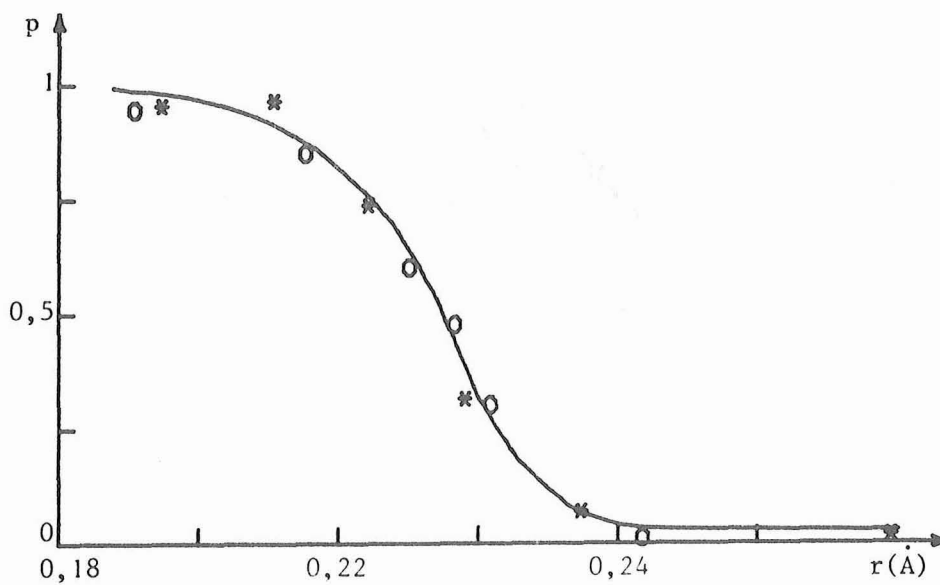


Figure 9 : Variation de la probabilité p pour créer un trou dans l'orbitale $4f\sigma$, lors d'une collision argon-argon en fonction de la distance minimale d'approche r , d'après Garcia *et al.* [67] (O Kessel *et al.* [100] ; * Thomson *et al.* [101]).

Pour simplifier les calculs, Cacak proposa en outre d'approcher la loi de probabilité p par une loi "échelon", c'est-à-dire :

$$\left. \begin{array}{l} p = 0 \\ p = P_c = \text{constante} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{pour } r > r_c \\ \text{pour } r < r_c \end{array}$$

En décrivant le potentiel d'interaction par un potentiel de Bohr, il est alors facile de calculer la section efficace σ d'excitation interne pour une énergie initiale E :

$$\sigma(E) = \int_0^{\infty} 2p \quad 2\pi x dx$$

où x est le paramètre d'impact et $2p$ le nombre moyen de trous créés.

Soit :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \sigma(E) = 0 & \text{pour } E < E_s \\ \sigma(E) = 2\pi P_c r_c^2 \left(1 - \frac{E_s}{E}\right) & \text{pour } E \geq E_s \end{array} \right. \quad (16)$$

où E_s est l'énergie de seuil correspondant à l'énergie initiale E minimale nécessaire pour atteindre la distance internucléaire r_c dans une collision de plein fouet ($x = 0$) ; si la probabilité de créer deux trous dans l'orbitale σ pour r voisin de 0 est $p = 1$, on a alors $P_c = 1$.

On peut améliorer le calcul de Cacak en n'imposant plus une variation aussi brutale de la probabilité p pour $r = r_c$, mais en utilisant une fonction de Fermi :

$$p = \frac{P_c}{1 + \exp\left(\frac{r-r_c}{d}\right)} \quad (17)$$

où d caractérise la largeur de la transition.

La section efficace $\sigma(E)$ n'est plus intégrable analytiquement, mais son intégration numérique ne pose pas de problème particulier. La modification par rapport au modèle de Cacak, n'est surtout sensible qu'au voisinage du seuil et a pour principal effet de supprimer la cassure de $\sigma(E)$ pour $E = E_s$ dans le modèle de Cacak en la remplaçant par une variation moins abrupte (fig. 10) et plus conforme aux résultats expérimentaux. Il faut cependant noter que les définitions mêmes de E_s ne sont pas exactement équivalentes et que le modèle de Cacak modifié conduit à des valeurs de E_s légèrement supérieures à celles obtenues dans le modèle original de Cacak (E_s correspond alors à l'énergie pour laquelle $p = P_c/2$).

Pour déterminer les paramètres P_c , r_c et d à partir des résultats expérimentaux, il faut recourir à des essais successifs à l'ordinateur en faisant varier ces divers paramètres. Si l'on dispose de données expérimentales suffisamment précises pour en déduire $\frac{d\sigma}{dE}$ (ou si on l'a mesuré directement), la détermination de l'énergie seuil E_s (ou de r_c) et de d est grandement facilitée par le tracé de $E^2 \frac{d\sigma}{dE}$ si $d \ll r_c$, ou le tracé de la dérivée de cette quantité si d est quelconque (voir annexe 1).

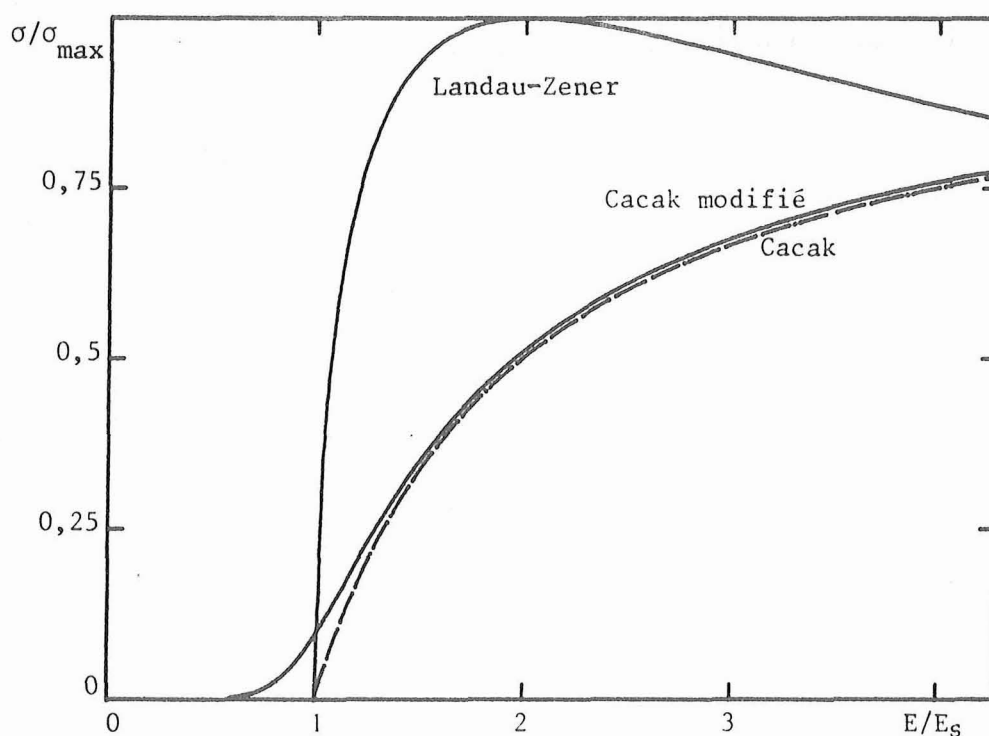


Figure 10 : Variation de la section efficace de collision (normalisée à sa valeur maximale), pour les modèles de Cacak (équ. 16), Cacak modifié (avec $d/r_c = 0.05$) et Landau-Zener (équ. 21).

b) Calculs semi-classiques (Landau-Zener) |94|

Landau |102| et Zener |103| ont étudié le problème de l'interaction des orbitales moléculaires dans la zone de couplage pour obtenir directement la probabilité de transition d'un électron d'un état 1 vers

un état 2 en supposant une trajectoire classique pour les noyaux. Zener, en résolvant les équations couplées, montra alors que la probabilité de transition p_{12} entre les états adiabatiques 1 et 2 est de la forme :

$$p_{12} = \exp(-v_0/v_R) \quad (18)$$

où v_R est la vitesse radiale au point de pseudo-croisement et v_0 dépend de la variation des orbitales moléculaires avec la distance internucléaire au point de pseudo-croisement.

Si le croisement est suffisamment localisé et la vitesse suffisamment grande pour que le système sorte de la zone d'interaction avant que les particules n'aient atteint le point où la distance est minimale, le système devra retraverser le point de pseudo-croisement lors de l'éloignement des particules. Pour que le système reste alors dans l'état 2, il faudra qu'il n'y ait pas de transition entre les états adiabatiques 1 et 2 (fig. 11).

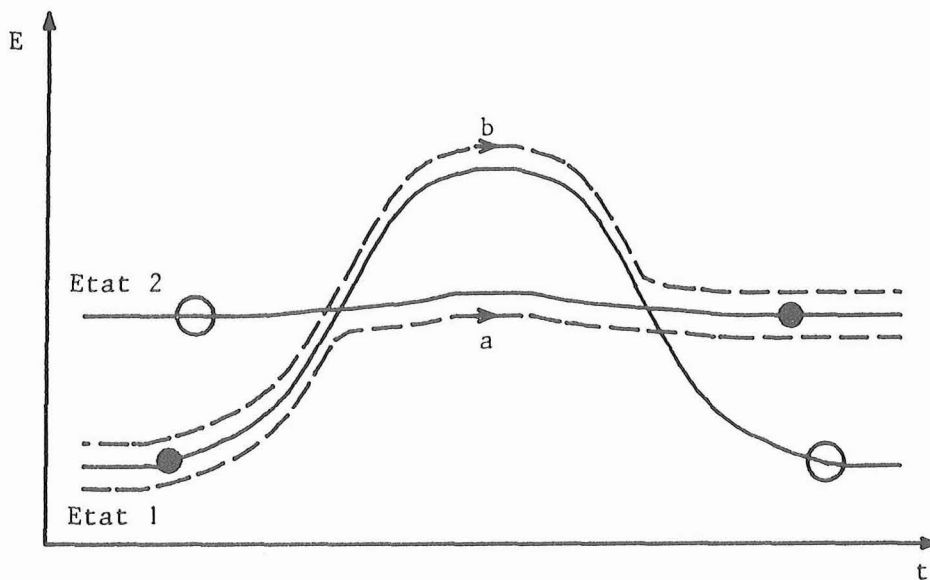


Figure 11 : Evolution en fonction du temps de deux états diabatiques 1 et 2 au cours d'une collision. Les deux chemins a et b conduisent au passage d'un électron de l'état 1 à l'état 2 et à la création d'un trou dans l'état 1.

La probabilité globale pour une transition de l'état 1 vers l'état 2 en suivant un chemin diabatique à l'aller et adiabatique au retour (chemin a) est donc :

$$P_{12} = \exp(-v_0/v_R) (1 - \exp(-v_0/v_R)) \quad (19)$$

Le même résultat final serait obtenu en suivant un chemin adiabatique à l'aller, puis diabatique au retour (chemin b). Du fait de l'interférence entre les deux chemins, la probabilité totale p présente des oscillations en fonction de la différence de phase ϕ , entre ces deux chemins :

$$p = 2 \exp(-v_0/v_R) (1 - \exp(-v_0/v_R)) \cos^2(\phi/2) \quad (20)$$

A partir de cette loi de probabilité, on peut obtenir la section efficace différentielle d'excitation interne pour une énergie et un paramètre d'impact donnés. Cette section efficace différentielle présente des oscillations en fonction du paramètre d'impact (oscillations de Stückelberg [104]). Si l'on intègre la section efficace différentielle pour tous les paramètres d'impact, la section efficace totale ne présente plus d'oscillations.

Un calcul classique [94] donne :

$$\sigma(E) = 4\pi r_c^2 A \sqrt{1 - \frac{E_S}{E}} \sqrt{\frac{E_S}{E}} \quad (21)$$

où A dépend de l'interaction en $r = r_c$.

Cette section efficace présente un seuil en $E = E_S$ et un maximum pour $E = 2 E_S$. Un calcul semi-quantique conduit à une variation moins brutale de la section efficace au voisinage du seuil et repousse le maximum vers les énergies plus élevées [94].

Une autre formulation de la section efficace a été donnée par Fortner *et al.* [103] ; en reprenant la même loi de probabilité (20) sans le terme oscillant en $\cos^2(\frac{\phi}{2})$, on obtient :

$$\sigma(E) = 4\pi\alpha r_c^2 \left(1 - \frac{E_s}{E}\right) \left\{ Q_3 \left[\left(\frac{E_0}{E-E_s}\right)^{1/2} \right] - Q_3 \left[2 \left(\frac{E_0}{E-E_s}\right)^{1/2} \right] \right\} \quad (22)$$

où $Q_3(x) = \int_1^\infty e^{-xt} t^{-3} dt$, $E_0 = \frac{1}{2} m v_0^2$ (m : masse réduite) et α

représente un facteur d'ajustement statistique. Soit en posant :

$$E' = \frac{E - E_s}{E_0}$$

$$\sigma(E') = 4\pi\alpha r_c^2 \left(\frac{E'}{E' + \frac{E_s}{E_0}} \right) \left\{ Q_3 \left(E'^{-1/2} \right) - Q_3 \left(2E'^{-1/2} \right) \right\} \quad (23)$$

pour $E \gg E_s$, $E' \approx \frac{E}{E_0}$ et σ devient indépendant de E_s . On peut alors tracer une courbe universelle et l'on dispose de deux paramètres ajustables E_0 et $(4\pi\alpha r_c^2)$ pour rendre compte des résultats expérimentaux.

Tous les calculs classiques, à l'exception de celui utilisant la formule de Cacak modifiée, conduisent à l'existence d'un seuil abrupt en dessous duquel aucune excitation électronique n'est possible et au dessus duquel la section efficace croît rapidement. La disparition de ce seuil lorsque l'on utilise la courbe universelle de Fortner [103] provient simplement du fait que l'hypothèse simplificatrice $E \gg E_s$ n'est plus valable au voisinage du seuil. La principale différence entre les calculs dérivés de celui de Cacak et ceux s'appuyant sur la formule de Landau-Zener est le comportement à haute énergie de la section efficace qui est toujours croissante dans le premier cas et présente un maximum dans le second cas.

Dans nos conditions expérimentales, les énergies de collision ne sont jamais extrêmement supérieures aux énergies de seuil, et beaucoup plus souvent voisines de celles-ci, et l'hypothèse de Landau-Zener supposant une vitesse importante dans la zone d'interaction n'est pas réalisée. Les seuls calculs théoriques utilisables sont alors ceux utilisant le calcul de Cacak modifié ; leur accord avec l'expérience justifie d'ailleurs pleinement leur emploi.

4. Efficacité des collisions secondaires

Pour une énergie des projectiles E donnée, on peut obtenir une estimation de l'efficacité des collisions secondaires en prenant en compte la répartition énergétique des particules déplacées à la suite des collisions primaires et la section efficace pour l'excitation interne au cours des collisions secondaires.

En utilisant la section efficace d'excitation de Cacak (équ. 15), on peut calculer la section efficace $\sigma_2(E)$ d'excitation des particules dans les collisions secondaires, à l'exclusion des collisions tertiaires, ..., lors du bombardement par des projectiles d'énergie initiale E, soit analytiquement en utilisant l'approximation des hautes énergies ($b/a \ll 1$ ou potentiel de Coulomb), soit numériquement pour b/a quelconque.

- Si $b/a \ll 1$, à partir de l'équation (13) on obtient :

$$\sigma_2(E) = \int_{E_1}^{tE} \frac{\pi b_o^2 t}{4ET^2} 2\pi P_c r_c^2 \left(1 - \frac{E_s}{T}\right) dT$$

où b_o et t sont relatifs à la collision primaire et P_c , r_c et E_s caractéristiques des collisions secondaires.

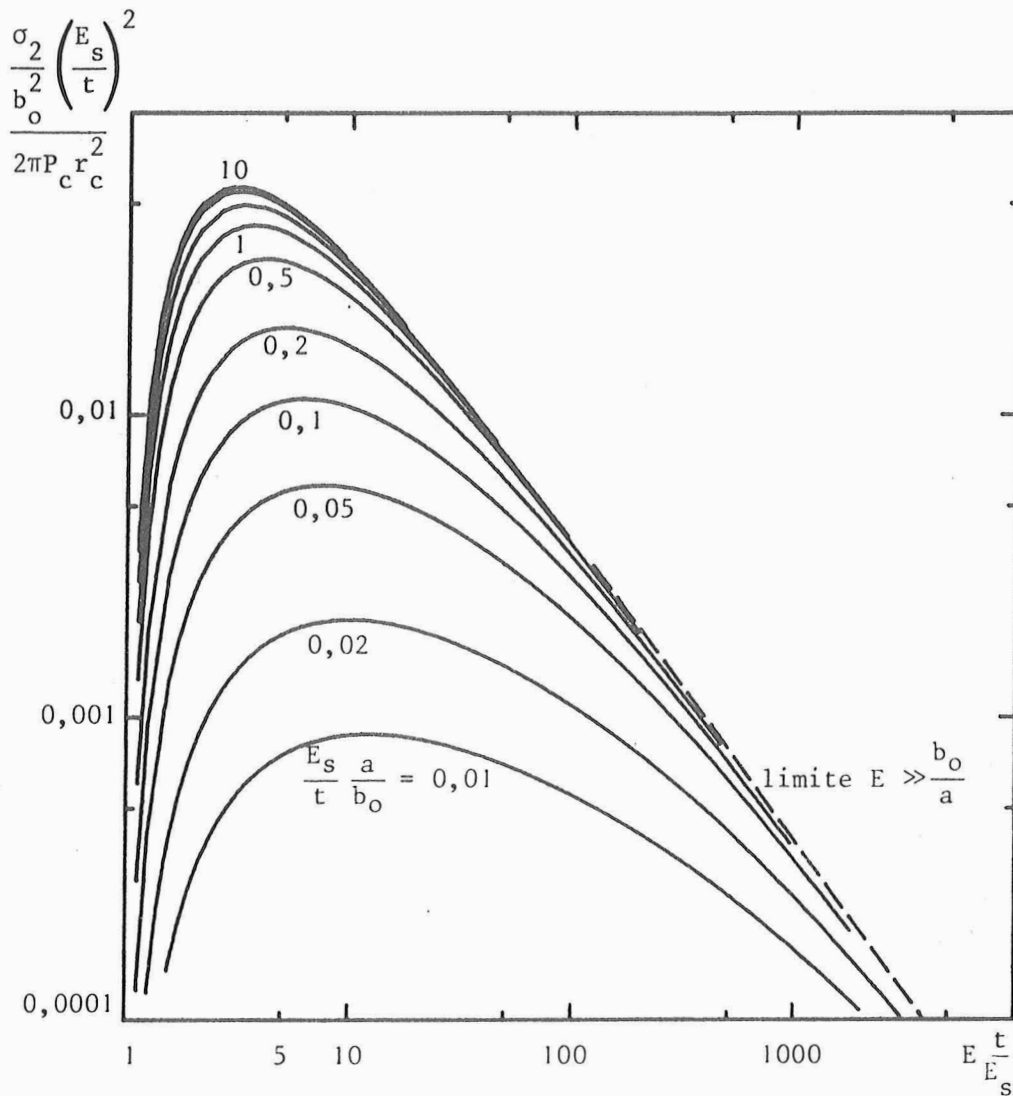


Figure 12 : Variation de la section efficace d'excitation au cours des collisions secondaires en fonction de l'énergie de bombardement E, pour diverses valeurs du rapport $\frac{E_s}{t} \frac{a}{b_o}$ (0,01 ; 0,02 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 5 ; 10)
 ----- limite $E_s \gg b_o/a$ (potentiel de Coulomb)

Soit :

$$\sigma_2(E) = (2\pi P_c r_c^2) \left(\frac{\pi b_o^2 t^2}{8E_s^2} \right) \frac{E_s}{tE} \left(1 - \frac{E_s}{tE} \right)^2$$

$\sigma_2(E)$ est maximale pour $E = \frac{3E_s}{t}$ alors que le nombre des particules d'énergie supérieure à E_s est maximal pour $E = \frac{2E_s}{t}$; le maximum se trouve donc repoussé vers les hautes énergies (fig. 12).

- Lorsque b/a est quelconque, l'intégration ne peut être faite que numériquement et la position du maximum n'est plus une fonction linéaire de E_s (fig. 12). De même que dans le cas $b/a \ll 1$, $\sigma_2(E)$ est maximale pour une valeur de l'énergie primaire E supérieure d'environ 50 % à la valeur correspondant au nombre maximal de particules déplacées (Tableau II).

$\frac{E_s a}{t b_0}$	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10	
σ_2 maximal pour $\left(\frac{Et}{E_s}\right)$	12	8,8	7,5	6,1	5	4	3,7	3,3	3,2	3,05	3
σ maximal pour $\left(\frac{Et}{E_s}\right)$	6,9	5,9	4,6	3,8	3,3	2,7	2,4	2,2	2	2	2

Tableau II : Valeurs du rapport $\left(\frac{Et}{E_s}\right)$ pour lesquelles la section efficace d'excitation au cours des collisions secondaires (σ_2) est maximale ou pour lesquelles la section efficace d'excitation au cours des collisions primaires (σ) est maximale en fonction du rapport $\frac{E_s a}{t b_0}$.

Conclusion

Dans notre domaine d'énergie et pour les collisions que nous avons étudiées, les sections efficaces totales d'excitation présentent un seuil énergétique E_s et sont croissantes pour les énergies supérieures. On ne s'attend pas à observer et l'on n'observe pas de décroissance à haute énergie. Dans le cas des collisions primaires permettant l'excitation du projectile ($Ar \rightarrow$ diverses cibles), l'énergie de bombardement n'excède

jamais notablement l'énergie de seuil ($E_s \gtrsim 9 \text{ keV}$). D'autre part, l'énergie dans les collisions secondaires n'est pas suffisamment élevée pour que l'on puisse observer expérimentalement la décroissance de la section efficace totale σ_2 .

III. DESEXCITATION PAR EFFET AUGER

Une particule possédant un trou sur un niveau électronique interne se trouve dans un état fortement excité et tend donc à revenir vers un état moins excité. Au cours de cette relaxation, un électron moins lié vient "combler" le trou interne et la conservation de l'énergie totale est assurée par voie radiative (émission d'un photon X) ou non-radiative (excitation ou éjection d'un ou plusieurs électrons). Le phénomène de recombinaison avec éjection d'un électron a été mis en évidence par Auger en 1925 [106] ; une étude détaillée du processus Auger a été publiée par Burhop [107] et Chattarji [108]. La durée de vie de l'état excité ($\sim 10^{-14} \text{ s.}$) est suffisamment grande pour que les niveaux énergétiques de l'atome excité soient bien définis et séparés les uns des autres.

1. Effet Auger dans un atome isolé

L'effet Auger correspond donc à la désexcitation d'un atome excité avec éjection simultanée d'un électron. Dans le cas d'un atome isolé, l'état initial est nécessairement un état excité comprenant un trou interne sur un niveau W et deux électrons sur des couches plus externes X et Y (fig. 13). Au cours de la désexcitation, l'un des électrons externes vient combler le trou interne tandis que l'autre électron est éjecté à l'extérieur de l'atome avec une énergie E_{WXY} . Les transitions notées WXY et WYX sont indiscernables, car elles correspondent au même état initial et au même état final. La transition est un processus à 2 électrons qui ne peut pas être décomposé en deux processus successifs à un électron : on ne peut pas dire que l'électron X (ou Y) vient combler la lacune W, puis que l'électron Y (ou X) est éjecté.

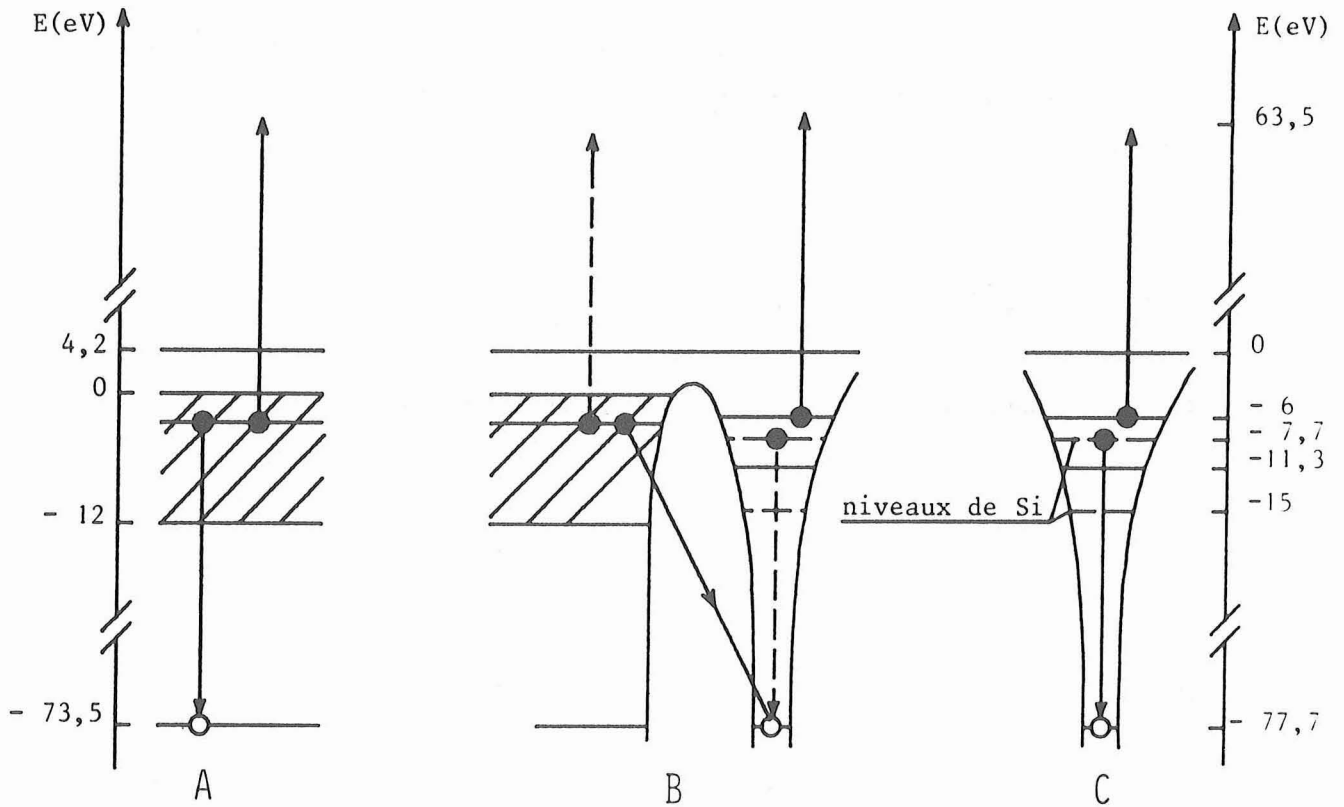


Figure 13 : Désexcitation par effet Auger de l'aluminium

- a) à l'intérieur du métal
- b) à la surface du métal (neutralisation Auger)
- c) à l'extérieur du métal.

L'énergie cinétique de l'électron éjecté correspond à la différence d'énergie de l'atome entre l'état initial, comportant un trou sur le niveau W, et l'état final comportant un trou sur les niveaux X et Y :

$$E_e = E_i - E_f$$

Pour les transitions étudiées, la durée de vie de l'état initial est en général suffisamment longue pour que tous les électrons aient eu le temps de s'adapter à la perturbation initiale et l'on doit tenir compte de la réadaptation des électrons aussi bien dans l'état initial

que dans l'état final. Selon la méthode de calcul utilisée, l'énergie des niveaux et donc celle des électrons émis peuvent varier notablement et l'on peut en général trouver un accord entre les résultats théoriques et expérimentaux (même si cet accord n'est pas toujours fondé).

On peut en particulier utiliser les tables de Clementi [109] qui donnent l'énergie totale d'un atome dans les configurations correspondant à l'atome neutre et à l'atome auquel manque un certain nombre d'électrons les moins liés (calcul Hartree-Fock). Pour calculer l'énergie d'un atome de numéro atomique Z possédant un trou interne sur le niveau W , on prend l'énergie $E(Z ; W)$ de l'atome Z avec un électron de moins sur le niveau W et aucun électron externe et l'on ajoute l'énergie des électrons externes : du fait du trou interne, ceux-ci sont soumis au champ correspondant de l'atome de numéro atomique $Z + 1$. On obtient alors l'énergie des électrons externes en calculant la différence d'énergie de l'atome de numéro atomique $Z + 1$, sans trou interne, dans les deux états suivants :

- atome $Z + 1$ sans aucune excitation interne et comportant les mêmes électrons externes que l'atome Z dans la configuration considérée,
- atome $Z + 1$ sans aucune excitation interne et sans les électrons externes considérés.

Par exemple, pour un trou sur le niveau $2p$ de l'atome d'aluminium, correspondant à un état $1s_2 2s_2 2p_5 3s_2 3p_2$, l'énergie est :

$$E(\text{Al} ; 2p_5, 3s_2, 3p_2) = E(\text{Al} ; 2p_5) + \left[E(\text{Si} ; 2p_6, 3s_2, 3p_2) - E(\text{Si} ; 2p_6) \right]$$

Pour un atome possédant deux trous internes sur le niveau W , les électrons externes pourront être considérés comme soumis au champ de l'atome de numéro atomique $Z + 2$ ou au champ de l'atome de numéro atomique $Z + 1$ contenant un trou interne. Dans le cas de l'aluminium :

$$\begin{aligned} E(\text{Al} ; 2p_4, 3s_2, 3p_3) &= E(\text{Al} ; 2p_4) + \left[E(\text{P} ; 2p_6, 3s_2, 3p_3) - E(\text{P} ; 2p_6) \right] \\ &= E(\text{Al} ; 2p_4) + \left[E(\text{Si} ; 2p_5, 3s_2, 2p_3) - E(\text{Si} ; 2p_5) \right] \end{aligned}$$

Les résultats obtenus par cette méthode sont en bon accord avec les résultats expérimentaux que nous avons obtenus en ce qui concerne les atomes possédant un seul trou interne (erreur inférieure à 2eV), mais sont moins satisfaisants pour les atomes possédant deux trous internes.

Habituellement, une formulation approchée, dont l'accord avec les résultats expérimentaux est suffisante, est utilisée pour calculer l'énergie des transitions correspondant à un seul trou interne. Pour cela, on suppose que l'électron qui vient combler le trou interne est soumis au champ de l'atome de numéro atomique Z avec un trou interne, c'est-à-dire au champ de l'atome de numéro atomique $Z + 1$ sans trou interne, tandis que l'électron éjecté par la suite est soumis au champ de l'atome Z sans trou interne. Les transitions WXY et WYX étant indiscernables, on obtient alors l'énergie de l'électron éjecté E_{WXY} :

$$E_{WXY} = E_W(Z) - \frac{1}{2} \left[E_X(Z) + E_X(Z + 1) + E_Y(Z) + E_Y(Z + 1) \right] \quad (24)$$

Le choix de la même pondération pour les niveaux des atomes Z et $Z + 1$ n'a pas de justification théorique, mais correspond à l'approximation la plus naturelle. D'autres pondérations ont été suggérées [110, 111]. Si l'atome est initialement dans un état plus excité (par exemple deux trous internes), il faut ré-estimer les niveaux E_i en tenant compte de cette excitation supplémentaire. Les niveaux d'énergie E_i sont en général pris directement dans les tables de niveaux atomiques [112, 113]. Un calcul *ab initio*, tenant éventuellement compte de l'effet du solide, serait évidemment préférable.

De plus, l'énergie de l'électron Auger peut être modifiée par effet Doppler si l'atome émetteur est en mouvement. Si la direction d'émission de l'électron fait un angle θ par rapport à la direction du mouvement de l'atome émetteur, l'énergie E_1 de l'électron dans le système du laboratoire est :

$$E_1 = E_e + E_i \left(\frac{m}{m_i} \right) - 2 \cos \theta \left(E_e E_i \frac{m}{m_i} \right)^{1/2}$$

où $E_e = E_{WXY}$ et E_i représentent respectivement l'énergie cinétique de l'électron Auger et de l'atome émetteur ; m et m_i sont les masses respectives de l'électron et de l'atome.

- Le terme $E_i \frac{m}{m_i}$ représente un déplacement énergétique et le terme $2 \cos \theta \left(E_e E_i \frac{m}{m_i} \right)^{1/2}$ se traduit par un élargissement si l'angle θ est quelconque. C'est le cas pour les mesures expérimentales faites sur les solides, car, même si l'émission d'un électron Auger à partir d'une particule en mouvement n'est pas isotrope, la direction des particules émettrices est quelconque.

$$\text{En posant } A = \frac{E_i}{E_e} \frac{m}{m_i} = \frac{E_i}{E_e} \frac{1}{1823M} \quad (M : \text{masse atomique de l'atome})$$

$$E_1 = E_e (1 + A - 2 \cos \theta A^{1/2})$$

Le terme de déplacement est négligeable devant le terme d'élargissement si $2 A^{1/2} \cos \theta \gg A$, soit $A \ll \sqrt{2}$. Pour une valeur moyenne de $M = 25$ et $E_e \sim 100$ eV, on obtient alors $E_i < 200$ keV, ce qui est toujours le cas dans nos conditions expérimentales.

On obtient donc :

$$E_e - 2 E_e A^{1/2} \leq E_1 \leq E_e + 2 E_e A^{1/2}$$

Le demi-élargissement $\Delta E = 2 E_e A^{1/2}$ peut se mettre sous la forme :

$$\Delta E = \sqrt{\frac{E_i}{A_{i0}}}$$

A_{i0} dépend de l'énergie de l'électron et de la masse atomique de l'atome ; les valeurs typiques sont :

Atome	M	E_e (eV)	A_{io} (eV ⁻¹)	ΔE (eV) Pour $E_i = 1 \text{ keV}$
Li	7	49	64	4
Al	27	63	195	2,3
Ar	40	211	85	3,4

2. Probabilité de désexcitation par effet Auger

Un atome excité peut se désexciter soit par voie radiative, soit par voie non radiative : la probabilité de désexcitation par voie radiative est le *rendement de fluorescence* ω . Lorsque l'on peut négliger les recombinaisons internes de type Coster-Krönig, la probabilité de désexcitation par effet Auger P_a est :

$$P_a = 1 - \omega$$

Les valeurs des rendements de fluorescence ont été calculées pour la plupart des éléments et des transitions faisant intervenir des trous internes en couche K, L, M [114,115]. Généralement les calculs sont effectués pour les états les moins excités et le rendement de fluorescence peut varier notablement en fonction de l'état d'excitation des électrons externes [96] ; il est clair, en particulier, que $\omega = 1$ s'il ne reste plus qu'un électron externe.

D'une manière générale, le rendement de fluorescence pour une transition donnée est une fonction croissante du numéro atomique et une fonction décroissante de l'énergie pour un élément de numéro atomique donné. Les principales transitions observables dans nos expériences sont des transitions du type KLL pour les éléments de la 1ère série (Li, Be), du type LMM pour les éléments de la 2ème et 3ème séries (Ne, Na, ... Ti) et de type MNN pour les éléments de la 3ème série. Pour toutes ces transitions, le rendement de fluorescence est très faible ($\omega \ll 10^{-2}$), et le rendement

Auger est indépendant de l'état d'excitation et pratiquement égal à l'unité, sauf si le nombre d'électrons externes est insuffisant pour permettre une désexcitation par effet Auger. On peut donc écrire :

$$\sigma_{\text{Auger}} \approx \sigma_{\text{excitation}}$$

3. Effet Auger en présence d'un solide

Si la désexcitation Auger se produit au voisinage immédiat ou à l'intérieur d'un solide, l'un des électrons (ou les deux) participant à la désexcitation peut provenir du solide : bande de conduction, de valence (fig. 13) [79]. Les transitions WXV ou WVV (V = bande de conduction ou de valence) ne seront plus des transitions fines, mais reproduiront la densité d'état de la bande considérée puisque les électrons en provenant peuvent avoir n'importe quelle énergie à l'intérieur de la bande.

Dans le cas d'une transition WXV où un seul des électrons provient de la bande de conduction, l'énergie maximale des électrons éjectés correspond à une transition dans laquelle l'électron provient du niveau de Fermi :

$$E_{\text{max}} = E_W - \frac{1}{2} \left(E_X(Z) + E_X(Z + 1) \right) - \phi \quad \text{si } \phi \text{ est le travail de sortie.}$$

L'énergie minimale correspond à une transition dans laquelle l'électron provient du bas de la bande de conduction :

$$E_{\text{min}} = E_{\text{max}} - B \quad \text{si } B \text{ est la largeur de la bande de conduction.}$$

La largeur maximale de la distribution énergétique $N(E)$ des électrons éjectés est donc égale à la largeur de bande B . $N(E)$ est relié à la densité d'état $n(E')$ des électrons dans la bande de conduction et à la probabilité de transition $P(W, X, E')$.

$$N(E) = n(E') P(W, X, E') \quad \text{avec } E = E_{\min} + E'$$

Si $P(W, X, E')$ dépend peu de E' , $N(E)$ reflète la densité d'état.

Dans le cas d'une transition WVV où les deux électrons proviennent de la bande de conduction, l'énergie maximale correspond à une transition dans laquelle les deux électrons proviennent du niveau de Fermi :

$$E_{\max} = E_W - 2 \phi$$

et l'énergie minimale :

$$E_{\min} = E_{\max} - 2 B$$

La largeur maximale de la transition correspond donc au double de la largeur de la bande de conduction. La distribution énergétique des électrons émis correspond alors à un produit de convolution de la densité d'état :

$$N(E) = \int_{E'_{\min}}^{E'} n(\epsilon) n(E' - \epsilon) P(W, \epsilon, E') d\epsilon \quad \text{avec } E = E_{\min} + E'$$

$$\text{et } \left\{ \begin{array}{ll} E'_{\min} = 0 & \text{si } E' < B \\ E'_{\min} = E' - B & \text{si } E' \geq B \end{array} \right.$$

Lorsque l'atome excité est un atome immobile dans le solide, la transition est en général du type WVV et l'on observe des pics larges (cf. spectroscopie d'électrons Auger sous bombardement électronique). La désexcitation des atomes en mouvement au voisinage du solide ou en mouvement rapide à l'intérieur du solide peut se faire soit par des transitions WVV ou WXV, soit même par des transitions *quasi-atomiques* WX'Y'. En effet, du fait du mouvement rapide de la particule excitée dans le réseau, les électrons qui l'accompagnent sont fortement découplés du réseau et la structure électronique, au voisinage de la particule en mouvement, est comparable à celle

d'un atome isolé ; cependant, les niveaux électroniques externes sont élargis par interaction avec la bande de conduction. Ceci est confirmé par les résultats expérimentaux [41] montrant que l'apparition de structures plus fines dans le spectre d'énergie d'électrons Auger émis par un solide coïncide avec la mise en mouvement rapide de particules de la cible.

IV. SORTIE DE L'ELECTRON AUGER

La durée de vie de l'atome excité étant supérieure à 10^{-14} s. pour les éléments légers (Mg, Al, Si) [114 à 116], l'atome heurté, s'il est assez rapide ($E \gtrsim 100$ eV), peut sortir de la cible en conservant l'excitation interne. La désexcitation peut alors avoir lieu à l'extérieur de la cible et conduire à l'émission simultanée d'un électron et d'un ion : c'est le processus bien connu d'émission cinétique des ions secondaires [75]. L'énergie de l'électron n'est alors éventuellement modifiée que par effet Doppler. Cependant, le nombre d'électrons Auger émis par désexcitation à l'extérieur de la cible est pratiquement négligeable devant celui des électrons Auger provenant de désexcitations à l'intérieur de la cible. Ainsi, dans le cas des métaux légers, le nombre d'électrons Auger émis est supérieur au nombre d'ions secondaires correspondant (rapport de l'ordre de 10 dans le cas du magnésium) et donc a fortiori très supérieur au nombre d'ions émis par un processus cinétique.

Si par contre la désexcitation de l'atome par effet Auger a lieu à l'intérieur du métal, l'électron éjecté sera diffracté élastiquement ou inélastiquement par le réseau. Si la cible est monocristalline, les effets de diffraction se traduiront par une anisotropie d'émission [9, 12, 13, 23, 29, 33, 45, 157]. Si la cible est polycristalline, les effets de réseau ne sont plus sensibles et l'émission des électrons à l'extérieur du métal correspond à une loi en cosinus [9, 20]. Ceci justifie l'approximation du métal par un milieu continu dans lequel on peut définir un libre parcours moyen inélastique l .

Dans le domaine d'énergie des électrons émis dans notre situation expérimentale (20 à 500 eV), le libre parcours moyen est compris entre 4 et 10 Å (fig. 14) [117 à 121]. Des essais ont été tentés pour obtenir une courbe universelle donnant le libre parcours moyen l en fonction de l'énergie, mais la dispersion des résultats expérimentaux est telle que l ne peut être déterminé à mieux qu'un facteur 2, ce qui rend difficile l'interprétation quantitative des mesures expérimentales.

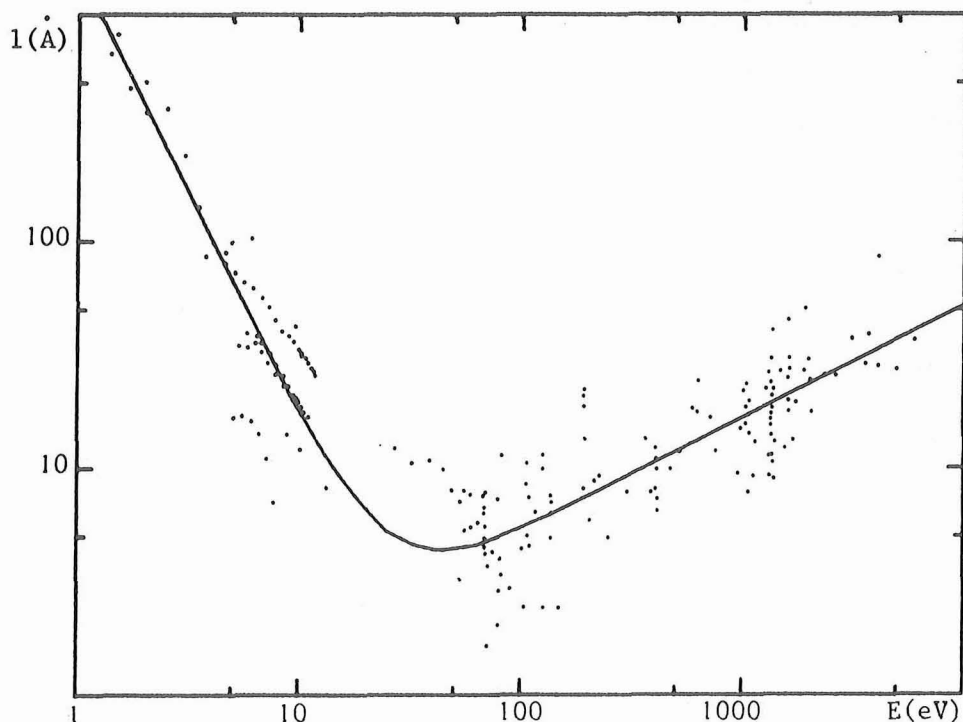


Figure 14 : Variation du libre parcours moyen l en fonction de l'énergie des électrons E . (Données expérimentales rassemblées par Seah et Dench, courbe en trait plein obtenue par une méthode de moindres carrés selon une loi : $l = A/E^2 + BE^{1/2}$ [122]).

Les principales causes du ralentissement des électrons sont les interactions électrons-électrons individuelles ou collectives, ces dernières conduisant à l'excitation de plasmons de volume ou de surface [121].

L'énergie des plasmons de volume E_p est très proche de la valeur correspondant à un gaz d'électrons libres :

$$E_p = \left(4\pi n e^2 / m \right)^{1/2}$$

où n est la densité du gaz d'électrons, e la charge de l'électron et m sa masse effective.

L'énergie d'un plasmon de surface, pour un interface métal-vide plan et propre est :

$$E_{p_s} = E_p / \sqrt{2}$$

Les valeurs typiques de E_p sont d'environ 10 à 20 eV.

En supposant que les électrons du métal ont un comportement d'électrons libres, Penn [122] a pu montrer que le libre parcours moyen l_p d'un électron d'énergie E peut se mettre sous la forme :

$$l_p = \frac{E}{a(b + \text{Log } E)}$$

où a et b sont des fonctions de la concentration électronique.

Si l'on tient compte, en plus des excitations de la bande de valence, des excitations d'électrons plus internes, on obtient un libre parcours l_c d'excitation de coeur selon une formulation identique à celle des plasmons, avec des coefficients a_c , b_c qui dépendent de la densité du matériau, de l'énergie d'excitation et du nombre d'électrons du niveau considéré [119,121]. Le libre parcours moyen total l_t est alors relié aux diverses excitations par la relation :

$$l_t^{-1} = l_p^{-1} + \Sigma l_c^{-1}$$

En général, seul le niveau de coeur le plus élevé intervient et le libre parcours moyen total peut se mettre sous la forme :

$$l_t = \frac{E}{a(b + \log E)} \quad \text{où} \quad \left\{ \begin{array}{l} a = a_p + a_c \\ b = \frac{(a_p b_p + a_c b_c)}{a} \end{array} \right.$$

D'autres formulations, en général empiriques, ont été proposées pour rendre compte des variations du libre parcours moyen avec l'énergie. Une des plus récentes, d'après Seah et Dench [121], est :

$$l = A N^{-1/3} E^{-2} + B(E/N)^{1/2} \quad N : \text{densité atomique.}$$

Le terme en $E^{1/2}$ rend compte du comportement aux plus hautes énergies ($E \gtrsim 75$ eV) et devient négligeable à basse énergie ($\lesssim 25$ eV). A et B dépendent du matériau et sont principalement fonction de sa densité. Une relation universelle a ainsi pu être obtenue :

$$l = a \left(\frac{5380}{E^2} + 0,13(aE)^{1/2} \right) \quad (25)$$

où a est l'épaisseur d'une monocouche en Å et E l'énergie en eV au-dessus du niveau de Fermi. La dispersion des résultats expérimentaux ne permet pas de préciser la variation de l avec la densité électronique. Cette dispersion est d'environ 60 % pour l'ensemble des résultats et de 36 % pour les énergies supérieures à 150 eV. Dans le domaine ($E > 150$ eV) où l'on peut comparer la relation de Seah et les formulations théoriques [121], ces dernières présentent une dispersion supérieure.

Dans ce chapitre, nous avons rassemblé l'essentiel des notions théoriques qui sont nécessaires à l'étude de l'émission d'électrons Auger au cours du bombardement ionique de cibles solides aux énergies moyennes. Ce faisant, nous avons évidemment quelque peu anticipé, car la justification même de certaines de ces considérations est de permettre l'interprétation des résultats expérimentaux déjà publiés, en particulier de ceux que nous présentons aux chapitres III et IV.

Chapitre II

Appareils Expérimentaux

Pour réaliser l'étude expérimentale de l'émission des électrons Auger sous bombardement ionique, nous avons été amenés à utiliser successivement deux dispositifs expérimentaux distincts permettant tous deux d'obtenir la distribution énergétique des électrons secondaires, mais apportant des informations complémentaires concernant soit la distribution angulaire, soit la composition de la surface. Le premier dispositif est un spectromètre de type magnétique utilisé dans une enceinte à vide classique, tandis que le second comporte un analyseur électrostatique à miroir cylindrique disposé dans une enceinte ultra-vide. Ce dernier dispositif permet en outre une analyse semi-quantitative de la surface par spectrométrie Auger classique sous bombardement électronique.

I. ANALYSEUR MAGNETIQUE

Il s'agit d'un spectromètre mobile sous vide, conçu tout d'abord pour l'étude de la distribution énergétique et angulaire des ions secondaires sous bombardement ionique [123] et modifié par la suite pour réaliser l'étude de l'émission électronique secondaire sous bombardement ionique [9]. Nous allons rappeler brièvement les caractéristiques de cet analyseur sans entrer dans les détails de sa réalisation.

Dans cet analyseur, le champ dispersif est un champ magnétique uniforme d'axe vertical créé par des bobines de Helmholtz situées à l'extérieur de l'appareil. Un faisceau d'électrons d'énergie donnée émis dans un plan horizontal est focalisé à 180° de sa direction d'émission. En effectuant une simple rotation du détecteur autour de l'échantillon, on réalise une analyse angulaire de l'émission électronique sans avoir à déplacer le système dispersif lui-même.

1. Enceinte

Le dispositif expérimental est monté dans une enceinte en dural, munie de joints métalliques en indium ou de joints "viton", et pompée par

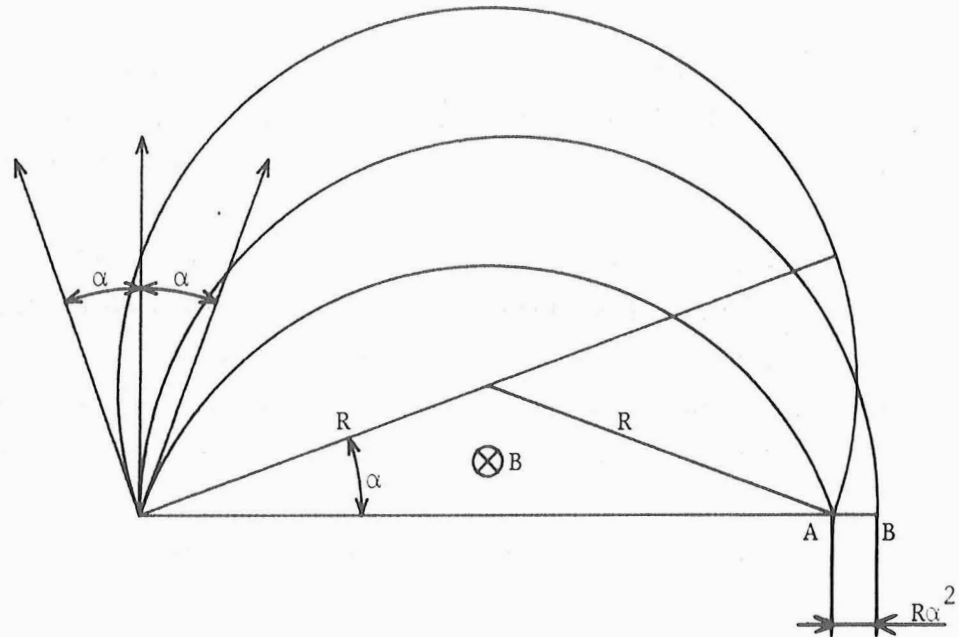


Figure 15 : Focalisation au premier ordre dans un champ magnétique uniforme ($AB = R\alpha^2$)

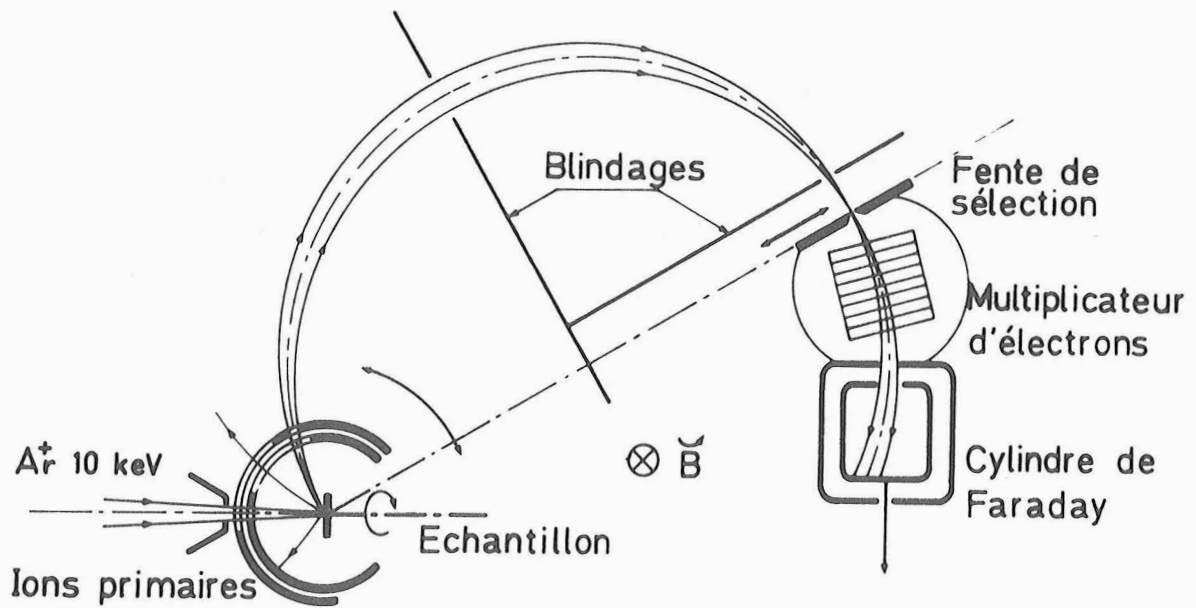


Figure 16 : Schéma de principe de l'analyseur magnétique

une pompe à diffusion d'huile munie d'un piège à azote liquide (vitesse de pompage : 200 l/s). La pression limite est de l'ordre de 5×10^{-8} Torr. La source d'ions est isolée de l'enceinte par un diaphragme de 0,7 mm et est pompée par un système de pompage différentiel indépendant (pompe à diffusion et piège à azote liquide). La pression dans l'enceinte principale est mesurée au moyen d'une jauge de Bayard-Alpert proche de l'échantillon et demeure inférieure à 10^{-7} Torr.

L'enceinte ne possède pas de sas d'introduction d'échantillon ; seuls le déplacement de l'échantillon, la rotation du détecteur et le réglage des lames de sélection peuvent s'effectuer depuis l'extérieur, par trois passages tournants à joint "viton". Toutes les autres interventions (changement d'échantillon, d'orientation de l'échantillon, nettoyage ...) nécessitent une remise à l'air de l'ensemble de l'enceinte et du système de pompage qui ne possèdent pas de vannes d'isolement.

2. Système d'analyse

Une paire de bobines de Helmholtz de 42 cm de rayon, située à l'extérieur de l'enceinte, crée un champ magnétique uniforme d'axe vertical dont l'intensité peut varier de 0 à 10 gauss. Sous l'effet de ce champ magnétique B, un électron (charge e, masse m), d'énergie E émis horizontalement, décrit une trajectoire circulaire de rayon R tel que :

$$R = \frac{1}{eB} \sqrt{2 m E} \quad (\text{unités SI, sauf E en eV})$$

Un faisceau d'électrons, d'énergie E et de demi-ouverture angulaire α , est focalisé à 180° au 1er ordre dans le plan horizontal, c'est-à-dire à une distance 2R du point émissif dans le plan perpendiculaire à la direction moyenne d'émission du faisceau (fig. 15). Le champ magnétique n'agissant pas dans le plan vertical, il n'y a pas de focalisation dans ce plan. Deux autres paires de bobines de Helmholtz permettent de compenser la composante horizontale du champ magnétique terrestre dont la composante verticale s'ajoute au champ principal. L'aberration d'ouverture est égale à $-R\alpha^2$ dans le plan horizontal et à $\pi R\alpha$ dans le plan vertical.

Le faisceau analysé (demi-ouverture angulaire : $1,5^\circ$) est défini par un diaphragme de 1 mm de diamètre porté par un cylindre d'axe vertical entourant l'objet et comportant une fente horizontale pour le passage des ions incidents. Le cylindre porte-diaphragme est solidaire d'un plateau mobile (fig. 16) qui porte également les lames de sélection en énergie, le détecteur et des écrans destinés à éviter que des électrons n'ayant pas la bonne énergie atteignent le détecteur après divers rebondissements. Un passage tournant permet de commander de l'extérieur la rotation du plateau autour d'un axe vertical confondu avec le diamètre de l'échantillon, ce qui permet l'analyse angulaire des électrons secondaires émis suivant un angle compris entre 12° et 52° par rapport à la direction des ions incidents.

Le grandissement horizontal est égal à 1 et l'aberration d'ouverture dans ce plan est négligeable ($R \alpha^2 \sim 0,05$ mm) devant le diamètre de l'aire émissive (0,7 mm) définie par la taille du faisceau d'ions primaires. A cette aire émissive correspond une focale rectangulaire de 0,7 mm de large et de 12 mm de haut au niveau des lames de sélection ($2 \pi R |\alpha| \sim 12$ mm). Celles-ci sont situées à 136 mm de l'échantillon ($R = 68$ mm) et leur écartement est ajustable sous vide pour permettre d'isoler un rectangle de 12 mm de hauteur et de largeur variable. La résolution maximale est obtenue pour une largeur de fente $AB = 2 \Delta R = 0,7$ mm $|9|$ égale à celle de la focale ; dans ce cas, la résolution relative en énergie est :

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{2\Delta R}{R} = \rho = \frac{1}{100}$$

Cette résolution est suffisante et adaptée à nos expériences. Exceptionnellement, nous avons utilisé une résolution plus faible lorsque le très bas niveau du signal rendait nécessaire une ouverture plus importante des lames pour améliorer la sensibilité au détriment de la résolution.

Compte tenu du rayon moyen des trajectoires ($R \approx 68$ mm), l'énergie E d'un électron arrivant sur le détecteur est reliée au champ magnétique B par la relation :

$$E = 4,07 B^2$$

{ E en électron-volt
B en gauss

Le spectromètre permet donc d'analyser des électrons jusqu'à une énergie d'environ 450 eV.

3. Sources d'ions

Le dispositif de bombardement (fig. 17) comprend une source d'ions et une lentille de focalisation à trois électrodes suivie d'un déflecteur électrostatique à 90° constitué de deux portions de sphères. Ce dernier permet d'éliminer les atomes neutres du faisceau d'ions, de diminuer la dispersion énergétique des ions primaires et de refocaliser le faisceau sur l'échantillon. Deux sources d'ions sont disponibles : une source à excitation haute-fréquence et une source à ions alcalins. Le changement de source nécessite une remise à l'air de l'enceinte.

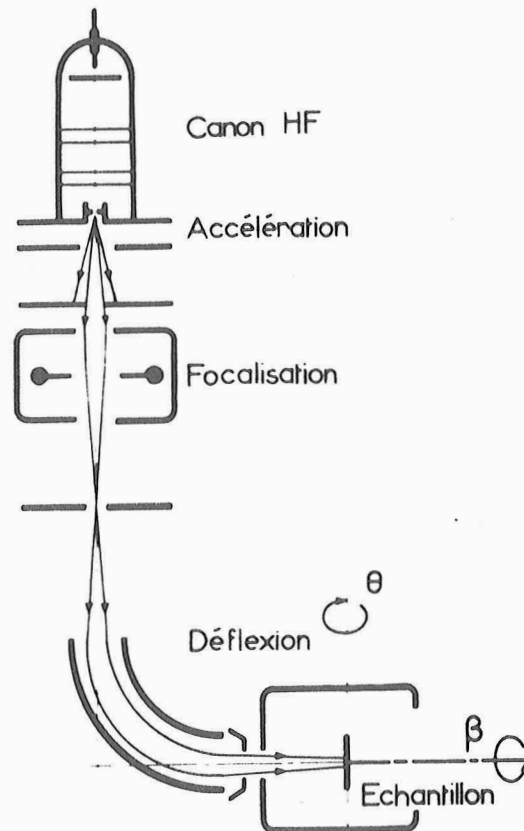


Figure 17 : Dispositif de bombardement de l'analyseur magnétique

La source à excitation haute-fréquence (100 MHz) permet d'obtenir des ions de gaz rares, habituellement argon ou néon, d'énergie comprise entre 2 et 16 keV avec une dispersion énergétique limitée par le déflecteur à environ ± 100 eV à 10 keV et des intensités d'ions primaires, au niveau de la cible, comprises respectivement entre 0,5 et 10 μA . L'état d'excitation des ions primaires n'est pas connu, mais le faisceau ne comprend pratiquement pas d'ions multichargés. En réalité, le courant d'ions sortant de la source n'est pas constant (voir ci-dessous § II.3), mais présente une modulation naturelle dont la période est de quelques milli-secondes (cf. § II.3). Cette modulation est une source de bruit supplémentaire, mais son effet peut être négligé devant le temps de réponse du système d'amplification et d'enregistrement et devant la vitesse de balayage des spectres Auger (constante de temps minimale 0,7 s vers 20 eV).

La source à ions alcalins permet d'obtenir un faisceau d'ions, habituellement Na^+ , d'énergie comprise entre 6 et 15 keV avec une intensité d'ions primaires allant jusqu'à 3 μA [22]. La source comprend essentiellement un filament de tungstène de 0,2 mm de diamètre comportant une boucle de 2 mm de diamètre à l'intérieur de laquelle une perle de verre a été fondue. La perle a été réalisée par fusion d'une poudre d'aluminosilicate alcalin vers 1300°C. Un chauffage ultérieur par effet Joule vers 1000°C permet l'émission d'une forte quantité d'ions alcalins [124]. Un wehnelt et une anode servent à extraire et stabiliser le courant d'ions produit.

Quelle que soit la source utilisée, le diamètre du faisceau d'ions sur la cible est d'environ 0,7 mm, ce qui conduit à des densités de bombardement j variant entre 1 et 20 $\mu\text{A}/\text{mm}^2$. Le nombre de particules de gaz résiduel frappant l'unité de surface par unité de temps est d'environ $4 \cdot 10^{17}$ à une pression de 10^{-7} Torr. Le rapport entre le flux des ions incidents et le flux du gaz résiduel varie donc de 15 à 300 environ. On voit donc que, même aux énergies de bombardement les plus basses (3 keV) auxquelles correspondent les densités les plus faibles (1 $\mu\text{A}/\text{mm}^2$), le faisceau d'ions assure toujours le nettoyage de la surface. En effet, le rendement de pulvérisation S obtenu avec des ions de gaz rares, à l'exception de l'hélium,

varie typiquement entre 1 et 20 dans cette gamme d'énergie |82| ; même dans le plus mauvais des cas ($S = 1$, $j = 1 \mu\text{A}/\text{mm}^2$), il part 15 fois plus d'atomes de surface sous l'effet de la pulvérisation qu'il n'arrive d'atomes du gaz résiduel.

La stabilisation du faisceau d'ions n'est assurée que de manière statique par des alimentations stabilisées qui permettent de limiter à 2 % environ les variations de l'intensité du faisceau d'ions primaires.

4. Dispositif porte-échantillon et de mesure de courant primaire

Le porte-échantillon permet de monter un échantillon de 10 mm de diamètre et d'épaisseur maximale 2 mm. L'échantillon est simplement poli mécaniquement. La face avant de l'échantillon, quelle que soit l'épaisseur de ce dernier, est située dans un plan de référence, ce qui permet d'assurer des conditions géométriques identiques, indépendantes de l'échantillon. L'ensemble peut tourner sur lui-même autour d'un axe horizontal, confondu avec l'axe du faisceau primaire, grâce à un passage tournant commandé de l'extérieur, pour l'étude d'échantillons monocristallins. De plus, un porte-échantillon inclinable permet de modifier l'angle entre le faisceau primaire et la normale à l'échantillon. Cette inclinaison, ainsi d'ailleurs que le changement d'échantillon, nécessitent cependant l'ouverture complète de l'appareil. Par contre, on peut effectuer sous vide une translation de l'échantillon suivant une direction horizontale perpendiculaire à l'axe du faisceau primaire, ce qui permet soit d'utiliser plusieurs points d'impact sur un même échantillon (environ 5) soit de monter deux échantillons de nature différente, en demi-lunes, pour comparer leurs émissions dans des conditions de bombardement rigoureusement identiques.

Le porte-échantillon est isolé électriquement et entouré d'un cylindre fixe, lui-même isolé, de rayon inférieur au cylindre mobile solidaire du plateau tournant et de même axe que celui-ci. Ce système permet de compenser les différences de travail de sortie des divers échantillons en intercalant une source de tension variable entre l'échantillon et la masse, de

mesurer approximativement le courant électronique secondaire total en intercalant un micro-ampèremètre dans la connexion du cylindre interne et de mesurer exactement le courant d'ions primaires en mesurant le courant total traversant l'échantillon et le cylindre interne : le système cible-cylindre interne constitue en effet un cylindre de Faraday laissant entrer le faisceau primaire et ne laissant sortir qu'une infime partie de l'émission électronique secondaire ($\leq 1\%$).

5. Obtention des spectres

Le spectromètre magnétique présente une faible sensibilité du fait de l'ouverture angulaire réduite du faisceau ($2 \cdot 10^{-3}$ stéradians) et de la nature du détecteur utilisé (cylindre de Faraday). L'utilisation d'un multiplicateur d'électrons, envisagée au départ, aurait permis une nette amélioration de la sensibilité, mais au prix de complications technologiques importantes (blindages électriques, déplacement des connexions) et une utilisation délicate (changements de gain du multiplicateur en fonction de l'intensité du champ magnétique, de l'énergie des électrons ou des fréquentes remises à l'air). Pour un grand nombre d'expériences courantes, ce manque de sensibilité ne constitue pas un handicap énorme quant au niveau du signal à mesurer, mais impose l'utilisation d'appareils de mesure (picoampèremètre) possédant de grandes constantes de temps (> 1 seconde). L'enregistrement d'un spectre en énergie nécessite alors un temps important. De ce fait, le balayage en énergie a été réalisé mécaniquement en utilisant des potentiomètres 10 tours et des moteurs pour commander l'alimentation stabilisée en courant qui produit le champ magnétique.

Les principales sources de bruit perturbant les mesures sont liées à la haute-fréquence de la source d'ions et aux instabilités du courant primaire. L'utilisation d'un picoampèremètre (Tekelek TE 941, 10^{-12} A pleine échelle) relié par un câble coaxial de très bonne qualité au cylindre de Faraday nous a permis de réaliser toutes les premières études, mais nous avons dû à la fin abandonner son emploi à cause de sa sensibilité, du fait du champ haute-fréquence, à la position de l'opérateur dans la pièce et de

la fragilité de ses composants vis à vis des micro-claquages qui peuvent se produire dans la source d'ions. Nous avons, par la suite, utilisé un préamplificateur (Riber-Mos 11L, gain maximal 10^{11} V/A) directement branché sur la connexion du cylindre de Faraday à la sortie de l'enceinte (sans câble de liaison), ce qui réduit énormément le bruit haute fréquence. De ce fait, avec un gain maximal plus faible, on obtient de meilleurs résultats et une constante de temps moins grande. Le signal préamplifié est envoyé ensuite directement sur un oscilloscope à mémoire (réglages et mise au point) ou sur un enregistreur X-Y dont la voie X est commandée par le courant d'excitation des bobines de Helmholtz. Dans ces conditions, l'intensité minimale détectable est de 10^{-14} A ce qui correspond à un rendement typique (nombre total d'électrons, émis dans la bande d'énergie considérée, par ion incident) de $1,5 \cdot 10^{-6}$. Une amélioration de la technique de détection, en utilisant par exemple un moyenneur, comme on le verra au § II.5., permettrait vraisemblablement d'améliorer un peu les performances de l'analyseur.

Les spectres d'énergie enregistrés représentent la variation du signal recueilli par le cylindre de Faraday $N(E)$ en fonction de l'intensité I du courant dans les bobines de Helmholtz. Le champ magnétique B étant proportionnel au courant I traversant les bobines, l'énergie des particules analysées est proportionnelle au carré de l'intensité I , soit :

$$E = 78 (I + I_0)^2 \quad \left\{ \begin{array}{l} E \text{ en électron-volts} \\ I \text{ en ampères} \\ I_0 = 0,085 \text{ A} \end{array} \right.$$

(I_0 correspond à la composante verticale du champ magnétique terrestre).

Le spectromètre magnétique fonctionne à résolution relative ρ constante et favorise donc les particules de grande énergie : en effet, la largeur de la bande d'énergie ΔE collectée est proportionnelle à l'énergie E . Si la distribution énergétique réelle est $n(E)$, on mesure une distribution $N(E)$ sur le détecteur :

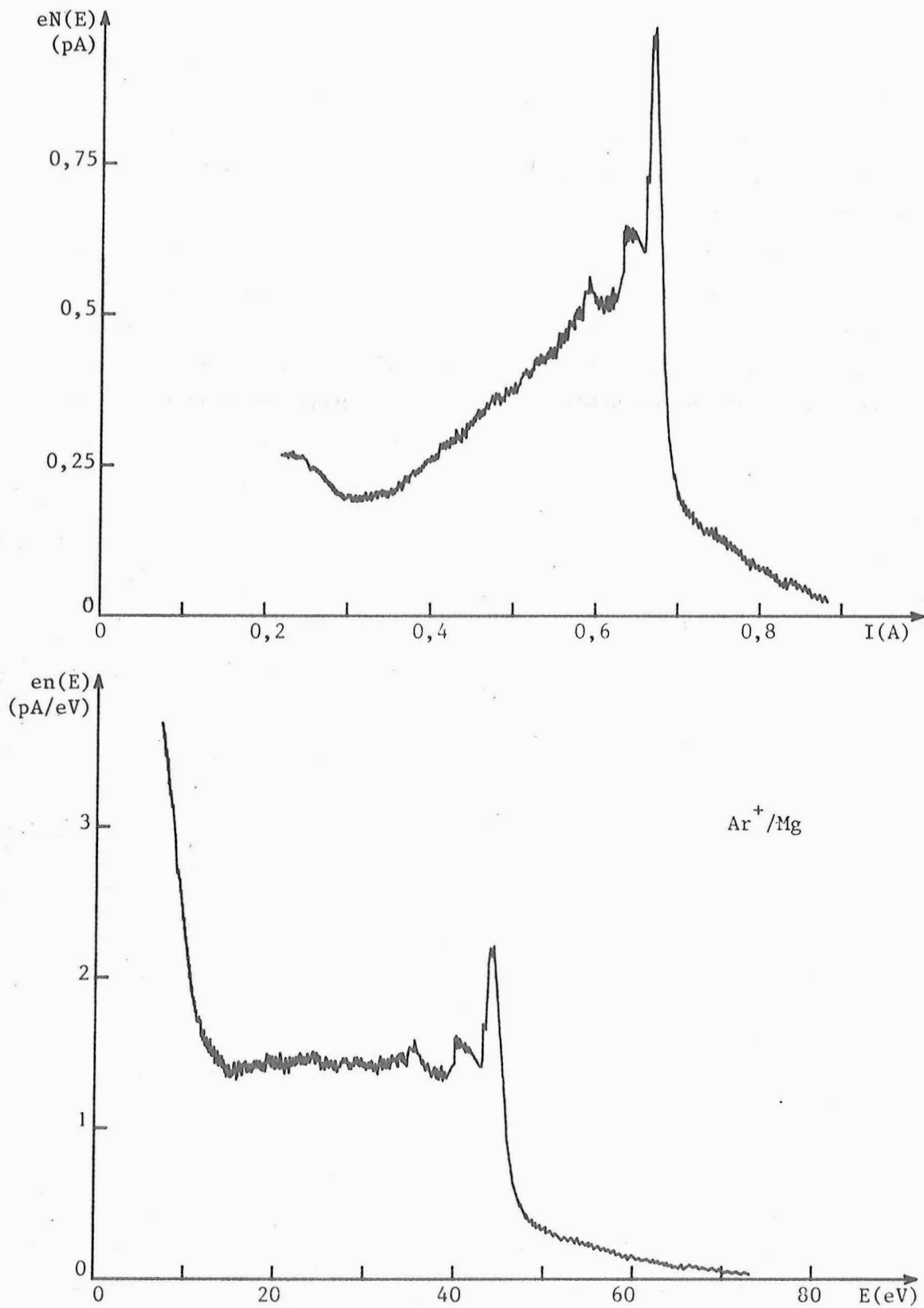


Figure 18 : Distribution énergétique mesurée $eN(E)$ en fonction du courant I dans les bobines de Helmholtz et distribution corrigée $en(E)$ en fonction de l'énergie E (Ar^+ 10 keV, $4\mu\text{A}$; échantillon Mg).

$$N(E) = \int_E^{E+\Delta E} n(E) \cdot dE = n(E) \cdot \Delta E = n(E) \cdot \left(\frac{\Delta E}{E}\right) \cdot E = \rho \cdot n(E) \cdot E$$

On obtient donc la véritable distribution à partir de la distribution mesurée en divisant celle-ci par ρE , soit :

$$n(E) = \frac{N(E)}{\rho} \cdot \frac{1}{E}$$

Le spectre énergétique réel $n(E)$ (fig. 18) est donc obtenu à partir du spectre enregistré après les 2 transformations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} - 1 - \quad I \longrightarrow E = 78 (I + 0,085)^2 \\ - 2 - \quad N(E) \longrightarrow n(E) = N(E) \cdot \frac{100}{E} \end{array} \right.$$

Cependant, ces transformations ne sont nécessaires que lorsque l'on veut effectivement tracer $n(E)$. Dans la plupart des cas, seule l'évolution avec divers paramètres de la hauteur des pics caractéristiques ou de leur surface est intéressante. Dans ce cas, on peut, après soustraction d'un "fond continu" obtenu par une extrapolation "raisonnable", comparer directement les hauteurs des pics sur les diverses courbes $N(I)$, à intensité de bombardement primaire constante. D'autre part, il n'est pas non plus nécessaire de retracer le spectre en effectuant les transformations indiquées plus haut, pour mesurer l'aire A d'un pic ; en effet :

$$A = \int_{E_1}^{E_2} n(E) \, dE = \int_{E_1}^{E_2} N(E) \cdot \frac{100}{E} \, dE = \int_{I_1}^{I_2} N(I) \cdot \frac{200}{(I+I_0)} \, dI$$

L'intégration peut alors être faite numériquement par une "méthode des trapèzes" modifiée en prenant des largeurs de trapèze ΔI variant proportionnellement au courant $(I+I_0)$ ou, plus simplement, en pondérant l'aire de chaque trapèze par le facteur $\{200/(I+I_0)\}$. Ces intégrations numériques s'effectuent très rapidement à l'aide d'une calculatrice de bureau, de préférence programmable.

L'analyseur magnétique est mal adapté à l'étude des électrons de basse énergie (inférieure à 20 eV) qui sont très sensibles aux champs électriques et magnétiques parasites et à la présence de charge d'espace au voisinage de l'objet. Les distributions sont donc généralement erronées entre 0 et 20 eV et souvent même non reproductibles ; en particulier, elles sont très influencées par le taux de recouvrement en produits pulvérisés du cylindre interne entourant l'échantillon. La limitation supérieure à 450 eV n'est absolument pas gênante pour l'étude de l'émission électronique secondaire sous bombardement ionique, car la quasi-totalité des transitions observables correspondent à des énergies inférieures à 250 eV.

D'autre part, une étude approfondie de composés ou d'alliages ne peut être envisagée sans une connaissance de la composition de surface de l'échantillon sous bombardement ionique, laquelle peut différer notablement de la composition en volume du fait d'un réarrangement des atomes de surface, d'une ségrégation ou du décapage préférentiel de l'un des constituants par le bombardement ionique. Cette information complémentaire sur l'état de la surface peut être obtenue par la spectroscopie d'électrons Auger sous bombardement électronique (AES).

6. Dispositif d'analyse de surface

Bien que nécessitant habituellement l'ultra-vide, la spectrométrie d'électrons Auger sous bombardement électronique peut être utilisée à des pressions plus élevées si l'on maintient une surface "propre" (cf. § I.3.) grâce à un décapage rapide avec le faisceau d'ions ; ces conditions sont celles habituellement réalisées dans le spectromètre magnétique. Il n'y a donc, a priori, aucune impossibilité à l'équiper de façon à réaliser l'analyse de surface en ajoutant un canon à électrons auxiliaire capable de produire un faisceau d'électrons de quelques dizaines de microampères à une énergie de 3 keV. Cependant, les électrons primaires sont eux aussi soumis au champ magnétique variable qui sert à l'analyse des électrons secondaires, et leur trajectoire dépend donc de l'énergie d'analyse. On pourrait éviter cet inconvénient en utilisant un faisceau d'électrons primaires d'axe ver-

tical confondu avec celui du champ magnétique et en inclinant l'échantillon à 45° par rapport aux deux faisceaux de bombardement ou en utilisant un faisceau d'électrons primaires très énergétiques ($E > 20 \text{ keV}$) pour lequel le déplacement du point d'impact, dans nos conditions expérimentales, serait inférieur à $0,2 \text{ mm}$. Malheureusement, la disposition interne de l'enceinte ne permet pas de retenir l'une ou l'autre de ces solutions et seule la réalisation d'un faisceau d'électrons de 3 keV , dans le plan d'analyse, a pu être effectuée (fig. 19). Dans ce cas, seule une portion réduite de la distribution énergétique peut être obtenue sans réalignement du canon à électrons ; dans nos conditions expérimentales, le déplacement du point d'impact est de $\pm 0,1 \text{ mm}$ pour une variation de l'énergie d'analyse de $\pm 25 \%$.

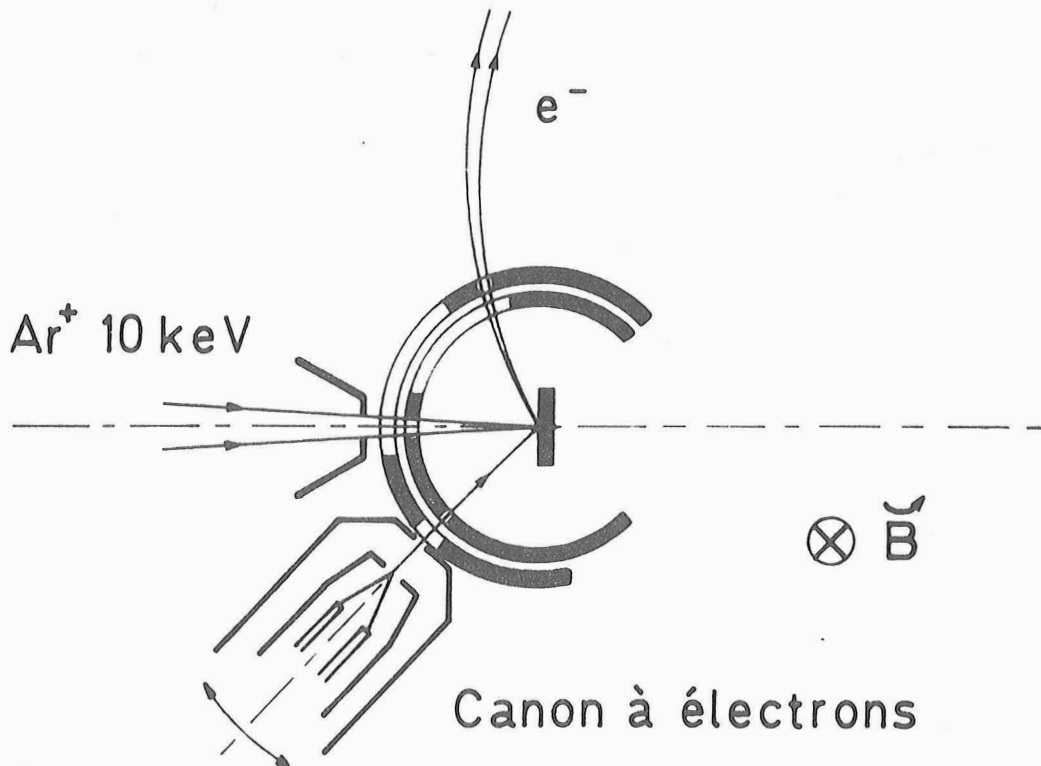


Figure 19 : Canon à électrons pour analyse de surface (énergie des électrons primaires 3 keV , énergie analysée 63 eV ; la trajectoire des électrons incidents est alors un arc de cercle de 467 mm de rayon correspondant à une déviation de $3,3^\circ$).

Le canon à électrons comporte un filament de tungstène, chauffé par effet Joule, un wehnelt et une anode à la masse servant en même temps de blindage électrostatique de l'ensemble. L'intensité obtenue atteint 100 μ A à 3 keV pour un diamètre de point d'impact nettement inférieur à 0,7 mm. Le canon est orientable, depuis l'extérieur, autour d'un axe vertical pour réaliser et maintenir la coïncidence des points d'impact des faisceaux d'ions et d'électrons sur l'objet dans la bande d'énergie d'analyse considérée. Cependant, aucun rattrapage, ni mécanique, ni électrique, du faisceau d'électrons primaires dans le plan vertical n'est possible de l'extérieur et la réalisation d'un faisceau horizontal est une opération longue qui doit être refaite à chaque changement de filament. Lorsque les deux faisceaux primaires sont dans le même plan horizontal, il faut réaliser la coïncidence des faisceaux pour la bande d'énergie considérée. Pour cela, la cible est percée en son centre d'un trou de 1 mm de diamètre, derrière lequel est placé un cylindre de Faraday de très petite taille. Après avoir placé le trou en face du faisceau d'ions, on fait pivoter le canon à électrons pour que le faisceau électronique passe lui aussi par le trou pour la valeur moyenne du champ magnétique d'analyse. On effectue ensuite une translation latérale de la cible pour amener le point d'impact des faisceaux sur la zone à analyser.

Le matériau étudié doit être facilement usinable pour pouvoir fixer le cylindre de Faraday derrière l'échantillon (pastille mince avec un épaulement pour emmancher en force l'isolateur du cylindre de Faraday) ou se présenter sous forme de feuille mince ($\leq 0,1$ mm d'épaisseur) pour la placer devant le système porte-cylindre de Faraday ; on pourrait aussi étudier un matériau évaporé sur la face avant du système.

Le système permet donc d'étudier sur certains matériaux l'évolution d'un pic d'énergie donnée en fonction d'un paramètre externe (composition, pression, ...), mais dans des conditions expérimentales délicates et avec des résultats peu reproductibles. En fait, une seule expérience satisfaisante sur un alliage Li-Mg a pu être réalisée.

Devant l'impossibilité pratique d'utiliser l'analyseur magnétique dans des conditions satisfaisantes pour connaître la composition de surface des

échantillons, nous avons alors envisagé la réalisation d'un nouveau dispositif expérimental fonctionnant sous ultra-vide et utilisant un analyseur électrostatique.

II. ANALYSEUR ELECTROSTATIQUE

L'analyseur électrostatique est disposé dans une enceinte prévue pour l'étude des surfaces selon diverses techniques : spectroscopie d'électrons Auger (A.E.S.), diffraction d'électrons lents (D.E.L.) ou émission ionique secondaire (S.I.M.S.). Nous n'avons cependant disposé sur l'enceinte ultra-vide que l'analyseur à miroir cylindrique pour spectrométrie Auger, muni de son canon à électrons coaxial, et une source d'ions. Ce dispositif permet alors l'étude de l'émission électronique secondaire sous bombardements électronique et ionique, indépendamment ou simultanément. Il permet donc l'étude de la composition de surface de l'échantillon et possède une sensibilité très supérieure à celle de l'analyseur magnétique du fait d'un angle solide de collection bien supérieur ; de plus, le rapport signal-sur-bruit est très nettement amélioré *. Par contre, l'analyse angulaire de l'émission électronique secondaire n'est plus possible.

1. Enceinte

L'enceinte est un dispositif standard pour l'étude des surfaces (marque Riber) équipé de brides ultra-vides normalisées. Elle se présente sous la forme d'un cylindre en acier inoxydable d'axe vertical, de 300 mm de diamètre et de 280 mm de hauteur. Le plan de travail est un plan horizontal dans lequel sont disposés huit passages muni de brides ultra-vides. Seuls trois de ces passages sont utilisés : une bride de 150 mm pour le canon à ions, une bride de 100 mm perpendiculaire à la précédente pour l'analyseur électrostatique et un hublot de 64 mm qui permet une observation de l'échantillon après rotation de celui-ci. Le dispositif porte-échantillon est monté sur une bride de 100 mm d'axe vertical disposée au sommet de l'enceinte.

* Le rapport signal-sur-bruit de l'analyseur magnétique aurait pu lui aussi être amélioré en utilisant des dispositifs électroniques analogues à ceux utilisés avec l'analyseur électrostatique (détection synchrone, moyenneur).

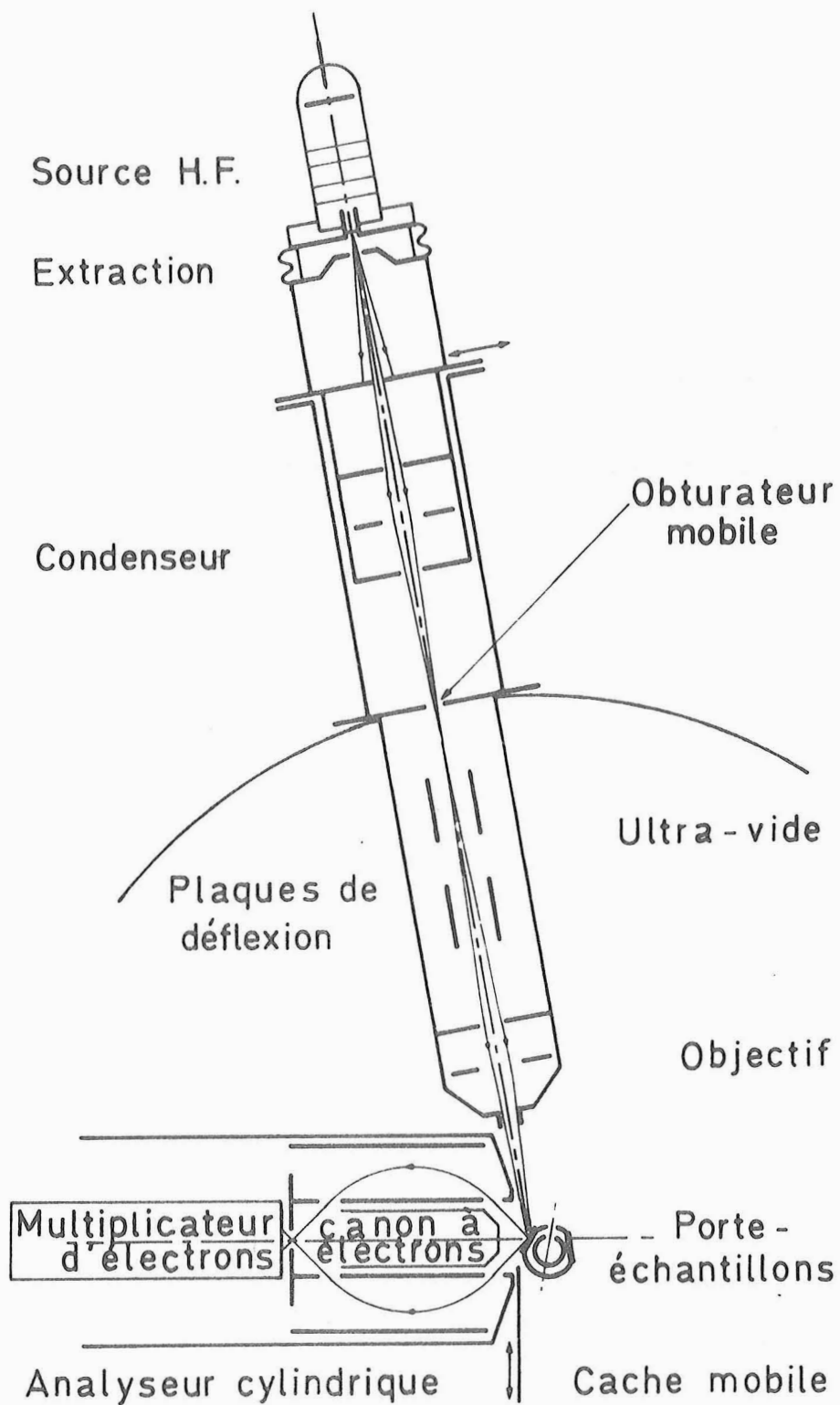


Figure 20 : Schéma de l'analyseur électrostatique

L'enceinte, entièrement étuvable, est disposée sur un évaporateur ultra-vide standard (modèle UNI-5-Riber) et est séparé du système de pompage par une vanne à tiroir. Celui-ci comporte une pompe ionique de 200 l/s et un sublimateur de titane avec un panneau cryogénique refroidi à l'azote liquide. Le vide limite de l'évaporateur est d'environ 10^{-10} Torr. Pour les expériences habituelles, l'enceinte n'est pas étuvée et la pression de base est de 2 à 3×10^{-10} Torr. En cours d'expérience, la pression remonte à $1,5 \times 10^{-9}$ Torr lorsque la source d'ions est en fonctionnement. Le prévidage de l'enceinte est effectué avec une pompe sèche et deux pompes à sorption.

La source d'ions est séparée de l'enceinte principale par un diaphragme de 0,6 mm de diamètre recouvert d'un clapet étanche (obturateur) (fig. 20). L'obturateur mobile, commandable depuis l'extérieur, n'est ouvert que lorsque le faisceau d'ions doit venir frapper l'échantillon. Le pompage de la source d'ions est assuré par une pompe à diffusion de 80 l/s surmontée d'un piège à azote liquide qui assure un vide nettement inférieur à 5×10^{-7} Torr lorsque la source d'ions n'est pas en fonctionnement. Lorsque la source d'ions est en marche, la pression est de 5×10^{-6} Torr dans la région intermédiaire.

2. Dispositif d'analyse et de spectrométrie Auger

Il s'agit d'un analyseur à miroir cylindrique équipé d'un canon à électrons coaxial (modèle OPC 103-Riber) permettant de tracer les spectres Auger sous bombardement électronique entre 0 et 3000 eV. Aucune modification importante n'ayant été apportée à ce dispositif commercial, nous nous bornerons à une description rapide et à une présentation de ses performances.

L'analyseur à miroir cylindrique est un dispositif qui a été amplement étudié et qui permet d'obtenir une grande sensibilité tout en conservant une bonne résolution $[108,125 \text{ à } 128]$. Il est constitué de deux cylindres coaxiaux d'axe Ox, de rayons respectifs a pour le cylindre interne ($a = 18 \text{ mm}$) et b pour le cylindre externe ($b = 38 \text{ mm}$) (fig. 21) entre lesquels règne

un champ électrique à symétrie cylindrique ϵ , indépendant de x , dirigé perpendiculairement à l'axe Ox et dont l'intensité varie de façon inversement proportionnelle à la distance r du point considéré à l'axe, soit :

$$\epsilon = \frac{V_a - V_b}{r \operatorname{Log} \frac{b}{a}} = \frac{k}{r} \quad \left\{ \begin{array}{l} V_a : \text{potentiel du cylindre interne} \\ V_b : \text{potentiel du cylindre externe} \end{array} \right.$$

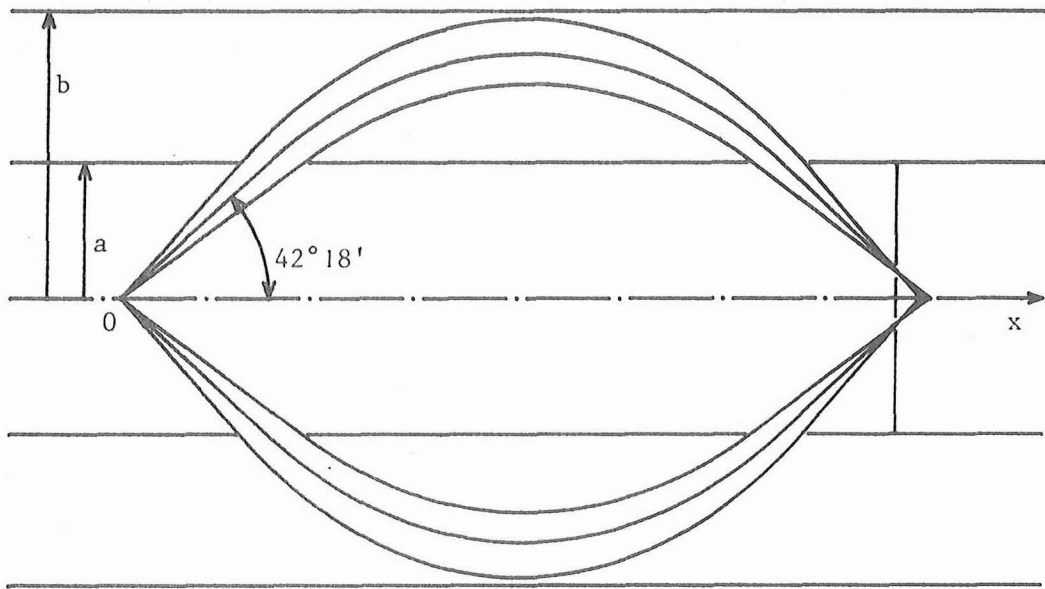


Figure 21 : Trajectoires des électrons dans l'analyseur cylindrique (échelle 1 : 1)

Un faisceau monocinétique de particules chargées, d'énergie E , émises depuis un point source situé sur l'axe Ox entre deux cônes d'axe Ox est focalisé au premier ordre en un point quelconque de l'axe pour une valeur convenable de $(V_a - V_b)$. Dans le cas particulier où l'angle d'émission moyen est de $42^\circ 18'$ et pour une valeur de k convenable ($k = 0,76$), le faisceau est focalisé au second ordre au point de l'axe situé à la distance $D = 6,13 a$ du point émissif. Il est donc possible, tout en gardant la même résolution, de travailler avec des faisceaux beaucoup plus ouverts et donc d'accroître la sensibilité. Une fente de sélection annulaire est placée à l'endroit où la trace du faisceau est minimale et ne laisse entrer dans le détecteur (un multiplicateur d'électrons) que les particules

d'énergie comprise entre E et $E + \Delta E$. L'analyse en énergie se fait alors en faisant varier la tension du cylindre externe, le cylindre interne étant relié à la masse. Comme dans le spectromètre magnétique présenté plus haut, la résolution relative $\rho = \frac{\Delta E}{E}$ est constante et le spectromètre "avantage" les particules de haute énergie*.

Pour réduire les distorsions du champ électrique au voisinage des fentes d'entrée et de sortie dans le cylindre interne, celles-ci sont munies de grilles et les isolateurs qui séparent les cylindres sont recouverts d'une mince couche de carbone afin de conserver des lignes de champ correctes en simulant des cylindres infinis. Un blindage en mu-métal permet d'atténuer les effets du champ magnétique terrestre. Compte tenu des caractéristiques géométriques de l'analyseur, l'énergie des particules analysées est reliée au potentiel du cylindre externe par la relation :

$$E = A V_b = 1,72 V_b$$

Cependant, si le point émissif n'est pas situé à la distance optimale du détecteur, le coefficient A est différent de 1,72 et la variation relative $\Delta E/E$ entre l'énergie effectivement analysée et la valeur théorique varie linéairement avec l'écart x à la position optimale (fig. 22) :

$$\frac{\Delta E}{E} = 10^{-2} x \quad (x \text{ en mm}).$$

Le faisceau étant collecté entre les angles $36^\circ 18'$ et $48^\circ 18'$, la résolution relative ρ est reliée au diamètre d de la tache émissive par la relation :

$$\rho = \frac{\Delta E}{E} = (0,166 + 1,1 d) \cdot 10^{-2}$$

soit $\rho \approx 4 \cdot 10^{-3}$ pour un diamètre de faisceau primaire de $220 \mu\text{m}$. L'angle solide de collection, compte tenu de l'ombre due aux supports du cylindre interne est :

$$\Omega = 0,2 \pi = 0,63 \text{ stéradian}$$

* E représente l'énergie des électrons dans l'analyseur, qui peut différer légèrement de l'énergie d'émission si l'on ne compense pas la différence des travaux de sortie de l'échantillon et de l'analyseur.

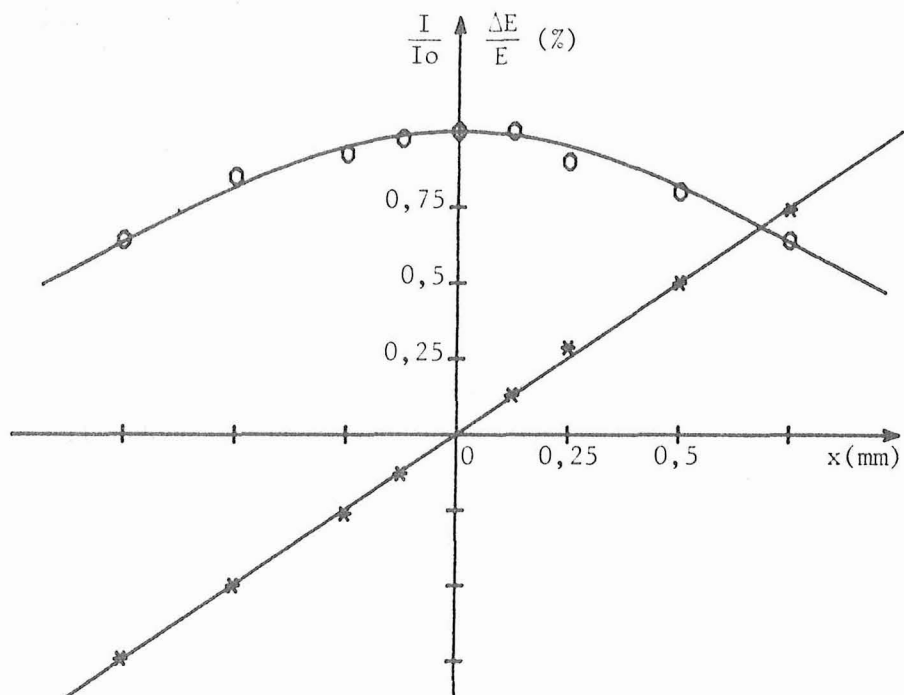


Figure 22 : Variation relative $\Delta E/E$ (en %) de l'énergie analysée par rapport à l'énergie théorique (*) et variation de l'intensité relative du signal (O) en fonction de l'écart x du point émissif à sa position optimale (analyseur cylindrique, modèle OPC-103-Riber) , $x > 0$ correspond à une source trop proche de l'analyseur

soit environ 300 fois plus que celui de l'analyseur magnétique. En fait, si l'on tient compte de la transparence, estimée à 80 %, des grilles d'entrée et de sortie du cylindre interne, l'avantage de l'analyseur cylindrique est ramené à 200.

Il faut noter que le positionnement du point émissif est critique non seulement pour la détermination de l'énergie des particules analysées, mais aussi pour la mesure du signal lui-même. Le signal décroît lorsque l'on s'éloigne de la position optimale et la variation atteint 20 % pour un écart de 0,5 mm (fig. 22). Dans notre montage, la position optimale est située à environ 6,5 mm de la face avant de l'analyseur cylindrique.

A l'intérieur du cylindre interne est disposé un canon à électrons coaxial permettant d'obtenir un courant maximal de 2 mA à une énergie de bombardement de 3 keV. Un système de deux paires de plaques de déflexion permet de déplacer l'impact du faisceau électronique sur la surface de l'échantillon pour assurer la coïncidence des axes de l'analyseur et du faisceau ou éventuellement analyser une région située en dehors de l'axe du système. Les conditions usuelles d'utilisation correspondent à une énergie de 3 keV et à un courant primaire de 5 à 10 μ A. Dans ces conditions, on peut focaliser le faisceau sur l'objet de façon à obtenir un spot dont la largeur à mi-hauteur est de 220 μ m (cette mesure est obtenue en déplaçant un cylindre de Faraday muni d'un diaphragme de 50 μ m perpendiculairement au faisceau et en mesurant la distance séparant les deux points pour lesquels l'intensité mesurée est égale à la moitié de l'intensité maximale).

3. Source d'ions

Pour pouvoir utiliser l'analyseur cylindrique pour l'étude de l'émission des électrons Auger sous bombardement ionique, il faut disposer d'une source d'ions focalisant les ions primaires sur une aire suffisamment réduite pour conserver la résolution du système. De plus, il est indispensable d'avoir un système à pompage différentiel pour garder un bon vide au niveau de l'échantillon, contrairement aux sources d'ions de décapage classiques qui sont immergées dans l'enceinte. En fait, la source d'ions est analogue à celles que l'on utilise pour l'étude de l'émission ionique secondaire, mais les sources commerciales classiques ne permettent pas des énergies de bombardement suffisamment élevées. Nous avons donc repris la source à excitation haute fréquence de l'analyseur magnétique en l'adaptant pour pouvoir l'utiliser sur l'analyseur électrostatique.

Le système de bombardement comprend la source d'ions à excitation haute fréquence avec son système d'extraction, un condenseur, un système de déflexion et un objectif (fig. 20).

. La source d'ions et son extraction sont identiques à celles utilisées pour l'analyseur magnétique et pourraient être remplacées par la source à ions alcalins. Une anode à la masse permet l'accélération des ions.

. Le condenseur est une lentille à trois électrodes, située juste derrière le système d'accélération, qui permet de focaliser le faisceau à l'intérieur du diaphragme d'isolement de 0,6 mm de diamètre qui sépare la région du vide secondaire de la source d'ions et la région ultra-vide de l'enceinte. Le condenseur fournit une image du diaphragme d'extraction (diamètre 0,6 mm), de même dimension que celui-ci et située dans le plan du diaphragme d'isolement.

. Le système de déflexion, situé dans la partie ultra-vide, comporte 2 systèmes de 4 plaques de déflexion, situés l'un derrière l'autre, qui permettent d'effectuer un déplacement latéral ou un pivotement du faisceau. En fait, pour des raisons de simplification des connexions internes, mais que l'on peut modifier, les plaques des 2 systèmes sont reliées 2 à 2 de façon croisée (plaque supérieure de l'un avec la plaque inférieure de l'autre, etc...) ce qui permet d'obtenir un déplacement latéral du faisceau parallèlement à lui-même sans pivotement, comme une lame à faces parallèles pour un faisceau lumineux. Entre le diaphragme d'isolement et le système de déflexion, un diaphragme isolé permet de collecter une faible partie du faisceau et d'en contrôler ainsi la stabilité.

. L'objectif est une lentille à trois électrodes, identique au condenseur, travaillant avec un grandissement de 0,5. Il permet de focaliser le faisceau sur l'axe de l'analyseur cylindrique en une tache de 0,3 mm de diamètre environ.

Pour déterminer l'emplacement des lentilles, leurs aberrations et la taille des diaphragmes qui limitent le faisceau, nous avons réalisé un calcul des trajectoires au moyen d'un ordinateur. Le programme que nous avons mis au point permet d'étudier chaque élément (espace accélérateur, condenseur, objectif) séparément, puis l'ensemble des trois éléments les uns à la suite des autres. Cependant, il ne tient aucun compte des effets de charge d'espace qui peuvent ne pas être négligeables au niveau de la source, du diaphragme d'isolement ou de l'objet.

Le programme, uniquement utilisable pour les systèmes à symétrie de révolution, effectue d'abord la résolution de l'équation de Laplace par

une méthode d'itération à 5 points pour obtenir la carte des potentiels, puis effectuée le calcul des trajectoires des particules par la méthode de Runge-Kutta [129]. La résolution de l'équation de Laplace est très longue et occupe la quasi-totalité du temps de calcul : le temps de calcul est de l'ordre de 2 heures sur l'ordinateur dont nous disposions à l'époque (B 1700 de Burroughs) ; il serait encore de l'ordre de 5 minutes sur le CIRCE d'Orsay (évaluation pour un calcul analogue utilisant un programme dérivé du nôtre et destiné à l'étude de l'optique de transfert de l'analyseur ionique [130]); c'est pourquoi, une fois calculée, la carte des potentiels est conservée sur disque dans l'ordinateur pour une utilisation ultérieure. Seules les modifications géométriques des électrodes nécessitent un nouveau calcul de la carte des potentiels, les modifications de potentiel des électrodes se ramenant à des modifications linéaires de la carte des potentiels. Pour résoudre l'équation de Laplace, l'espace est quadrillé uniformément selon un pas constant d'autant plus fin que les trajectoires étudiées s'approchent plus des électrodes, ou que les différences de potentiel sont importantes vis-à-vis de l'énergie des particules ; en particulier, le calcul de l'espace d'accélération demande un quadrillage très fin pour éviter que l'énergie d'une particule ne varie trop d'un point du quadrillage à l'autre malgré la forte accélération globale (les ions extraits du plasma à 1 keV environ sont accélérés jusqu'à 10 keV, soit une multiplication par 10 de l'énergie cinétique). Plus le quadrillage est fin, plus le nombre de points est important et plus le calcul est long (le temps de calcul varie approximativement comme le carré du nombre de points). Le nombre de points est en général égal au produit de la longueur totale du système multiplié par le rayon maximal et divisé par le carré du pas du quadrillage ; pour diminuer le nombre total de points, nous avons éliminé tous les points situés au-delà des électrodes même quand leur distance à l'axe est inférieure au rayon maximal, ce qui nous a permis de réduire de 25 % le nombre des points de l'espace d'accélération et d'un facteur 3 celui des lentilles en tenant compte en outre de leur symétrie par rapport au centre. Le gain de temps de calcul ainsi réalisé peut être estimé à 2 pour l'espace d'accélération et à 9 pour les lentilles.

Le calcul global des trajectoires depuis le trou d'extraction jusqu'à l'objet pour un ensemble de conditions initiales diverses (énergie, position

et angle de départ) est ensuite effectué, pour l'ensemble des trajectoires, successivement pour chaque élément (espace d'accélération, condenseur, objectif). Pour cela, il suffit de reprendre, pour l'élément considéré, la carte du potentiel qui a été rangée sur le disque, de traiter l'ensemble des trajectoires, puis, après avoir tenu compte éventuellement d'un espace sans champ électrique entre les éléments, de recommencer pour l'élément suivant. Les trajectoires qui touchent une électrode sont automatiquement éliminées *.

L'ensemble de cette étude nous a permis d'optimiser la taille des diaphragmes nécessaires pour limiter les aberrations chromatiques et d'ouverture. Le faisceau initial a ainsi été réduit à un cône de demi-angle au sommet égal à $2^{\circ}30'$ pour limiter la taille maximale du faisceau à 0,3 mm au niveau de l'objet. La source d'ions étant inclinée à 80° par rapport à l'axe de l'analyseur cylindrique, l'objet doit être incliné raisonnablement par rapport à l'axe du faisceau pour éviter un agrandissement trop important du spot qui conduirait à une forte détérioration de la résolution. Cependant, l'angle d'inclinaison α entre la normale à l'échantillon et l'axe de l'analyseur ne doit pas dépasser 42° si l'on veut ne pas perdre les trajectoires émises à 48° de l'axe (fig. 23). A un faisceau primaire circulaire de diamètre d_0 correspond un spot elliptique de hauteur d_0 et de largeur $d_0/\sin(\alpha + 10)$. La largeur équivalente de la source pour l'analyseur cylindrique est :

$$d = d_0 \frac{\sin(90 + 48 - \alpha)}{\sin(\alpha + 10)} \frac{1}{\sin(90 - 48)} = d_0 \frac{\sin(138 - \alpha)}{\sin(\alpha + 10)} \frac{1}{\sin 42}$$

pour $\alpha = 30^{\circ}$ on obtient $d = 2,2 d_0$

* Actuellement, l'étude d'une lentille électrostatique est beaucoup plus facile en utilisant un ordinateur de bureau (par exemple de type HP 9845 comme celui dont nous disposons au laboratoire), qui bien que lent (temps de calcul du potentiel de l'ordre de l'heure), permet une visualisation très rapide des diverses trajectoires (quelques secondes par trajectoire) et est d'une utilisation beaucoup plus souple que les gros ordinateurs classiques. Le programme que nous avons mis au point pour ce système est nettement plus performant que celui qui avait été développé auparavant (pour le B 1700 ou le CIRCE) et permet de traiter un tableau de potentiel d'environ 6000 points actuellement (taille mémoire actuelle 32 K-octets ; pour une mémoire de 64 K-octets, le nombre total de points serait de 14000).

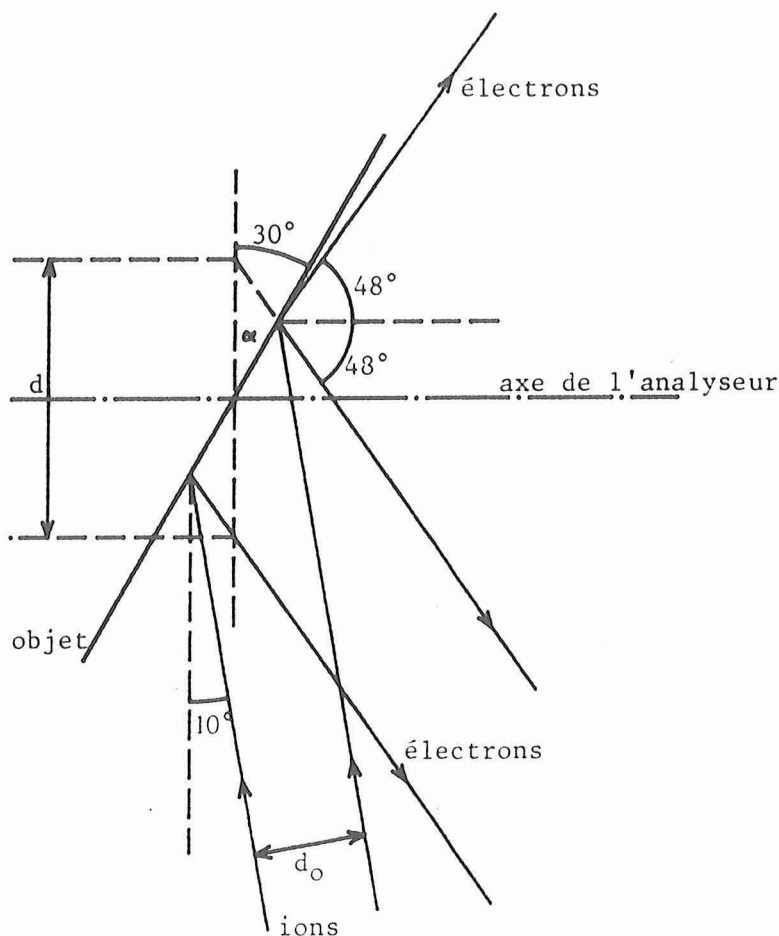


Figure 23 : Disposition de l'objet par rapport à l'analyseur et au faisceau d'ions (échelle 50 : 1)

Pour un diamètre de faisceau $d_0 = 0,3$ mm, on obtient donc un spot elliptique de $0,3$ mm x $0,5$ mm correspondant, pour l'analyseur cylindrique à une source elliptique de $0,3$ mm x $0,7$ mm. La résolution relative vaut alors $\rho = 0,9$ % et est donc équivalente à celle de l'analyseur magnétique.

Toutefois, la loi d'émission de la source n'étant pas connue, il est impossible de prendre en compte la charge d'espace pour le calcul des trajectoires et de connaître la répartition de la densité ionique à l'intérieur du faisceau. Du fait de la forte intensité du faisceau primaire obtenu, cette charge d'espace n'est en fait pas négligeable et a pour effet de repousser les points de focalisation ; il convient donc soit de surexciter

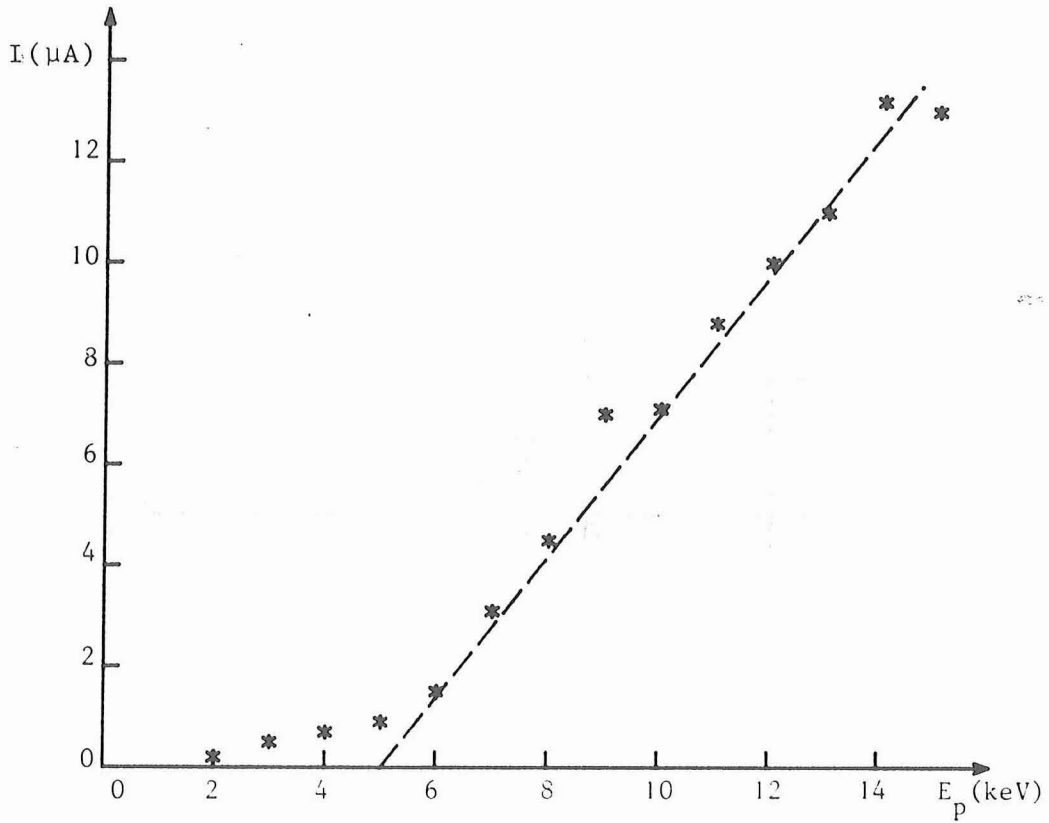


Figure 24 : Variation de l'intensité I du faisceau d'ions primaires (Argon) en fonction de l'énergie de bombardement E_p

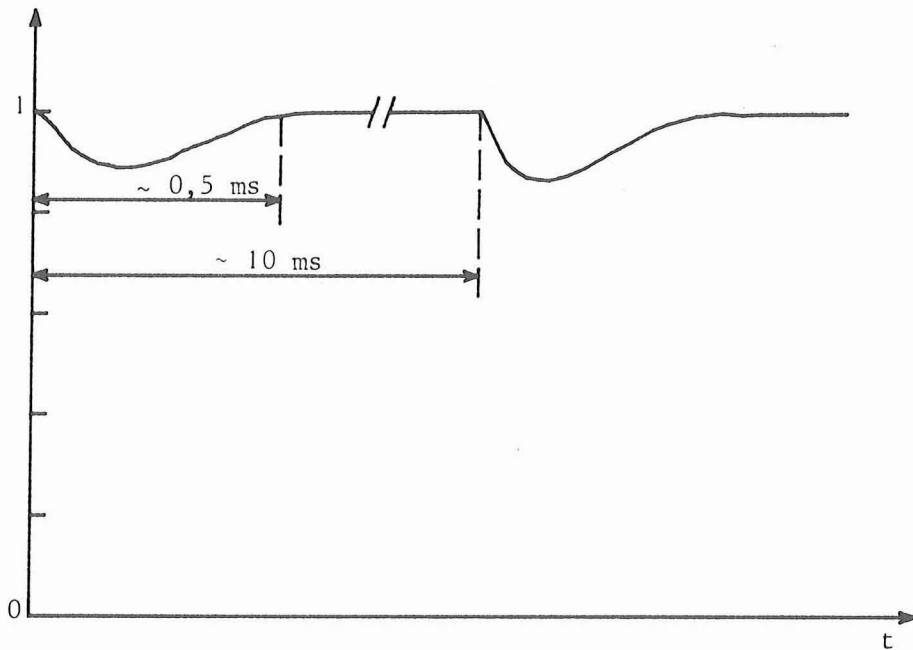


Figure 25 : Variation de l'intensité relative du faisceau d'ions en fonction du temps

les lentilles, ce qui empêche l'utilisation d'une alimentation électrique unique pour l'accélération et les focalisations, soit de diminuer légèrement le diamètre de l'électrode centrale des lentilles pour augmenter leur convergence. Etant donné les fortes intensités de faisceau que nous avons obtenues, nous avons ainsi été amenés à réduire de 10 % le diamètre des électrodes centrales des deux lentilles par rapport aux valeurs calculées. La modification de la distance de focalisation due à la charge d'espace est d'environ 15 mm et est en accord avec la variation que l'on peut estimer à partir de la connaissance de l'angle maximal d'ouverture et de l'intensité globale du faisceau [132].

La source d'ions à excitation haute fréquence permet d'obtenir des ions dont l'énergie est comprise entre 2 et 16 keV avec une intensité variant d'environ 0,1 à 13 μ A pour l'argon (fig. 24). Le courant, dont on mesure la valeur moyenne au moyen d'un microampèremètre, est en réalité pulsé avec une période de l'ordre de 10 ms dont la valeur dépend des réglages électriques et de la pression du gaz dans la source. L'amplitude de modulation varie rapidement avec les réglages du canon à ions et peut même atteindre 100 % ; lorsque les réglages sont corrects, elle est de l'ordre de 10 % (fig. 25). Les inconvénients liés à cette modulation du faisceau d'ions sont en fait éliminés par les systèmes de détection soit à cause de leur constante de temps très supérieure (détection synchrone ou picoampèremètre), soit par l'effet d'intégration du moyennneur.

Une partie des ions formés dans la source à haute-fréquence peut être neutralisée par transfert de charge à la suite de collisions à l'intérieur du canal d'extraction où la pression est encore assez élevée. Ces particules neutres rapides ne sont pas accélérées par le système d'accélération et conservent une énergie de l'ordre du keV. Cependant, elles ne sont pas focalisées par le condenseur et ne peuvent parvenir à l'échantillon que si elles traversent le diaphragme d'isolement, ce qui limite l'ouverture du faisceau de neutres à un cône de 6' de demi-angle au sommet (le rapport des angles solides de collection des neutres par rapport aux ions est donc $1,6 \cdot 10^{-3}$). De ce fait, le nombre de neutres arrivant sur la cible est tout à fait négligeable. De plus le diamètre du faisceau de neutres sur l'objet est trois fois supérieur à celui du faisceau d'ions et les particules secondaires correspondantes sont moins bien collectées.

En utilisant les différentes entrées du cylindre de Faraday monté dans le porte-échantillon mobile, il est possible de mesurer l'intensité globale réelle du faisceau et sa répartition. Celle-ci correspond à une répartition gaussienne de $70 \mu\text{m}$ d'écart quadratique moyen (soit une largeur à mi-hauteur d'environ $170 \mu\text{m}$ et un diamètre maximal de $340 \mu\text{m}$ environ) (fig. 26). Pour un courant global de $10 \mu\text{A}$, la densité moyenne est de $110 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ et la densité maximale de $350 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ au centre du faisceau. La moitié du courant total est concentrée dans un cercle de $170 \mu\text{m}$ et 90 % du courant total dans un cercle de $270 \mu\text{m}$ de diamètre.

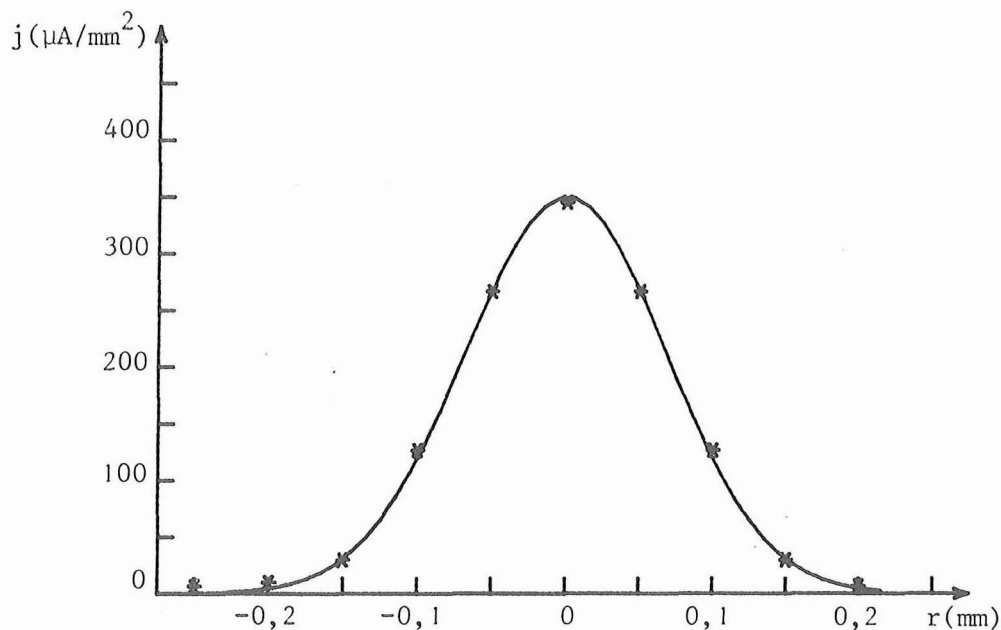


Figure 26 : Variation de la densité ionique j du faisceau en fonction de la distance à l'axe r (Energie 10 keV , intensité globale $\sim 10 \mu\text{A}$, mesure effectuée avec le diaphragme de $50 \mu\text{m}$; cf. § II.4)

Une autre méthode pour déterminer la taille et la répartition de courant à l'intérieur du faisceau consiste à bombarder un empilement de tôles de métal pour les percer successivement et obtenir ainsi une trace du faisceau. En utilisant 5 tôles de cuivre de $3 \mu\text{m}$ d'épaisseur, nous avons pu vérifier la décroissance de la densité ionique à partir du centre : le rayon du trou percé par le faisceau dans chaque tôle décroît pratiquement linéairement. La largeur à mi-hauteur du faisceau, mesuré par cette technique, est d'environ $190 \mu\text{m}$, ce qui est en accord avec les mesures précédentes.

Connaissant le temps de bombardement, on peut en déduire, accessoirement, le rendement de pulvérisation du cuivre ; dans les conditions de l'expérience (Ar^+10 keV, incidence normale), le rendement mesuré est de 6,2, ce qui est en accord avec les valeurs communément admises [82].

4. Dispositif porte-échantillons et de mesure du courant primaire

Le dispositif porte-échantillons est mobile en translation suivant les trois axes x, y, z et en rotation autour de l'axe vertical z perpendiculaire à l'axe de l'analyseur cylindrique. Il permet le montage simultané de six échantillons (diamètre 10 mm, épaisseur de l'ordre de 1 mm) et possède en outre un cylindre de Faraday muni de trois diaphragmes (fig. 27) de diamètres respectifs 750 μm , 200 μm et 50 μm qui permettent :

- soit une mesure absolue de l'intensité du faisceau primaire d'électrons ou d'ions (diaphragme de 750 μm) indépendamment des effets d'émissions secondaires

- soit un alignement des faisceaux primaires ou une mesure du profil d'intensité à l'intérieur du faisceau primaire (diaphragmes de 200 μm et de 50 μm).

Pour chaque cible, on peut utiliser de nombreux points d'impacts différents (environ 40) et monter éventuellement des échantillons en demi-lune pour augmenter le nombre d'échantillons différents ; dans ce cas, la séparation entre les échantillons est disposée horizontalement, car les déplacements verticaux du porte-objets peuvent s'effectuer par une simple modification de la cote z alors que, du fait de l'inclinaison des objets par rapport à l'axe de l'analyseur cylindrique, un déplacement horizontal nécessite en outre un nouveau réglage de la distance de l'objet par rapport à la face avant de l'analyseur.

Les échantillons sont disposés en deux séries de trois (fig. 27) sur les deux faces d'un dièdre d'axe vertical et d'angle au sommet 20° . Le passage d'un échantillon à l'autre s'effectue donc théoriquement soit par une

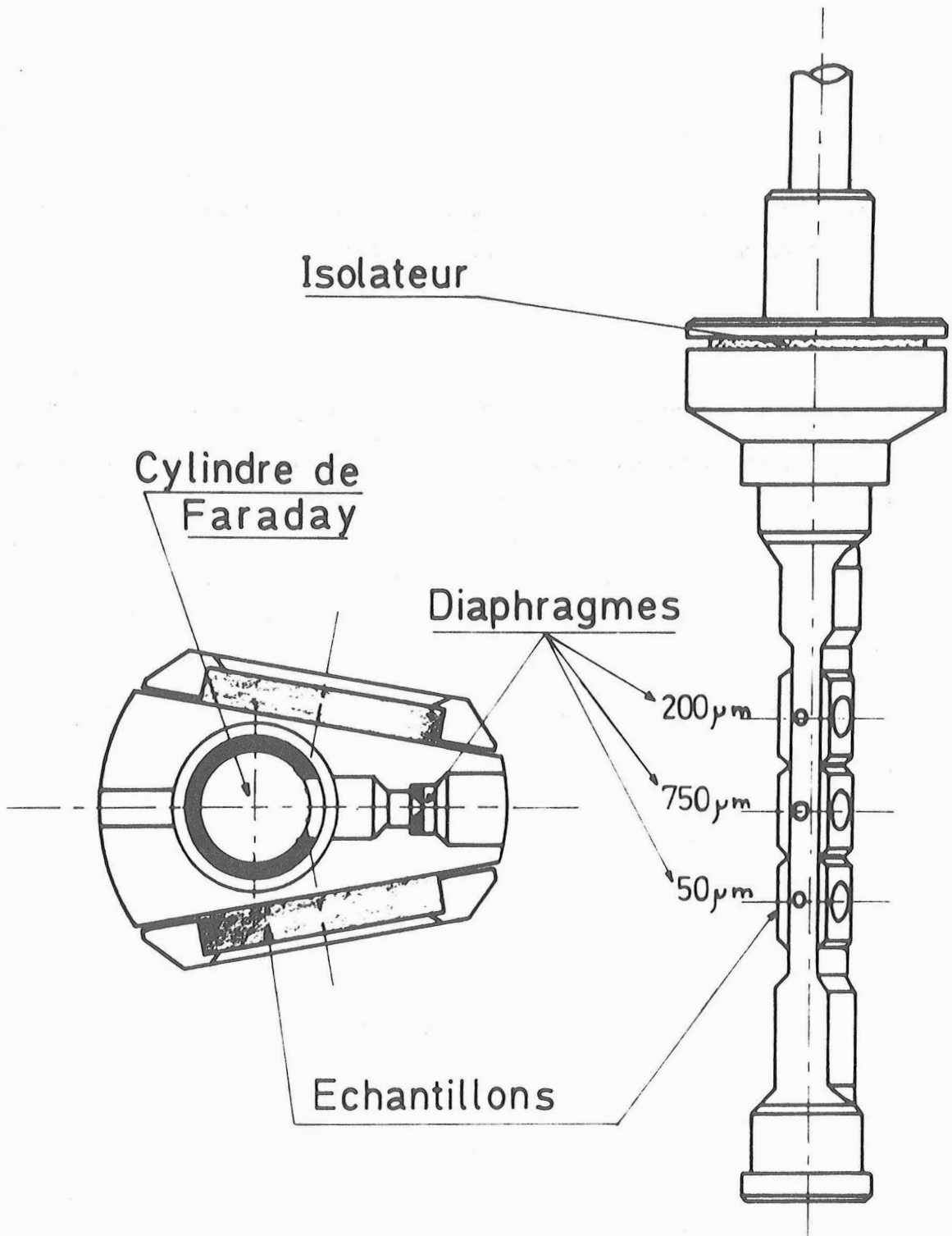


Figure 27 : Dispositif porte-échantillons et de mesure du courant primaire (échelle 1 : 1, détail du cylindre de Faraday échelle 4 : 1)

simple translation suivant z si les deux échantillons sont sur la même face du porte-échantillons, soit par une rotation suivie éventuellement d'une translation suivant z si les échantillons sont sur des faces opposées. En fait, l'axe de rotation du système n'étant pas strictement perpendiculaire à l'axe de l'analyseur et les épaisseurs des échantillons non rigoureusement identiques, il faut aussi recalibrer l'échantillon en modifiant les positions suivant x et y pour amener la face avant de l'échantillon étudié dans une position inchangée par rapport à l'analyseur cylindrique. Pour cela, on utilise le canon à électrons et l'on optimise le signal du pic élastique sur un échantillon en faisant varier la distance de l'objet par rapport à la face avant de l'analyseur. Les décalages des autres échantillons par rapport à l'échantillon de référence sont obtenus en mesurant le déplacement du porte-échantillons nécessaire pour que les pics élastiques de tous les échantillons correspondent exactement à la même énergie. On obtient ainsi la position de référence de tous les échantillons. On peut s'assurer par la suite du bon positionnement du faisceau d'ions (point d'impact sur l'axe de l'analyseur cylindrique) en vérifiant la disparition des pics de contamination (carbone, oxygène) obtenus lors du bombardement de la cible, simultanément par les ions et les électrons.

5. Obtention des spectres

L'analyse en énergie des électrons secondaires s'effectue en faisant varier la tension du cylindre externe de l'analyseur cylindrique au moyen d'une rampe linéaire (vitesse de balayage variable de 10 V/ms à 1,5 V/mn) dont on peut faire varier l'étendue entre 2 V et 3 000 V^{*}. Les électrons sont recueillis sur la première dynode d'un multiplicateur d'électrons, qui est portée à un potentiel positif (environ 300 V) pour améliorer son rendement pour les électrons de basse énergie et diminuer les variations du gain avec l'énergie des électrons incidents. Dans un tel montage, le signal est recueilli sur l'anode qui est portée à un potentiel d'environ

* L'alimentation de balayage standard (Riber TCA 300) a dû être modifiée par nos soins pour pouvoir être utilisée sur une faible étendue de balayage, typiquement de l'ordre de 10 V, pour l'étude des spectres à basse énergie (≤ 150 V) : dans ces conditions, l'alimentation ne permettait pas de fournir une largeur de balayage inférieure à 150 V.

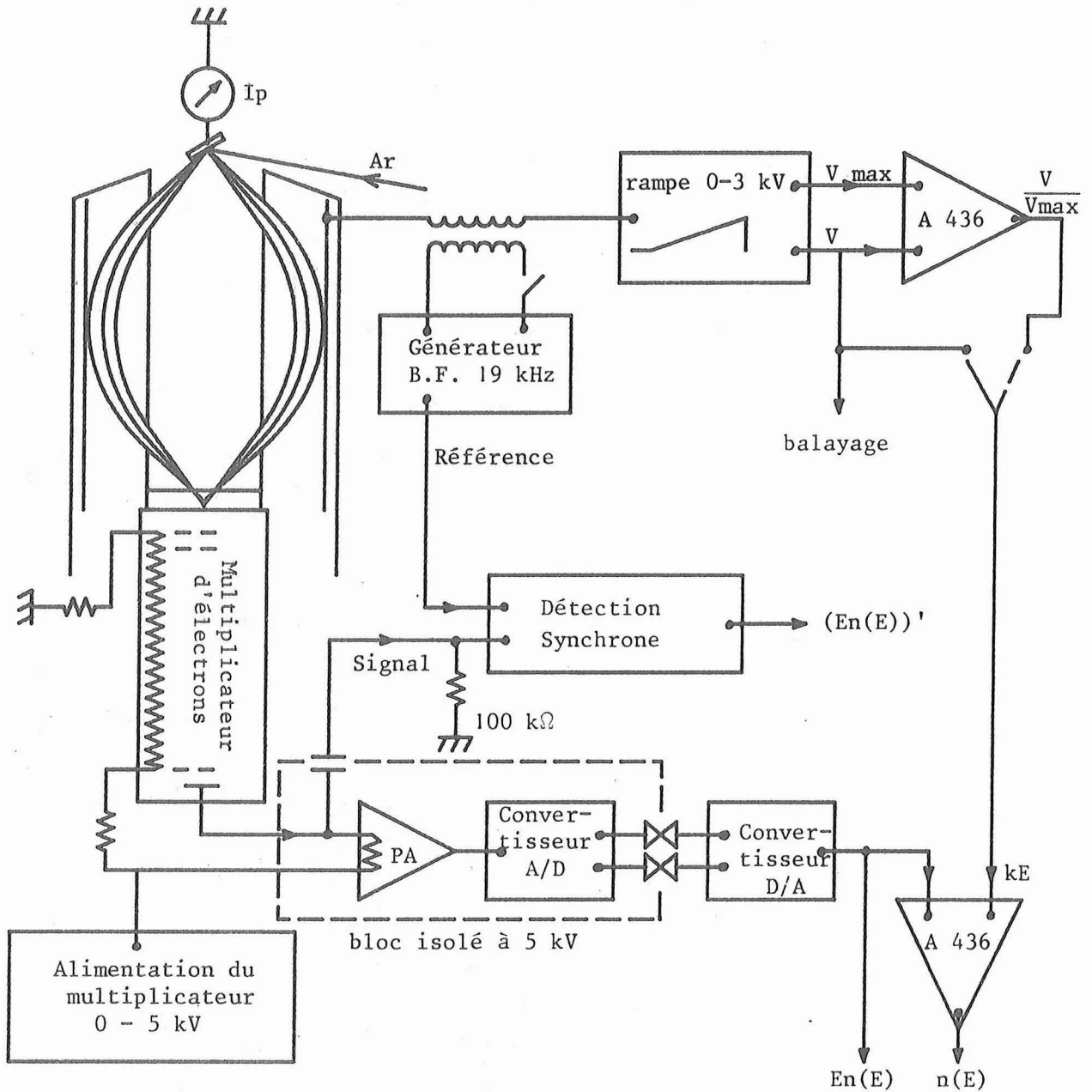


Figure 28 : Système de mesure de l'analyseur électrostatique

PA : préamplificateur (MOS 11 L RIBER)

A 436 : Circuits diviseurs de tension

Le balayage et les signaux $(En(E))'$, $En(E)$ ou $n(E)$ sont reliés à un oscilloscope à mémoire et à un enregistreur soit directement soit par l'intermédiaire du moyenneur.

3 000 V : il faut donc ramener le signal à la masse pour pouvoir enregistrer le spectre des électrons secondaires. Nous avons utilisé pour cela d'une part un dispositif classique utilisant une modulation en énergie du faisceau secondaire, un isolement capacitif et une détection synchrone pour obtenir la dérivée première (ou seconde) du signal, d'autre part un système, réalisé par nos soins, ne nécessitant pas de modulation et utilisant une transmission du signal sous forme numérique par des photocoupleurs, qui permet d'obtenir la distribution énergétique vraie des électrons secondaires (fig. 28). Il aurait aussi été possible de l'obtenir en utilisant une modulation en intensité des faisceaux primaires et une détection synchrone ou une technique de comptage lorsque le signal n'est pas trop important.

a) Système à modulation

La modulation du faisceau d'électrons secondaires est obtenue en superposant à la tension d'analyse une tension sinusoïdale de pulsation ω et d'amplitude faible par rapport à la largeur des pics étudiés. Pour une énergie d'analyse fixée, le signal de sortie comporte alors une composante continue et des composantes alternatives de pulsation $n\omega$ (n entier). La partie alternative du signal est appliquée à l'entrée d'une détection synchrone (PAR 186 A) par l'intermédiaire d'un condensateur d'isolement ; on peut donc mesurer l'amplitude de la composante de pulsation ω (éventuellement 2ω). La variation sinusoïdale de la tension du cylindre externe conduit à une variation sinusoïdale de l'énergie E des particules analysées :

$$E = E_0 + E_1 \sin \omega t$$

Le signal de sortie recueilli sur l'anode du multiplicateur d'électrons sera alors :

$$I(E) = \{N(E_0) + E_1^2/4 N''(E_0)\} + E_1 \sin \omega t \{N'(E_0) + E_1^2/8 N'''(E_0)\} + \dots$$

que l'on peut écrire plus commodément sous la forme :

$$I(E) = I_0 + \tilde{I} \sin \omega t + \tilde{\tilde{I}} \sin 2 \omega t + \dots$$

$N(E_0)$ est la répartition énergétique sans modulation ; N' , N'' , N''' sont les dérivées première, seconde, troisième de $N(E_0)$ par rapport à E_0 ; l'approximation est effectuée au 3ème ordre en E_1 en ne gardant que les termes de pulsation 0 et ω .

Dans le cas où le signal d'entrée correspond à une distribution de Gauss :

$$N(E) = \frac{N}{S\sqrt{2\pi}} \exp \left(- \frac{(E-E_0)^2}{2S^2} \right)$$

$$\text{et } N'(E) = - \frac{E-E_0}{S^2} N(E)$$

$$N''(E) = - \frac{N(E)}{S^2} \left\{ 1 - \frac{(E-E_0)^2}{S^2} \right\}$$

$$N'''(E) = - \frac{N'(E)}{S^2} \left\{ 3 - \frac{(E-E_0)^2}{S^2} \right\}$$

d'où :

$$I_0 = N(E_0) \left[1 - \frac{E_1^2}{4S^2} \left\{ 1 - \frac{(E-E_0)^2}{S^2} \right\} \right]$$

$$\text{et } \tilde{I} = N'(E_0) \left[1 - \frac{E_1^2}{8S^2} \left\{ 3 - \frac{(E-E_0)^2}{S^2} \right\} \right] \cdot E_1$$

Le terme continu I_0 comporte un maximum pour $E = E_0$ qui correspond à la valeur :

$$I_{0 \text{ max}} = N(E_0) \cdot \left(1 - \frac{E_1^2}{4S^2} \right).$$

$I_{0 \text{ max}}$ diffère de la valeur réelle $N(E_0)$ de 10 % pour $E_1 \sim 0,6 S$ et de 1 % pour $E_1 \sim 0,2 S$.

Le terme alternatif de pulsation ω présente un extrémum aux énergies $E = E_0 \pm S$. La hauteur "pic-à-pic" du terme de pulsation ω est donc :

$$\tilde{I}_{pp} = 2 E_1 N'(E_0) \left(1 - \frac{E_1^2}{4S^2} \right) = 2 E_1 \frac{N(E_0)}{S} \left(1 - \frac{E_1^2}{4S^2} \right)$$

\tilde{I}_{pp} diffère lui aussi de sa valeur théorique $2 E_1 N'(E_0)$ de 10 % pour $E_1 \sim 0,6 S$ et de 1 % pour $E_1 \sim 0,2 S$.

On s'intéresse en général au nombre total de particules, correspondant à l'aire de la distribution $N(E)$, qui n'est proportionnel à la hauteur maximale du pic I_0 que si S peut être considéré comme constant (pas de variation de la largeur du pic en fonction du paramètre étudié). Lorsque S n'est pas constant, il faut mesurer effectivement l'aire du pic. Lorsque l'on étudie des pics peu intenses par rapport à un fond continu variant lentement (ce qui est en général le cas en spectroscopie Auger sous bombardement électronique), on préfère en général déterminer N à partir du signal dérivé \tilde{I} : le terme \tilde{I} correspondant au fond continu est alors négligeable devant le terme \tilde{I} correspondant au pic alors que la situation est inversée pour les termes I_0 . Là encore, \tilde{I}_{pp} n'est proportionnel à N que si S est constant, en effet :

$$\tilde{I}_{pp} = \frac{NE_1}{S^2} \cdot \frac{2 \exp(-1/2)}{\sqrt{2\pi}} \sim 0,5 \frac{NE_1}{S^2}$$

Pendant, les deux extrémums de \tilde{I} sont justement distants de $\Delta E = 2 S$ et la quantité $(\Delta E)^2 \cdot \tilde{I}_{pp}$ est indépendante de S :

$$\tilde{I}_{pp} \cdot (\Delta E)^2 \sim 2 N E_1$$

L'utilisation de la dérivée première pour l'analyse Auger a conduit les utilisateurs à définir la "position" énergétique d'un pic comme le minimum de la dérivée première (il est en général mieux marqué que le maximum car les pics ne sont pas gaussiens et s'étendent vers les basses énergies). Cette valeur est évidemment supérieure d'une quantité S à la valeur vraie E_0 correspondant au maximum de $N(E)$.

Comme nous l'avons signalé antérieurement (§ 2), l'analyseur cylindrique fonctionne à résolution relative constante et avantage donc les hautes énergies. Ceci a pour effet de modifier le spectre obtenu (et sa dérivée) par rapport au spectre d'émission et de perturber les mesures si la largeur $2S$ d'un pic n'est pas très inférieure à l'énergie E_0 . En effet, à partir d'une distribution $n(E)$ à l'entrée de l'analyseur, on obtient une distribution $N(E)$ à la sortie de l'analyseur :

$$N(E) = n(E) E/\rho$$

dont la dérivée est :

$$N'(E) = \left\{ E n'(E) + n(E) \right\} / \rho .$$

$N'(E)$ n'est plus relié de manière simple à $n'(E)$ sauf pour les énergies élevées pour lesquelles $S/E \ll 1$.

En supposant toujours une distribution initiale $n(E)$ gaussienne, $N(E)$ présente un maximum dont la position est :

$$E = E_0 \left(1 + \frac{S^2}{E_0^2} \right) \quad (\text{au troisième ordre en } S/E_0)$$

et correspond donc à un déplacement relatif $\Delta E/E_0$ par rapport à E_0 :

$$\frac{\Delta E}{E_0} \sim \frac{S^2}{E_0^2}$$

les extrémums de la dérivée première $n'(E)$ sont eux aussi déplacés et correspondent à :

$$E_1 = E_0 + S \left(1 + \frac{S}{E_0} - \frac{1}{2} \frac{S^2}{E_0^2} \right)$$

et :

$$E_2 = E_0 - S \left(1 - \frac{S}{E_0} - \frac{1}{2} \frac{S^2}{E_0^2} \right)$$

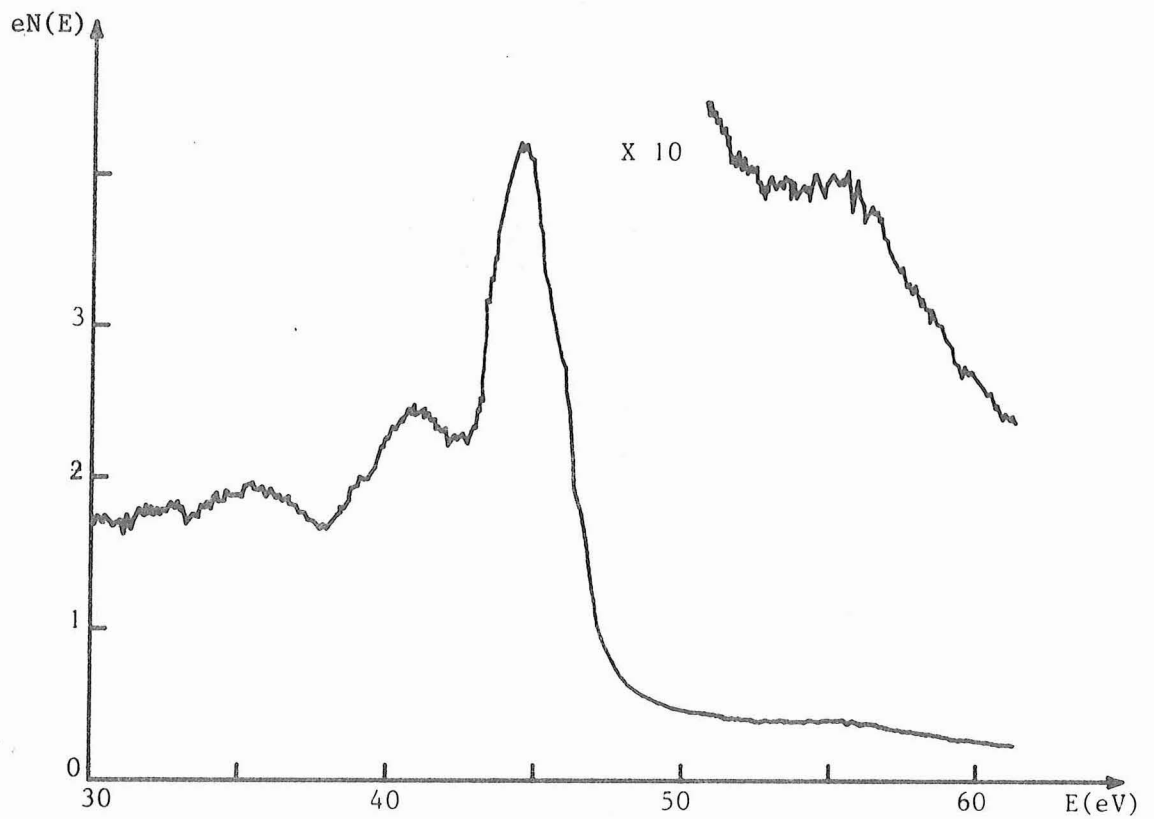
soit un écart $\Delta E'$ entre pics :

$$\Delta E' = E_1 - E_2 = 2 S \left(1 - \frac{1}{2} \frac{S^2}{E_0^2} \right)$$

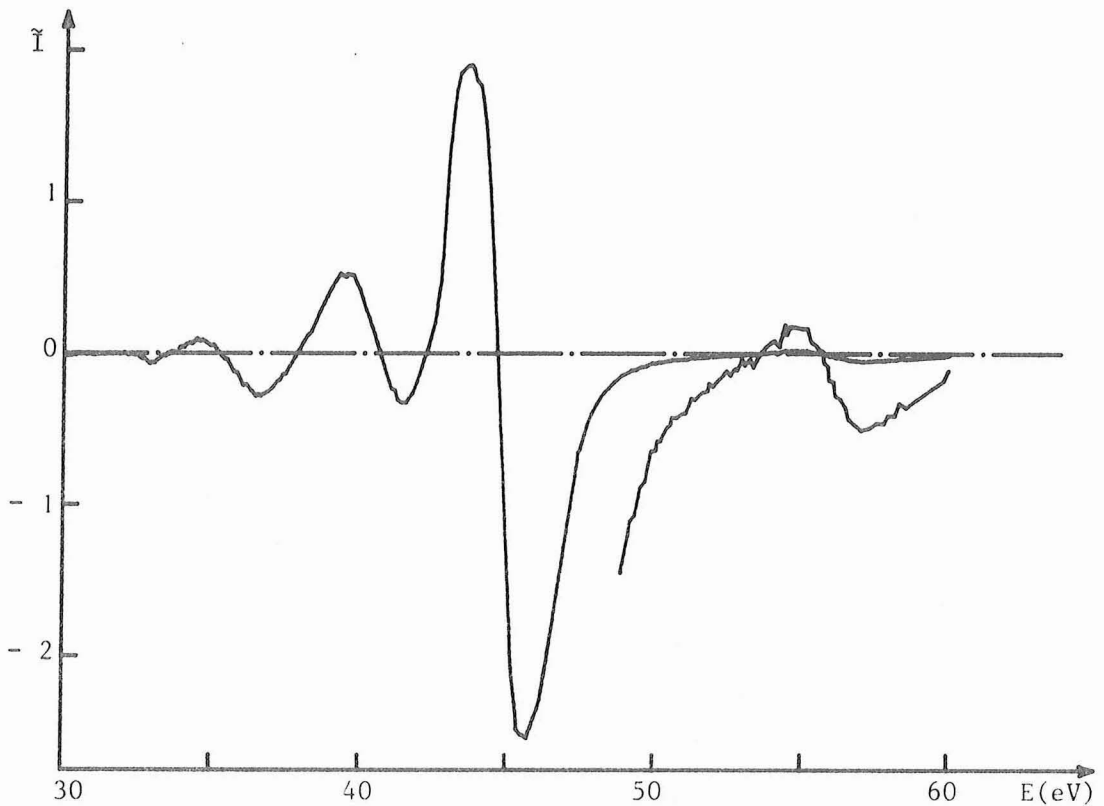
et un rapprochement relatif des pics égal à $\frac{S^2}{2E_0^2}$ par rapport à $n'(E)$. Le déplacement global des deux extremums est $\frac{S^2}{2E_0^2}$ identique au déplacement du maximum de $n(E)$. De plus, l'amplitude pic à pic $I_{pp}(\omega)$ est multipliée par $1 + \frac{S^2}{E_0^2}$.

En fait, étant donné les faibles valeurs de S/E_0 usuellement rencontrées ($S \sim 2$ eV, $E_0 > 20$ eV soit $S/E_0 \lesssim 0,1$), les modifications de spectre dues à l'analyseur cylindrique sont négligeables tant que l'on s'intéresse à l'évolution des pics fins. Par contre, il faut en tenir compte si l'on s'intéresse à la forme précise d'un pic.

Le canon à ions représentant une source de bruit H.F. importante, nous avons dû choisir une détection synchrone peu sensible à ce bruit et qui se trouve donc être relativement lente (constante de temps minimale 30 ms). De ce fait, la vitesse maximale de balayage est limitée à environ 3V/s. A cette vitesse et pour les réglages usuels (bombardement électronique, énergie des électrons primaires 3 000 eV, intensité $\sim 1 \mu A$, modulation 1 V c.à.c., sensibilité 20 μV), le rapport signal-sur-bruit au niveau du pic de l'oxygène (516 eV, échantillon d'aluminium) est d'environ 17 pour une constante de temps de 30 ms (temps global de mesure 20 secondes pour 60 eV). L'augmentation de la constante de temps permet d'améliorer le rapport signal-sur-bruit : en effet, ce dernier est inversement proportionnel à la racine carrée de la constante de temps. Un gain d'un facteur 10 dans le rapport signal-sur-bruit impose donc une constante de temps 100 fois plus forte, c'est-à-dire un temps de mesure 100 fois plus long (dans notre cas, de l'ordre de la demi-heure). Cependant, le temps de mesure ne peut être allongé démesurément, même si les stabilisations sont de très bonne qualité, car on risque des modifications dans le temps du phénomène physique lui-même et le spectre enregistré correspondra à des conditions expérimentales différentes entre les parties à basse et haute énergie.



a



b

Figure 29 : Distribution énergétique mesurée $eN(E)$ avec le système direct (a) et $\tilde{I} = \frac{edN(E)}{dE}$ avec la détection synchrone (b) en fonction de l'énergie analysée E . (Ar^+ 10 keV, 5 μA ; échantillon Mg ; temps de mesure : a = 10 s, b = 120 s ; modulation 0,5 V c.à.c.).

b) Système de mesure direct

Dans ce dispositif, le signal sortant du multiplicateur d'électrons est amplifié, puis numérisé dans un système référencé au potentiel de l'anode (3 kV) ; le signal numérisé (12 bits en série) est ensuite transmis par des photocoupleurs (isolement ≥ 5 kV) et est donc utilisable soit sous forme numérique, soit sous forme analogique après passage dans un convertisseur digital-analogique (Annexe II, |131|). Un circuit diviseur analogique permet d'obtenir, si on le désire, le rapport du signal de sortie à la tension appliquée à l'analyseur cylindrique, c'est-à-dire la distribution énergétique $n(E)$ réelle, non perturbée par l'analyseur, du moins tant que le gain du multiplicateur peut être considéré comme indépendant de l'énergie des électrons lors de leur impact sur la première dynode.

Le spectre obtenu avec le système direct n'étant pas dérivé, il se présente différemment des spectres habituels de la spectrométrie Auger : le maximum d'un pic est à sa "vraie" place et les pics se détachent moins bien du fond continu (fig. 29). Cependant, à traitement du signal équivalent, le rapport signal-sur-bruit du système direct est nettement supérieur *. En outre, la rapidité du système permet des balayages 250 fois plus rapides (jusqu'à 700 V/s) ce qui facilite les réglages de mise au point ou les balayages sur les grandes étendues d'énergie. On mesure alors un rapport signal-sur-bruit de 75 pour le pic d'oxygène (conditions identiques à celles du § 5.a, vitesse de balayage 700 V/s). Cependant, le fond continu correspond à environ 85 % du signal, c'est-à-dire que le rapport "signal utile"-sur-bruit se réduit à 11 bien que la situation soit favorable. Dans un cas peu favorable (pic de l'ordre de 1 % du fond continu), le résultat deviendrait douteux.

Il est alors intéressant de "traiter" le signal direct pour améliorer sa qualité et le comparer raisonnablement avec le signal dérivé traité par la détection synchrone. Pour cela nous avons utilisé (seulement pour les

* En spectroscopie Auger, l'utilisation de la dérivée est la méthode la plus fréquemment utilisée |108,111|, mais l'utilisation du signal direct pour les mesures précises devient plus fréquente et l'on utilise alors généralement une modulation de l'intensité du faisceau primaire au lieu d'une modulation de l'énergie d'analyse |132|.

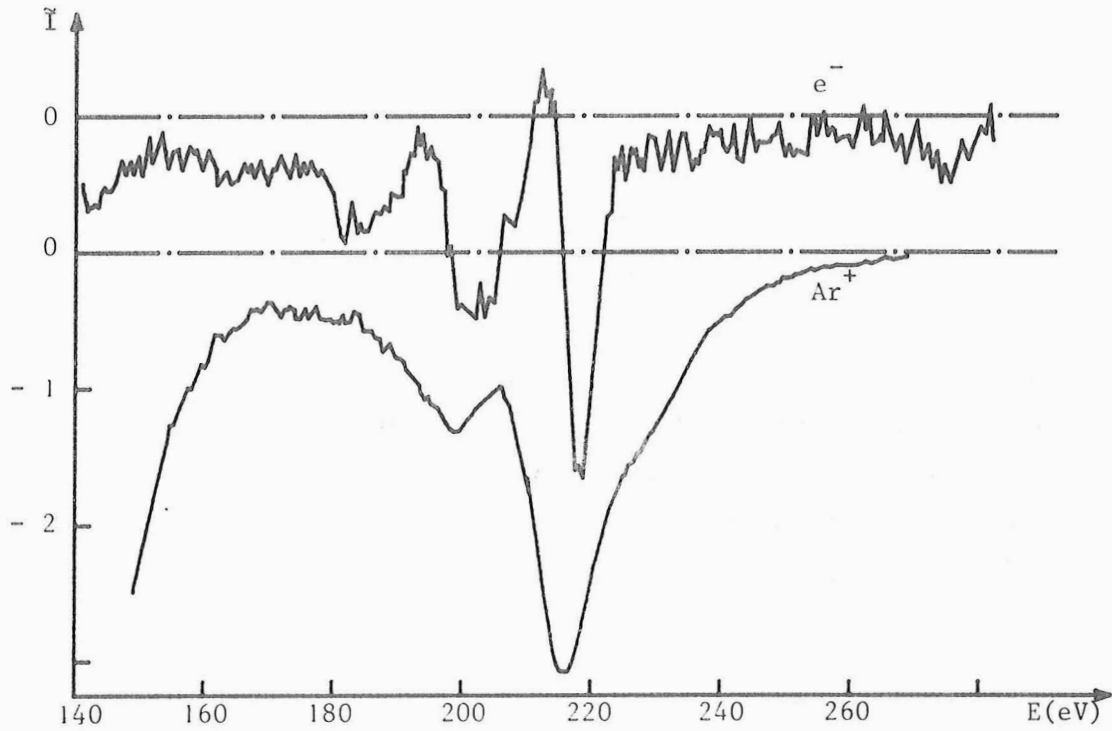


Figure 30 : Comparaison des spectres dérivés \tilde{I} correspondant à de l'argon implanté dans du silicium excité par bombardement électronique (2 keV, 7 μ A) ou ionique (Ar^+ 14 keV, 10 μ A). (Mêmes conditions expérimentales : vitesse de balayage 1V/s, constante de temps 0,1 s, modulation 3 V c. à c., sensibilité 50 μ V pleine échelle).

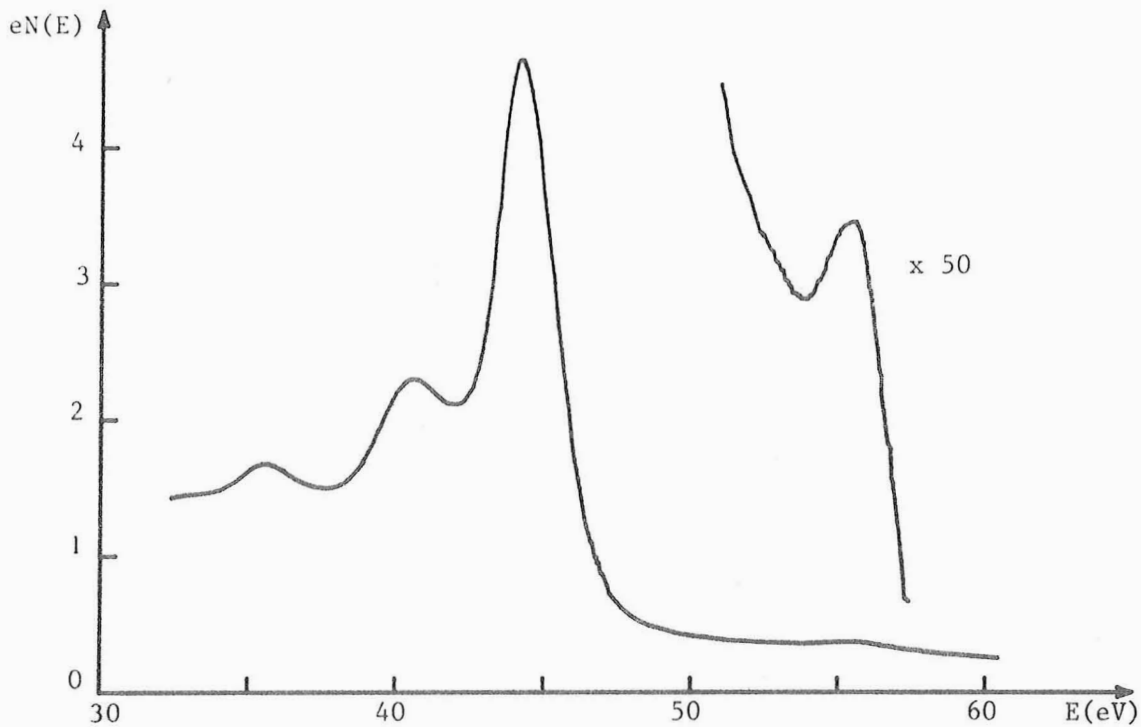


Figure 31 : Distribution énergétique mesurée $eN(E)$ avec le système direct et le moyeneur (Ar^+ 10 keV, 5 μ A ; échantillon Mg ; moyenne sur 2048 courbes ; temps global de mesure : 90 s).

expériences les plus récentes) un moyennneur numérique multicanal (PAR 4202) comportant deux voies de 1024 canaux. Dans un tel système, le spectre d'énergie est balayé un grand nombre de fois N et l'intensité du signal pour l'énergie E sommée à chaque passage dans le canal correspondant. Le signal utile croît donc proportionnellement au nombre de passages N tandis que le bruit ne croît que proportionnellement à \sqrt{N} . L'amélioration du rapport signal-sur-bruit croît donc comme la racine carrée du nombre de passages. Le spectre direct pouvant être balayé 250 fois plus vite que le spectre dérivé, on peut comparer ce dernier au signal direct moyenné sur 2^8 passages (256), soit une amélioration du rapport signal-sur-bruit de 16 : pour le pic oxygène déjà étudié, le rapport signal-sur-bruit vaut alors 1200 soit un rapport "signal utile"-sur-bruit de 150. Pour un pic annexe voisin, de hauteur 10 fois plus faible que le précédent, enregistré au même gain, le rapport "signal utile"-sur-bruit est d'environ 10 pour le signal direct et seulement 2 pour le signal dérivé. Le système de mesure direct est encore mieux adapté à l'étude des électrons Auger émis sous bombardement ionique, car le fond continu y est bien plus faible que lors du bombardement électronique du fait de l'absence du pic électronique élastique à haute énergie. Il faut cependant noter que l'absence de pic élastique diminue le bruit de fond sur le signal dérivé lui-même et permet donc d'utiliser la détection synchrone sur des échelles beaucoup plus sensibles que lors du bombardement électronique (jusqu'à 100 nV pleine échelle dans notre cas) (fig. 30). Cette amélioration du rapport signal-sur-bruit est de même nature que celle que l'on obtient en éloignant le pic élastique par une augmentation de l'énergie des électrons incidents.

Lors d'une moyenne par balayages successifs, chaque spectre individuel correspond à des conditions expérimentales indépendantes de l'énergie analysée ; s'il y a une modification des paramètres externes au cours de la mesure, son influence se fait sentir sur la totalité du spectre et le spectre final ne présente pas de distorsions si la variation du paramètre externe modifie seulement l'intensité du signal : la comparaison de plusieurs pics du même spectre est donc grandement facilitée (même si les intensités sont très différentes du fait de la très grande dynamique des mémoires numériques) (fig. 31). De plus l'utilisation des deux voies du moyennneur permet de con-

	Analyseur magnétique	Analyseur électrostatique
Résolution relative	1 %	0,9 %
Gamme d'énergie analysée	20 - 450 eV	20 - 3000 eV
Vitesse maximale de balayage	0,1 V/s	700 V/s
Angle solide de collection	$2 \cdot 10^{-3}$ sr	0,63 sr
Analyse angulaire	oui	-
Mesure de courant	Absolue	Relative
Nombre d'échantillons	1	6
Vide limite	$5 \cdot 10^{-8}$ Torr	$2 \cdot 10^{-10}$ Torr
Energie des ions primaires	2 - 16 keV	
Intensité du faisceau	0 - 10 μ A	0 - 13 μ A
Spot bombardé	\emptyset 0,7 mm	ellipse 0,3 x 0,5 mm
Densité moyenne maximale	25 μ A/mm ²	140 μ A/mm ²
Mesure du courant primaire	Absolue	Absolue
Contrôle du courant primaire	-	oui
Coupure mécanique du faisceau	-	oui
Bombardement électronique	-	oui

Tableau III : Résumé des caractéristiques comparées des deux analyseurs

server un spectre en mémoire pour le comparer à un autre (soustraction, rapport, ...) ou d'enregistrer le même signal avec des gains très différents pour obtenir simultanément les pics les plus intenses et les plus faibles. Si l'on utilise un nombre de passages pas trop élevé (≤ 128), on peut aussi enregistrer simultanément le signal direct et sa dérivée après la détection synchrone.

Résumé des caractéristiques

Les deux dispositifs présentés n'ont pas fonctionné en même temps et le plus récent a bénéficié de progrès successifs des techniques de mesure. Nous n'avons cependant pas refait toutes les expériences sur le dispositif le plus performant, ce qui explique les différences de nombre et de nature des renseignements expérimentaux entre des expériences voisines. La comparaison exacte des performances des deux appareils n'est pas possible, mais peut être raisonnablement estimée à partir du tableau III et de l'étude de quelques cas particuliers :

a) Emission Auger de l'argon lors du bombardement de titane (cf. chap. III)

Energie des électrons : 210 eV ; résolution ~ 2 eV

Energie minimale des ions pour observer le pic correspondant :

analyseur magnétique : 10 keV

analyseur électrostatique : 6 keV

soit une amélioration de sensibilité supérieure à 100.

En fait, il a été possible de mesurer pour ce même pic lors du bombardement de magnésium, sans l'utilisation du moyonneur, un pic (en mode dérivée) 600 fois plus faible que le pic correspondant au titane à 10 keV avec un rapport signal-sur-bruit de l'ordre de 2.

b) Emission Auger du magnésium (ions Ar^+ 3 keV 0,5 μA)

Energie des électrons : pic principal 44 eV

pic haute énergie 55 eV

résolution 0,4 eV

. analyseur magnétique :

hauteur du signal : $2 \cdot 10^{-14}$ A

rapport signal-sur-bruit : 2

nombre d'électrons émis dans la bande d'énergie : $\sim 2 \cdot 10^8$ /s

la limite de détection est de 10^{-14} A, ce qui correspond à

un nombre total d'électrons émis égal à 10^8 par seconde.

. analyseur électrostatique :

(système de mesure direct - 2048 passages - enregistrement simultané des deux pics - temps de mesure 90 s)

	pic principal	pic haute énergie
hauteur du signal	$1,2 \cdot 10^{-7}$ A	$2 \cdot 10^{-10}$ A
rapport signal-sur-bruit	4 000	7

On peut donc estimer l'amélioration de gain du système "analyseur cylindrique - multiplicateur d'électrons" à environ $1,7 \cdot 10^7$; cependant la limite de mesure pour un rapport signal-sur-bruit de 2 est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-11}$ A. L'amélioration réelle de sensibilité dans ces conditions est donc d'environ 2 500. Le nombre minimal d'électrons émis dans la bande d'énergie correspondante est d'environ $4 \cdot 10^4$ électrons par seconde.

Chapitre III

Emission Auger de l'Argon

I. INTRODUCTION : EMISSION AUGER DU PROJECTILE

L'émission Auger du projectile n'a évidemment aucun équivalent en spectroscopie Auger classique sous bombardement électronique. Dans l'étude des collisions atomiques en phase gazeuse, la distinction entre l'émission Auger caractéristique du projectile et celle de la cible n'a de sens que du point de vue de l'expérimentateur : dans le système du centre de masse, le projectile et la cible sont équivalents et la section efficace d'interaction pour une énergie de collision donnée ne dépend que de la nature et de l'état d'excitation des deux partenaires. Lors de l'utilisation d'une cible solide composée d'atomes M, pour chaque collision binaire individuelle projectile-atome cible, le rôle des deux partenaires est interchangeable, mais du fait de la forte densité de la cible et de la présence de projectiles implantés dans la cible, de nombreuses collisions différentes doivent être envisagées en plus de la collision projectile-atome M (cf. chap. I), à savoir les collisions primaires symétriques projectile-projectile implanté et les collisions secondaires. Si l'émission Auger caractéristique de la cible peut provenir des collisions primaires et secondaires, l'émission Auger caractéristique du projectile provient essentiellement, sinon exclusivement, des collisions primaires, du moins tant que la concentration en projectiles implantés reste faible, ce qui est le cas des gaz rares. De ce fait, la situation est tout à fait analogue à celle des collisions en phase gazeuse, à ceci près que la cible comporte deux composants : les atomes M et les projectiles implantés. Il est ainsi relativement facile de comparer les résultats expérimentaux obtenus à partir de cibles solides à ceux obtenus à partir de cibles gazeuses et de les confronter aux valeurs théoriques.

La majorité des expériences utilisant des cibles solides s'est portée sur l'émission Auger caractéristique de la cible, en général la plus importante, et seul un petit nombre d'expériences a été effectué sur l'émission caractéristique du projectile. Ces études ont porté sur l'argon |1,20,34,36,38,43,44,48,56|, le sodium |22,32,34,43,55|, le néon |30,43,49,50,55| et le krypton |56|. Toutes les transitions observées sont du type L_{23}^{MM} , à l'exception de celles du krypton (M_{45}^{NN}).

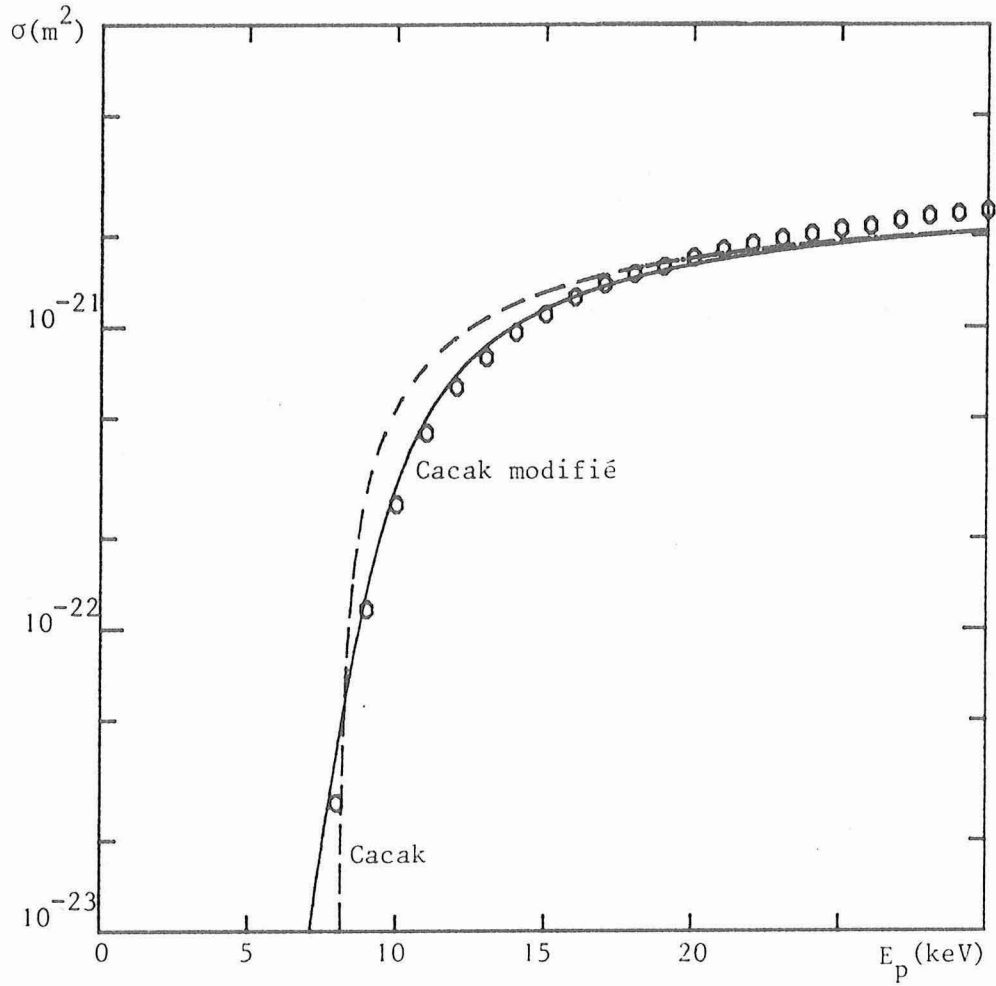


Figure 32 : Section efficace de collision argon-argon (excitation de l'orbitale $4f\sigma$)

- o : points expérimentaux (mesure par émission X) [96]
- : ajustement sur le modèle de Cacak ($r_c = 0,23 \text{ \AA}$) d'après Saris [96]
- : ajustement sur le modèle de Cacak modifié ($r_c = 0,218 \text{ \AA}$, $d = 0,007 \text{ \AA}$)

Pour simplifier la représentation, la section efficace du modèle de Cacak non modifié a été renormalisée à la valeur maximale du modèle modifié, ce qui correspond à une diminution d'environ 11 %.

L'excitation de la couche 2p de l'argon lors de collisions en phase gazeuse peut s'étudier soit par mesure des pertes d'énergie des particules primaires lors des collisions inélastiques [95,97,98,100,133,134], soit en suivant la désexcitation de l'argon, après la collision, par voie radiative [96,135,136] ou par effet Auger [61,64,65,72,99, 137 à 142]. La collision symétrique argon-argon et les collisions asymétriques entre un atome d'argon et un atome d'un élément voisin (Al, S, P, Cl, K, métaux de transition, ...) ont ainsi fait l'objet de nombreuses études. Les résultats obtenus sont en parfait accord avec la théorie de la promotion des orbitales moléculaires [60,66] qu'ils ont d'ailleurs contribué à établir.

1. Collisions dans les gaz

a) Collisions symétriques

Le diagramme de corrélation de la collision symétrique argon-argon a été calculé par Sidis *et al.* [97] et est présenté à la figure 7a. Comme nous l'avons signalé au chapitre I, il présente une forte promotion de l'orbitale $4f\sigma$ pour une distance internucléaire voisine de $0,25 \text{ \AA}$ ($0,5$ unité atomique) : c'est l'interaction de cette orbitale avec des orbitales vides ou partiellement remplies qui est responsable de l'excitation ultérieure du niveau 2p.

Les résultats expérimentaux obtenus en phase gazeuse, en particulier ceux de Saris en émission X [96,136] et de Fastrup *et al.* par mesure de pertes d'énergie des ions primaires [95], ont montré que la variation de la section efficace d'excitation du niveau 2p lors d'une collision argon-argon en fonction de l'énergie E_p de la particule incidente présente un seuil E_s voisin de 8 keV et croît rapidement au-dessus de cette valeur avant d'atteindre un palier conformément à la théorie de Cacak (fig. 32) (la distance critique correspondante est $r_c = 0,23 \text{ \AA}$ d'après Saris et $r_c = 0,247 \text{ \AA}$ d'après Fastrup *et al.*). A partir des résultats expérimentaux de Saris à basse énergie ($< 30 \text{ keV}$) [96], on peut déterminer les paramètres

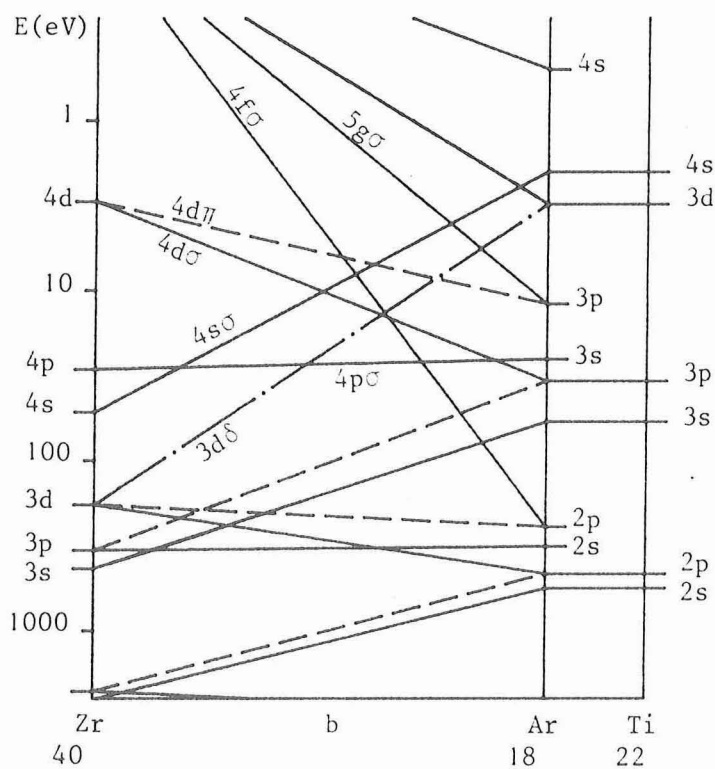
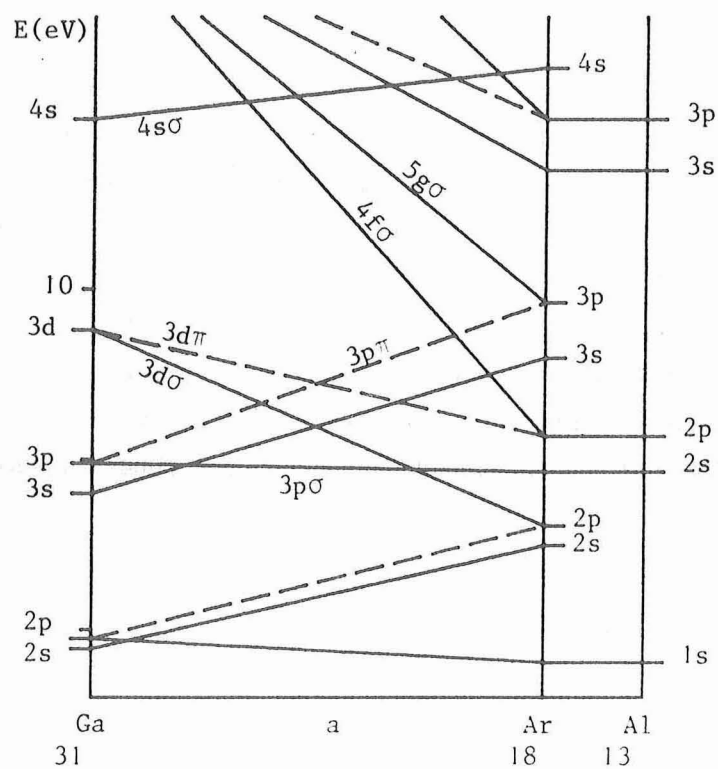


Figure 33 : Diagrammes de corrélation diabatiques des collisions argon-aluminium (a) et argon-titane (b).

r_C et d (largeur de transition) en utilisant la théorie de Cacak modifiée. On obtient alors un meilleur accord entre les résultats expérimentaux et la courbe théorique à basse énergie ($E_p < 20$ keV) qu'en utilisant le modèle de Cacak non modifié comme l'avait fait Saris (fig. 32). Les paramètres ainsi déterminés sont $r_C = 0,218 \text{ \AA}$, soit une énergie seuil $E_S = 9,3$ keV, et une largeur de transition $d = 0,007 \text{ \AA}$. L'écart entre les données expérimentales de Saris à haute énergie d'une part et les modèles théoriques de Cacak et de Cacak modifié d'autre part pourrait être dû à une modification du rendement de fluorescence liée à une variation de l'état d'excitation de l'argon avec l'énergie de collision. La valeur de la largeur de transition d ($0,007 \text{ \AA}$) est voisine de celle qui a été mesurée par diffusion inélastique par Thomson *et al.* [101] ($d = 0,009 \text{ \AA}$ pour $r_C = 0,236 \text{ \AA}$) (fig. 9).

b) Collisions asymétriques

Les diagrammes de corrélation des collisions asymétriques peuvent être estimés à partir de celui calculé par Sidis ou simplement tracés schématiquement. Ils varient peu lorsque l'on passe d'un élément à un élément de numéro atomique voisin, du moins tant que les numéros atomiques ne sont pas trop différents de celui de l'argon : c'est-à-dire tant qu'il n'y a pas d'inversion des niveaux atomiques correspondant au même nombre de noeuds de la partie radiale de la fonction d'onde. Il suffit donc de tracer les diagrammes de corrélation correspondant à chacune des deux situations typiques : d'une part la collision entre un atome d'argon et un atome de numéro atomique légèrement inférieur à celui de l'argon (l'aluminium par exemple) et d'autre part la collision entre un atome d'argon et un atome de numéro atomique légèrement supérieur à celui de l'argon (le titane par exemple). Dans le premier cas (Ar-Al) (fig. 33a), l'orbitale $4f\sigma$ est corrélée au niveau $2p$ de l'aluminium et l'excitation directe de la couche L de l'argon n'est pas possible. Dans le second cas (Ar-Ti) (fig. 33b), l'orbitale $4f\sigma$ est corrélée au niveau $2p$ de l'argon, ce qui permet une excitation facile de la couche L dès que l'énergie de collision est suffisante pour que l'interaction soit efficace. Les résultats expérimentaux obtenus en phase gazeuse sont en accord avec ces déductions [72,95,135,136,138,142] : il y a ex-

citation préférentielle de l'élément le plus léger et la distance critique décroît lorsque le numéro atomique croît [72,95,136].

Le maximum de section efficace pour l'excitation de l'argon est donc obtenu lors de la collision symétrique argon-argon. Lorsque le numéro atomique du partenaire de l'argon est plus petit que celui de l'argon, la section efficace d'excitation de l'argon est très faible : pour une collision argon-silicium ($\text{Ar} \rightarrow \text{SiH}_4$) le rapport des sections efficaces d'excitation de la couche 2p du silicium et de l'argon ($\sigma_{\text{Si}}/\sigma_{\text{Ar}}$) est d'environ 500 pour une énergie de collision voisine de 10 keV [142]. Au contraire, lorsque le numéro atomique de la cible est supérieur à celui de l'argon ($Z > 18$), la section efficace de collision σ est importante et décroît lorsque le numéro atomique croît.

c) Spectre Auger

Le spectre Auger de l'argon correspondant à une désexcitation de type LMM a été mesuré avec précision par excitation X (ESCA) [143] et les divers pics ont pu être identifiés [144] : les pics les plus importants correspondent à des transitions $L_2M_{23}M_{23}$ et $L_3M_{23}M_{23}$ d'énergie voisine de 205 eV. Les spectres obtenus par bombardement de protons sont tout à fait similaires, mais en général moins bien résolus [65,140]. Lorsque l'excitation est due à des collisions entre particules lourdes [61,64,65, 138 à 141], les spectres sont encore moins bien résolus, fortement déplacés et élargis par effet Doppler [139]. De plus, on peut observer un décalage supplémentaire vers les basses énergies si la couche M de l'atome émetteur est incomplète [138,145] : ce décalage est d'environ 12 eV par électron M manquant. La présence d'électrons Auger d'énergie voisine de 400 eV est rapportée par certains auteurs [63,141], mais mise en doute par d'autres [138]. Cette transition correspondrait à l'émission d'un électron Auger qui emporterait l'énergie provenant du comblement simultané de deux trous dans la couche L par deux électrons de la couche M (processus Auger à trois électrons).

2. Collisions dans les solides

Lors de l'utilisation de cibles solides, du fait de la présence d'argon dans la cible, on doit envisager a priori les deux types de collisions primaires : les collisions primaires asymétriques ($Ar \rightarrow M$) entre la particule incidente et un atome de la cible et les collisions primaires symétriques ($Ar \rightarrow Ar_{imp}$) entre la particule incidente et un atome d'argon précédemment implanté. Dès que l'énergie de bombardement est supérieure à l'énergie seuil correspondante ($E_S \sim 9 \text{ keV}$), les collisions primaires symétriques argon-argon implanté sont efficaces quelle que soit la cible et contribuent toujours à l'émission Auger caractéristique de l'argon. Le nombre des collisions correspondantes et donc l'intensité du signal Auger sont proportionnels à la densité atomique n_{Ar} d'argon implanté au voisinage immédiat de la surface. Du fait de la faible concentration d'argon implanté, les collisions primaires symétriques sont beaucoup moins nombreuses que les collisions primaires asymétriques et ne sont observables que si ces dernières sont très peu efficaces, c'est-à-dire si le numéro atomique de la cible est inférieur à celui de l'argon ou si l'énergie de bombardement est très inférieure à l'énergie seuil de la collision asymétrique Ar-M ($E_S(Ar-M) \gg E_S(Ar-Ar) \sim 9 \text{ keV}$).

Seules pourront être observées les collisions primaires donnant lieu à une désexcitation à l'intérieur d'une couche de la cible d'épaisseur e de l'ordre du libre parcours moyen électronique l , soit environ 8 \AA pour des électrons de 210 eV (cf. chap. I ou tableau V). Le nombre des désexcitations correspondantes sera donc :

$$N_p = (n_M \sigma_a + n_{Ar} \sigma_s) e N_I$$

où n_M et n_{Ar} représentent respectivement la densité atomique de la cible et la densité atomique de l'argon implanté, σ_a et σ_s les sections efficaces des collisions asymétriques et symétriques et N_I le nombre de particules incidentes. σ_a dépend de la nature de la cible, mais σ_s en est indé-

pendant. Lorsque $\sigma_a \approx 0$ (énergie très inférieure à l'énergie de seuil ou numéro atomique de la cible inférieur à celui de l'argon), N_p se réduit à :

$$N_p = n_{Ar} \sigma_s e N_I$$

La variation relative de N_p avec l'énergie du projectile est alors indépendante de la nature de la cible et sa valeur à une énergie donnée est essentiellement fonction de la densité atomique de l'argon implanté n_{Ar} et de l'épaisseur efficace e de la cible. Etant donné la faible valeur de e devant le libre parcours moyen des projectiles, en général seule la première collision primaire conduira à une désexcitation suffisamment proche de la surface pour pouvoir être observée et l'énergie de cette collision sera pratiquement égale à l'énergie de bombardement. Les sections efficaces σ_s et σ_a sont donc identiques à celles qui sont obtenues par des mesures dans les gaz et une comparaison entre résultats théoriques et expérimentaux est aisée. La détermination du type de collision primaire prépondérant peut être obtenue à partir de la mesure de l'énergie seuil E_s ($E_s \sim 9$ keV pour les collisions symétriques, $E_s > 10$ keV et variable avec le numéro atomique de la cible pour les collisions asymétriques) ou de l'observation du pic de double ionisation qui n'est observable que lors des collisions asymétriques.

Il faudrait aussi en principe tenir compte des collisions secondaires, à savoir les collisions secondaires symétriques entre deux atomes d'argon implantés et les collisions secondaires asymétriques entre un atome de la cible et un atome d'argon implanté :

- les premières peuvent être négligées parce que leur nombre est proportionnel au carré de la concentration d'argon et qu'elles supposent une collision primaire symétrique préalable plus efficace car à énergie plus élevée ;
- les secondes dépendent du numéro atomique de la cible mais peuvent être négligées dans la plupart des cas. En effet, si le numéro atomique de la cible est inférieur à celui de l'argon, les collisions secondaires asymétriques ($M-Ar_{imp}$), comme les collisions primaires cor-

respondantes, ne sont pas efficaces pour l'excitation de l'argon. Si le numéro atomique de la cible est supérieur à celui de l'argon, les collisions secondaires $M \rightarrow Ar_{imp}$ sont efficaces mais leur nombre dans la couche d'épaisseur e , proportionnel à la concentration d'argon, n'est pas important et elles peuvent être négligées devant les collisions primaires asymétriques.

On peut donc négliger les collisions secondaires tant que la densité de particules implantées reste faible et que l'énergie du projectile n'est pas très supérieure à l'énergie seuil E_s . Dans ce cas, en effet, le nombre de particules secondaires d'énergie supérieure à E_s reste faible et, de plus, leur direction s'écarte très peu de la direction initiale du projectile (choc quasiment de plein fouet), c'est-à-dire que les collisions secondaires correspondantes auront lieu à des distances de la surface beaucoup plus grandes que lorsque l'énergie de bombardement croît : pour un transfert d'énergie donné, l'angle de diffusion de la particule cible par rapport à la direction incidente croît avec l'énergie de collision (cf. chap. I), ce qui permet aux particules secondaires de s'éloigner moins de la surface de la cible (cet effet est augmenté lorsque l'angle d'incidence du faisceau primaire par rapport à la normale à la surface est grand, car des collisions secondaires peuvent alors avoir lieu très près de la surface). Les collisions secondaires pourraient ne pas être négligeables si la densité de particules implantées au voisinage de la surface était très grande, comme lorsqu'il y a création d'une couche chimisorbée en surface : par exemple, lors du bombardement par des ions Na^+ [32,43,55] d'une cible quelconque, on forme une couche superficielle de sodium à l'intérieur de laquelle peuvent avoir lieu tous les types de collisions (cf. chap. I) dont il faudrait alors déterminer les efficacités relatives comme nous le ferons au chapitre IV pour les collisions à l'intérieur d'une cible de magnésium ou d'aluminium.

La discussion précédente est en partie justifiée par les résultats expérimentaux que nous allons présenter maintenant et dont l'exploitation plus complète sera effectuée à la fin de ce chapitre. De plus, seuls se-

ront présentés les résultats que nous avons obtenus sur l'émission caractéristique de l'argon qui forment un ensemble original et cohérent et qui ont été les premiers à montrer que, malgré la plus grande complexité des collisions dans une cible solide, il est possible d'appliquer les modèles théoriques et de comparer les résultats obtenus en phase gazeuse aux résultats obtenus à partir de cibles solides. Nous avons préféré présenter en premier l'étude des cibles d'éléments légers (Mg, Al, Si, P) pour montrer l'importance de l'argon implanté dans ce cas, bien que cette étude ait en fait été réalisée postérieurement, et nous pourrions ainsi mieux en apprécier l'influence sur les résultats obtenus pour les éléments lourds.

II. CIBLES D'ELEMENTS LEGERS (Mg, Al, Si, GaP)

1. Spectres Auger

L'émission caractéristique de l'argon à partir de cibles d'éléments légers résulte essentiellement des collisions primaires symétriques et est en général très peu intense du fait de la faible quantité d'argon implanté au voisinage immédiat de la surface. Elle n'avait été antérieurement étudiée que dans le cas particulier du silicium [36,48] qui se trouve être particulièrement favorable à basse énergie (cf. plus loin). Bien que provenant du même mécanisme primaire (collision symétrique argon-argon), les spectres Auger présentent certaines caractéristiques liées à la nature de la cible.

Les spectres Auger de l'argon implanté dans une cible de magnésium ou d'aluminium se présentent sous la forme d'une large bosse se détachant peu du fond continu et s'étendant entre 150 et 250 eV environ avec un maximum vers 210 eV (fig. 34). Nous n'avons pu mettre en évidence aucune modification notable de la forme du spectre Auger en fonction de l'énergie de bombardement dans notre gamme d'énergie (6 à 16 keV, cf. plus loin § II.2.), mais seulement des variations d'intensité globale. L'étude du spectre dérivé, qui présente des pics beaucoup plus marqués que le spectre direct, est plus facile et parfaitement justifiée par le fait que le spectre ne se déforme pas lorsque l'énergie de bombardement varie. Sur le spectre dérivé,

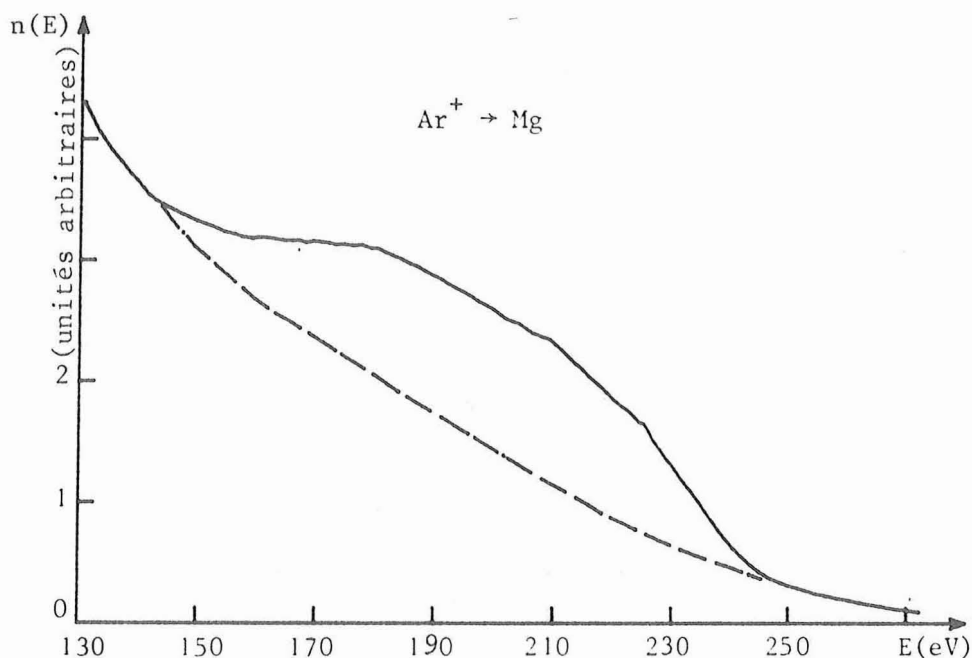


Figure 34 : Spectre Auger $n(E)$ de l'argon lors du bombardement d'une cible de magnésium par des ions Ar^+ de 15 keV.

le pic principal est situé à 216 eV^{*} et est précédé de deux à trois pics secondaires situés en dessous du pic principal respectivement à 10 et 20 eV pour le magnésium et à 15,30 et 45 eV environ pour l'aluminium (fig. 35). Ces pics secondaires sont identiques à ceux que l'on peut observer sur le spectre Auger de l'argon, implanté dans les mêmes matériaux, sous excitation d'électrons ou aux pics de pertes associées au pic élastique (pic correspondant aux électrons secondaires réfléchis élastiquement par la surface lors du bombardement par des électrons primaires et situé à une énergie égale à l'énergie de bombardement) : ces pertes correspondent donc très vraisemblablement à l'excitation d'un ou de plusieurs plasmons de volume. Lorsque l'on modifie l'énergie du faisceau d'ions primaires, la forme du spectre dérivé reste évidemment elle aussi inchangée et l'intensité relative des divers pics reste constante aussi bien pour un spectre donné (Mg ou Al) que pour les deux spectres l'un par rapport à l'autre : le rapport du pic principal de l'argon dans le magnésium au pic principal de l'argon dans l'aluminium est voisin de 2.

* Valeur mesurée sur la dérivée, donc supérieure à la valeur vraie.

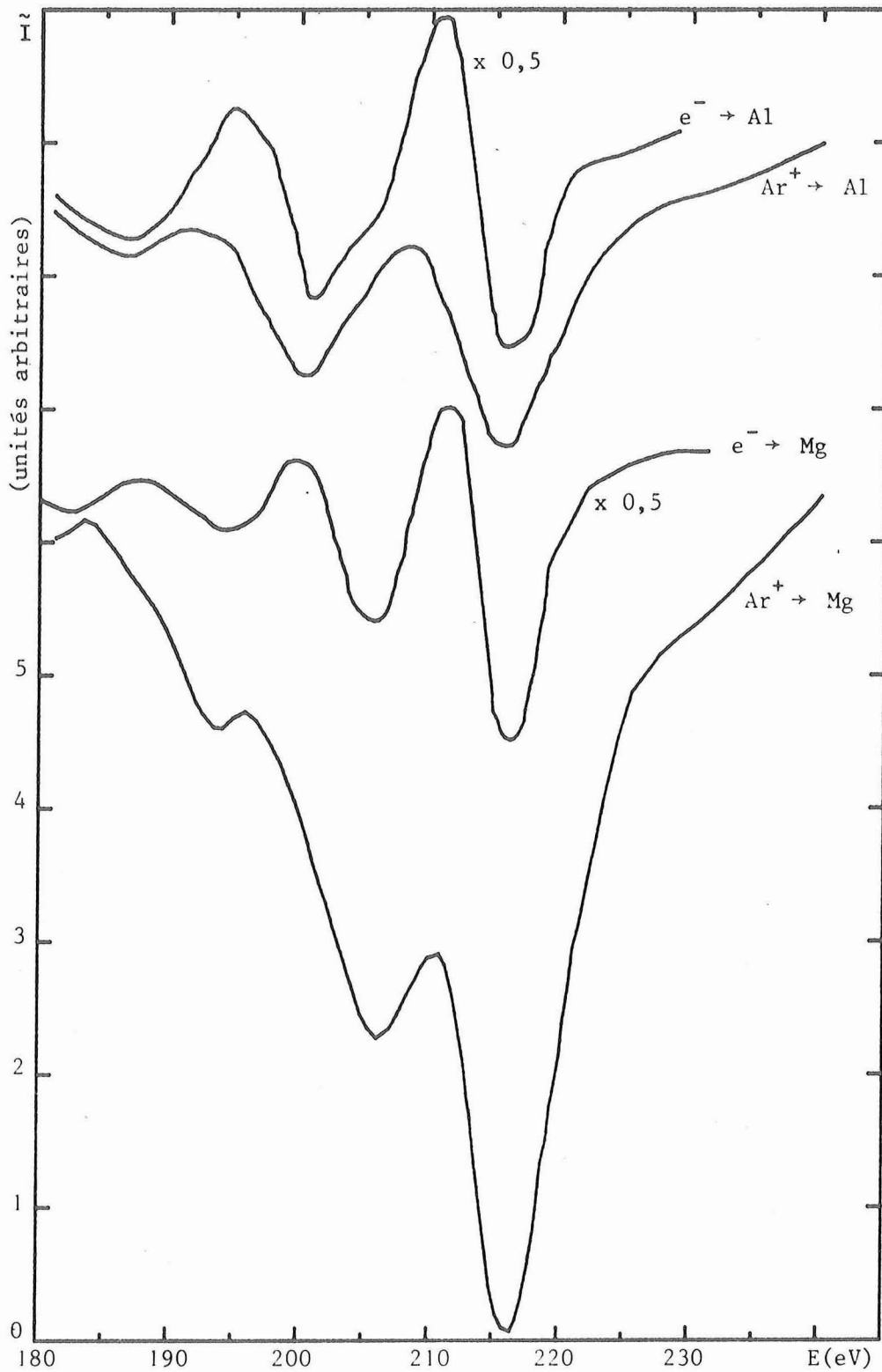


Figure 35 : Spectres dérivés de l'argon lors du bombardement d'une cible de magnésium ou d'aluminium par des ions Ar^+ de 10 keV ou des électrons de 3 keV (même courant primaire) après bombardement par des ions Ar^+ de 10 keV.

Les spectres obtenus par bombardement électronique, seul ou avec bombardement ionique simultané (fig. 35), sont par contre tout à fait similaires, mais présentent des pics plus marqués (excepté pour les plus hautes énergies de bombardement ionique, les pics Auger dus aux ions sont négligeables devant ceux dus aux électrons). L'intensité du pic principal est pratiquement indépendante de la nature de la cible et décroît légèrement lorsque l'on augmente l'énergie d'implantation (cf. § IV.3. et fig. 47).

Les spectres Auger de l'argon implanté dans le silicium et le phosphore de gallium^{*}, obtenus par bombardement ionique, sont similaires entre eux mais présentent quelques différences avec ceux obtenus à partir de cibles de magnésium et d'aluminium (fig. 36). Sur le spectre dérivé, on observe toujours le pic principal à 216 eV précédé de deux pics secondaires à 15 et 31 eV (plasmons de volume) environ en dessous du pic principal. Par contre, on observe un pic ou un épaulement supplémentaire à environ 14 eV au-dessus du pic principal. Lorsque l'on augmente l'énergie des ions primaires, ce pic à haute énergie (230 eV), très visible aux énergies de bombardement les plus basses (3-7 keV) s'estompe peu à peu pour ne plus former qu'un épaulement à peine perceptible lorsque l'on atteint 11 keV (fig. 37) [48]. De plus, si l'intensité du pic principal de l'argon dans le silicium est comparable à celle obtenue dans le magnésium à haute énergie (16 keV), sa décroissance avec l'énergie de bombardement est beaucoup moins rapide et l'énergie seuil E_s correspondante est beaucoup plus faible qu'avec les cibles de magnésium ou d'aluminium. L'évolution avec l'énergie de bombardement du pic principal de l'argon dans GaP est identique à celle du silicium et le rapport des intensités est d'environ $2/3$ ($I_{Ar}(GaP)/I_{Ar}(Si) \sim 2/3$). Les spectres obtenus par bombardement électronique sont identiques à ceux obtenus à partir des cibles de magnésium ou d'aluminium avec des pics secondaires situés à environ 16 et 31 eV en dessous du pic principal (fig. 36).

Sur les cibles semi-conductrices (Si, GaP) on observe la plupart du temps un écart en énergie du spectre obtenu par bombardement électronique

* Il n'est pas possible d'utiliser des cibles de phosphore pures du fait de leur réactivité et de leur mauvaise conductivité. Le gallium ne joue en fait qu'un rôle de diluant car les collisions argon-gallium ne sont efficaces qu'à très haute énergie ($E_p > 50$ keV) et n'influencent donc pas les collisions argon-phosphore (cf. plus loin tableau VI).

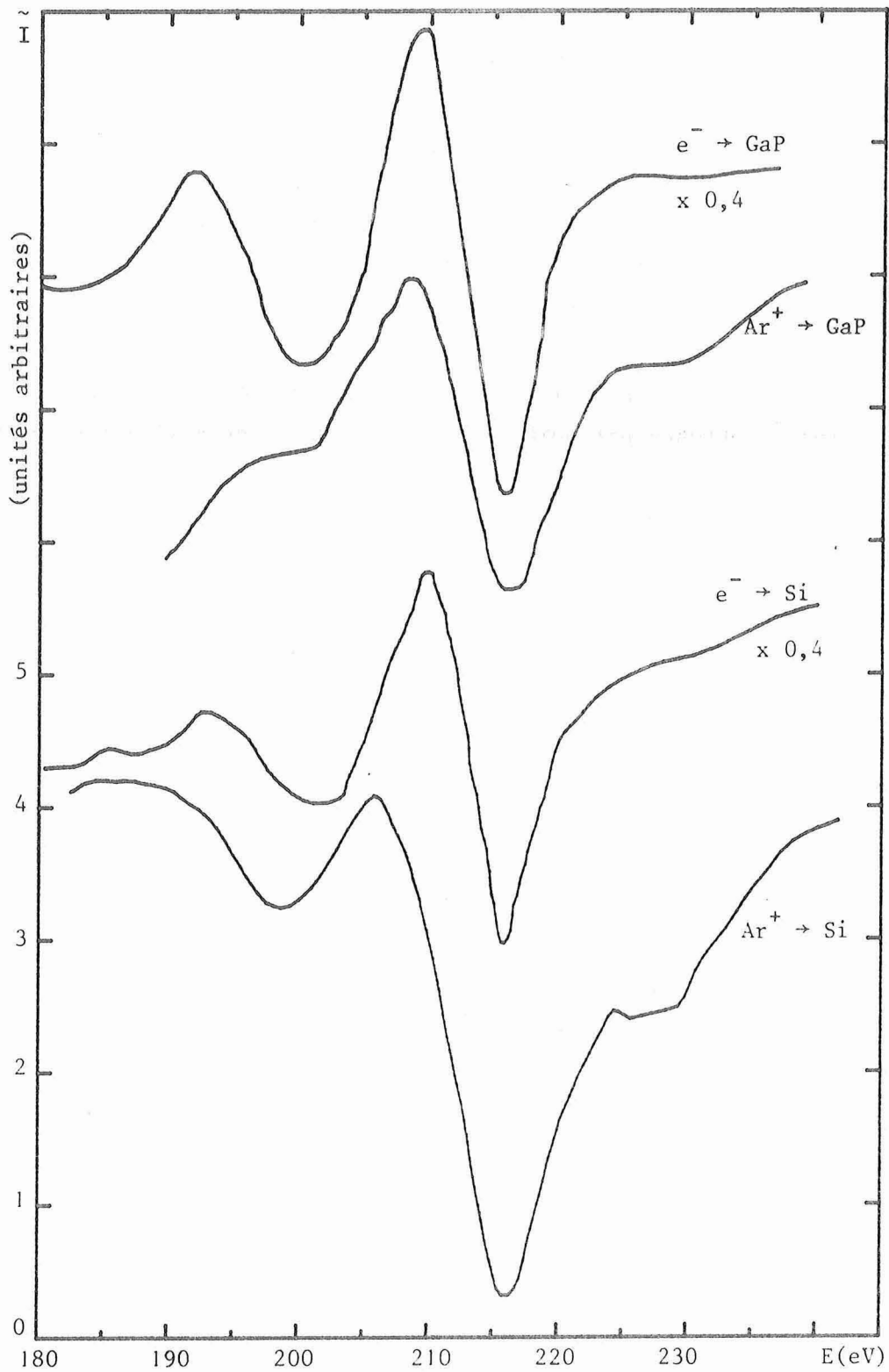


Figure 36 : Spectres dérivés de l'argon lors du bombardement d'une cible de silicium ou de phosphure de gallium par des ions Ar⁺ de 10 keV ou des électrons de 3 keV (même courant primaire) après bombardement par des ions Ar⁺ de 10 keV.

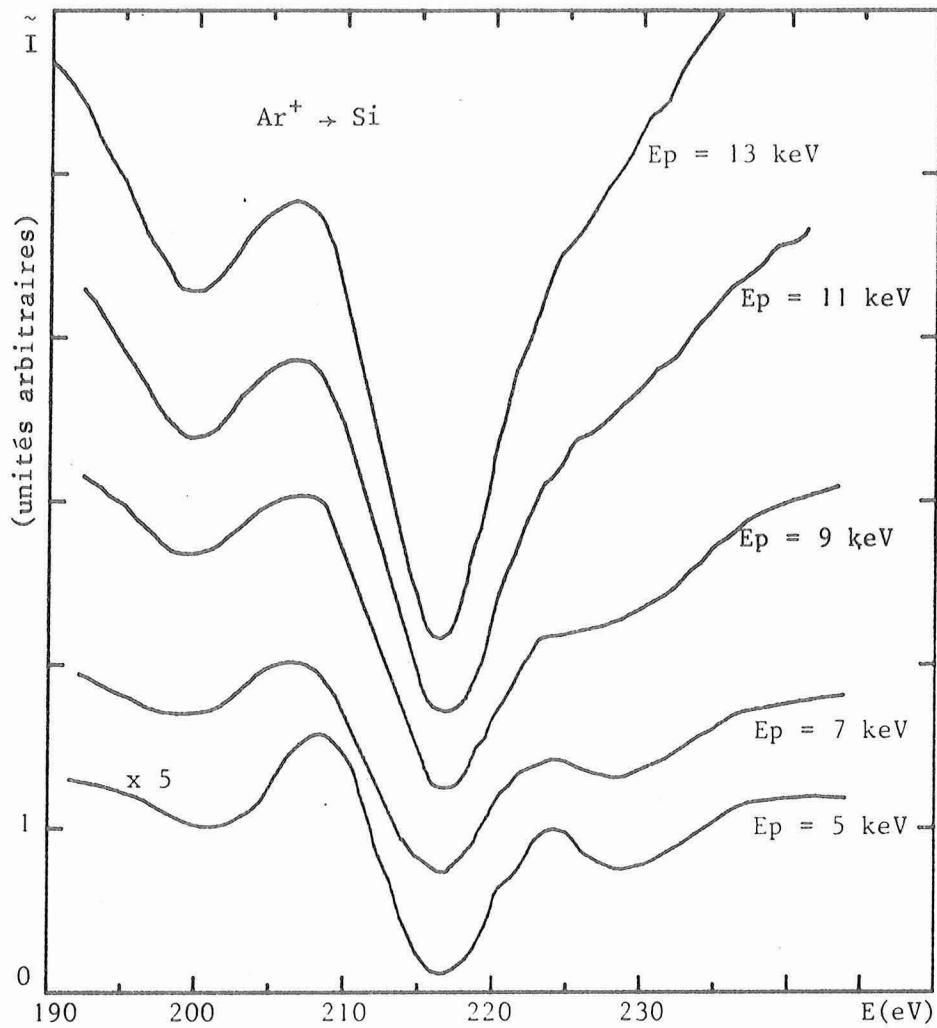


Figure 37 : Spectre dérivé de l'argon lors du bombardement d'une cible de silicium par des ions Ar^+ d'énergie E_p variable.

par rapport au spectre obtenu par bombardement ionique. Ce décalage vers les hautes énergies dépend de l'intensité de bombardement et peut atteindre environ 3 eV pour le silicium et 6 eV pour GaP, dans nos conditions expérimentales et pour les échantillons dont nous disposons. Ce décalage est dû à une charge de l'échantillon semi-conducteur et il a pu être supprimé en effectuant un bombardement simultané d'ions et d'électrons pour annuler le courant global d'échantillon ; pour étudier le spectre dû

aux ions seuls, (ou aux électrons seuls), il faut que l'énergie des électrons (ou des ions) soit suffisamment faible pour que l'émission Auger correspondante soit négligeable.

Pour les quatre échantillons étudiés, on peut attribuer le pic principal à une transition $L_{23}M_{23}M_{23}$ et les pics secondaires à des pertes par excitation de plasmons de volume (tableau VI). Comme nous l'avons signalé, la mesure de l'énergie des plasmons de volume peut être effectuée directement dans l'appareil (et sur les échantillons étudiés) par la mesure des pertes associées au pic élastique lors du bombardement électronique. Les valeurs ainsi mesurées sont en accord avec celles que l'on peut trouver dans la littérature. Le pic à haute énergie, observable seulement à partir des cibles de silicium et de phosphure de gallium, peut être attribué à une transition $(L_{23})_2 M_{23}M_{23}$ à partir d'atomes d'argon possédant une double excitation du niveau L_{23} .

Cibles	Mg	Al	Si	GaP	Ti
Pic haute énergie (eV)	-	-	14	14	14
Pics secondaires (eV)	-10, -20	-15, -30 -45	-15, -31	-15, -31	-15
Plasmon de volume (eV)	10	15	15	16	17

Tableau IV : Position des pics secondaires par rapport au pic principal dans le spectre Auger de l'argon obtenu par bombardement de diverses cibles par des ions Ar^+ (l'énergie du plasmon de volume est mesurée à partir des pertes associées au pic élastique).

2. Evolution avec l'énergie de bombardement

a) Cibles de magnésium et d'aluminium

L'intensité du pic principal de l'argon évolue rapidement avec l'énergie de bombardement, de façon identique pour les cibles de magnésium et d'aluminium (fig. 38). Le pic Auger (spectre dérivé) obtenu à partir des cibles de magnésium étant deux fois supérieur à celui obtenu à partir des cibles d'aluminium, il est observable à partir d'une énergie de bombardement de 6 keV pour le magnésium et de 7 keV seulement pour une cible d'aluminium.

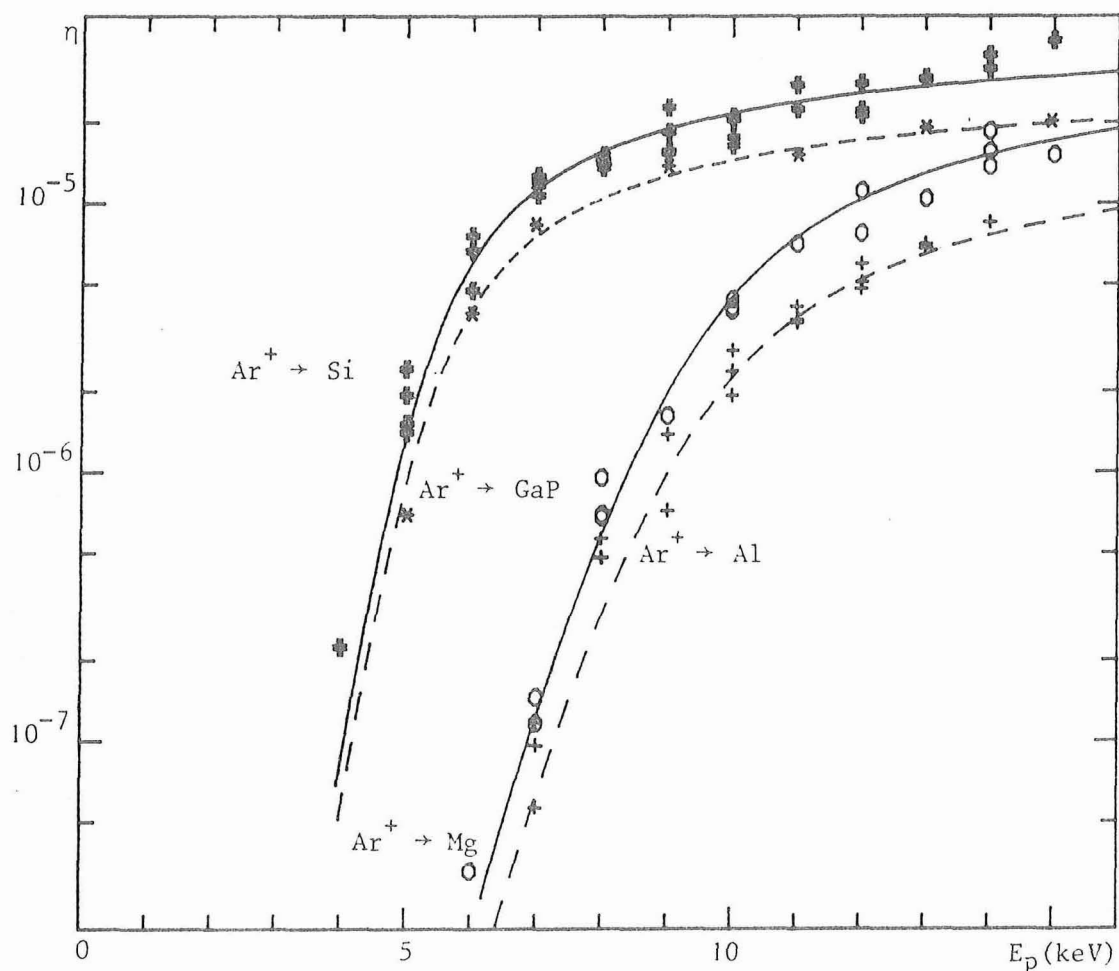


Figure 38 : Variation du rendement Auger η (cf. § III.2.) caractéristique de l'argon en fonction de l'énergie de bombardement E_p . Les mesures sont faites sur le spectre dérivé ; la valeur absolue de η est obtenue en prenant le titane comme référence (cf. fig. 42). Points expérimentaux : cible de Mg (o), Al (+), Si (✕) et GaP (*).
 — : courbes ajustées déduites du modèle de Cacak modifié pour les collisions $Ar \rightarrow Si^*(Si)$ et $Ar \rightarrow Ar(Mg)$.
 - - - : courbes déduites des précédentes après division par les facteurs 2 (Al) et 1,5 (GaP).

L'évolution rapide avec l'énergie ne peut être rapportée à une variation rapide de la concentration de surface d'argon qui, au contraire, diminue légèrement lorsque l'énergie croît (on peut suivre son évolution en mesurant l'intensité du pic argon sous bombardement électronique) (cf. plus loin § IV.3.), mais doit plutôt être expliquée par une variation de la section efficace de collision. Ceci est confirmé par le fait que l'évolution du pic Auger en fonction de l'énergie de bombardement est identique à la variation de la section efficace de collision argon-argon tracée à partir des résultats de Saris [96] avec une distance critique $r_c = 0,218 \text{ \AA}$ et une largeur de transition $d = 0,007 \text{ \AA}$, soit une énergie seuil de 9,3 keV.

Pour réaliser l'accord des résultats expérimentaux avec la courbe théorique, on les multiplie par un facteur d'échelle K_e qui dépend de l'appareillage (et du système de mesure utilisé : direct ou dérivé) et du matériau étudié si la densité atomique d'argon implanté au voisinage de la surface et l'épaisseur efficace de la cible e en dépendent. Si l'on prend comme référence le facteur d'échelle correspondant au pic principal de l'argon émis à partir d'une cible de magnésium, il faut multiplier les résultats obtenus à partir d'une cible d'aluminium par un facteur d'ajustement $K_{Al/Mg}$. Ce facteur vaut environ $2,3 \pm 0,3$ pour les mesures obtenues à partir du spectre dérivé et $1,4 \pm 0,2$ pour les mesures obtenues à partir du spectre direct. La différence des facteurs d'ajustement pour les mesures directes et dérivées provient vraisemblablement de la différence d'aspect des spectres dérivés de l'argon à partir des cibles de magnésium et d'aluminium : dans le magnésium les pics secondaires de l'argon sont très peu marqués et le pic principal représente la quasi-totalité des électrons, tandis que, dans l'aluminium, le pic principal de l'argon ne représente que 60 % environ des électrons du pic principal et des deux pics secondaires. Si, dans le mode dérivé, on utilise pour mesure la somme du pic principal et des pics secondaires, le facteur d'ajustement $K_{Al/Mg}$ devient identique pour les mesures directes et les mesures dérivées : $K_{Al/Mg} \sim 1,4$.

b) Cibles de silicium et de phosphore de gallium

Là aussi, l'intensité du pic principal de l'argon évolue rapidement avec l'énergie de bombardement, de façon similaire pour les cibles de sili-

cium et d'arséniure de gallium, mais l'intensité du pic principal de l'argon émis à partir d'une cible de silicium (ou GaP) est beaucoup plus importante à basse énergie qu'à partir d'une cible de magnésium (fig. 38). Le pic argon est d'ailleurs observable dès 4 keV à partir d'une cible de Si et dès 5 keV à partir d'une cible de GaP. L'évolution du pic Auger de l'argon avec l'énergie de bombardement ne peut donc pas être rattachée à l'évolution de la section efficace de collision Ar-Ar. En utilisant le modèle de Cacak modifié, on observe un bon accord pour les valeurs : $r_c = 0,27 \text{ \AA}$ et $d = 0,007 \text{ \AA}$, soit une énergie seuil de 5,3 keV. Ce comportement est en bon accord avec les résultats de Kempf *et al.* [36] et de Wittmaack [48]. On doit donc envisager un mécanisme supplémentaire d'excitation interne de l'argon qui s'ajoute aux collisions symétriques $\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}_{\text{imp}}$ et reste seul efficace à basse énergie. Nous verrons au § IV que la valeur de l'énergie seuil et la présence du pic haute énergie permettent de supposer que des collisions argon-silicium (ou argon-phosphore) sont efficaces pour l'excitation du niveau 2p de l'argon si ces collisions se produisent entre des atomes d'argon et des atomes de silicium (ou de phosphore) préalablement excités et possédant déjà un ou deux trous internes sur la couche 2p.

L'interprétation de l'ensemble des résultats obtenus sur les métaux légers ne peut se faire aisément sans la connaissance des résultats obtenus avec les éléments lourds et sera donc détaillée à la fin de ce chapitre (§ IV).

III. CIBLES D'ELEMENTS LOURDS (K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Ni, Cu, Mo)

1. Spectres Auger

Dès que l'énergie de bombardement est supérieure à 6 ou 7 keV, on peut observer sur le spectre dérivé le pic principal de l'argon correspondant aux collisions argon-argon implanté, comme pour les cibles de magnésium ou d'aluminium : les pics observés sur le spectre dérivé du nickel, du cuivre et du molybdène sont comparables en intensité à celui de l'aluminium à la même énergie, bien que se détachant moins bien du fond continu.

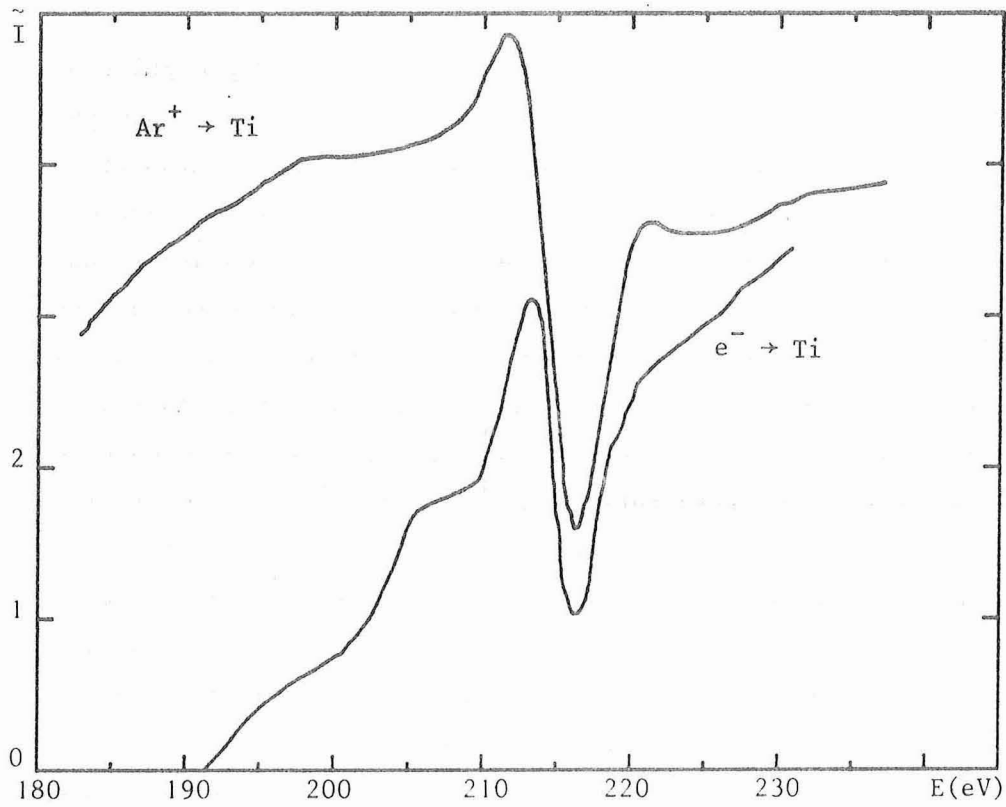


Figure 39 : Spectres dérivés de l'argon lors du bombardement d'une cible de titane par des ions Ar^+ de 10 keV ou par des électrons de 3 keV (même courant primaire) après bombardement par des ions Ar^+ de 10 keV.

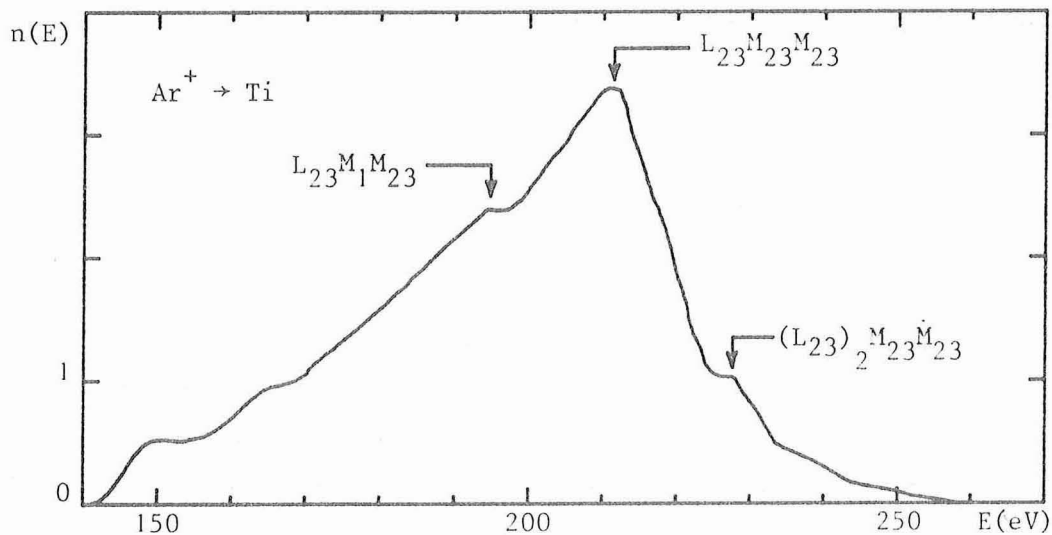


Figure 40 : Distribution énergétique vraie $n(E)$ (après soustraction du fond continu), correspondant au spectre Auger de l'argon lors du bombardement d'une cible de titane par des ions Ar^+ de 14 keV.

Lorsque l'énergie de bombardement devient supérieure à l'énergie seuil de la collision asymétrique Ar - cible, l'intensité du pic principal augmente fortement et son observation devient très facile tant sur le spectre dérivé que sur le spectre direct (fig. 39, 40). Sur le spectre dérivé, on peut observer le pic principal à 216 eV (transition $L_{23}M_{23}M_{23}$) et le pic à haute énergie situé à 14 eV au-dessus (transition $(L_{23})_2M_{23}M_{23}$) (fig. 39). On observe en outre des structures moins marquées à plus basse énergie (~ 190 eV) qui pourraient correspondre à une transition $L_{23}M_1M_{23}$ ou à une transition $L_{23}M_{23}M_{23}$ à partir d'atomes d'argon ionisés |138,145|. Un très petit épaulement, seulement visible sur le spectre dérivé, situé à 15 eV en dessous du pic principal de l'argon obtenu à partir d'une cible de titane pourrait correspondre au plasmon de volume du titane.

La largeur à mi-hauteur du spectre Auger (spectre direct) est de l'ordre de 40 eV (fig. 40), mais le spectre s'étale sur plus de 120 eV, de 140 à 260 eV environ (résultats en bon accord avec ceux trouvés par Snoek *et al.* |1|). Ce sont des valeurs tout à fait comparables à celles observées dans le cas des collisions argon-argon (gaz) |61,64,101|. Comme l'ont discuté Thomson *et al.* |68|, la formation du trou interne dans la couche L de l'argon par collision avec des particules lourdes s'accompagne d'une excitation importante des électrons externes. Les deux électrons participant à l'effet Auger peuvent ainsi provenir non seulement des niveaux fondamentaux M_1 et M_{23} , mais aussi de n'importe quel niveau excité, à l'énergie plus ou moins définie. Le spectre Auger observé résulte alors de la superposition d'un grand nombre de pics correspondant aux diverses transitions possibles ; seules les plus probables de ces transitions se traduisent dans le spectre par des accidents significatifs. L'élargissement par effet Doppler (± 11 eV pour un argon de 10 keV) peut suffire à étaler les diverses transitions mais n'explique pas à lui seul la largeur totale du spectre Auger. La collision ayant lieu dans un métal, on peut aussi envisager l'intervention des électrons de conduction ; cependant, leur effet est négligeable devant l'élargissement par effet Doppler ou par excitation des électrons externes.

2. Influence de la direction d'émission ; rendement Auger

La forme du spectre Auger de l'argon ne dépend pas de l'angle d'émission des électrons. L'intensité de l'émission Auger à partir d'un polycristal, obtenue par intégration du pic Auger sur le spectre direct, varie avec l'angle d'émission par rapport à la normale à l'échantillon selon une loi en cosinus (fig. 41) identique à celle obtenue lors du bombardement de métaux polycristallins pour l'émission des électrons secondaires [146,147] et pour l'émission Auger caractéristique des atomes du métal [3,9]. Ce résultat est en accord avec une décroissance exponentielle du signal entre le lieu d'émission (profondeur x par rapport à la surface) et la sortie de l'échantillon selon une direction faisant un angle θ avec la normale à la surface :

$$j(\theta) = j_0(\theta) \exp(-x/l \cos \theta)$$

où l est le libre parcours moyen électronique et $j_0(\theta)$ l'intensité du faisceau émis en x dans une direction θ (en négligeant la réfraction à la traversée de la surface). Le libre parcours moyen des ions primaires étant très supérieur à l , on peut supposer que la densité de courant primaire est indépendante de la profondeur x . En supposant $j_0(\theta)$ isotrope, on obtient après intégration sur toutes les profondeurs d'émission :

$$I(\theta) = I_0 \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi}$$

où I_0 est l'intensité globale émise dans une couche d'épaisseur l . En intégrant sur toutes les directions d'émission, on voit que seul le quart des électrons émis dans la tranche supérieure d'épaisseur l de la cible sortent du solide sans perte d'énergie : il faudra donc tenir compte de ce facteur 4 pour comparer les résultats dans les solides et dans les gaz.

I_0 est proportionnel au courant d'ions incidents I_i , à la concentration atomique n de la cible, à l'épaisseur de la région analysée et à la section efficace de collision :

$$I_0 = I_i n \sigma \frac{l}{\cos \theta_i}$$

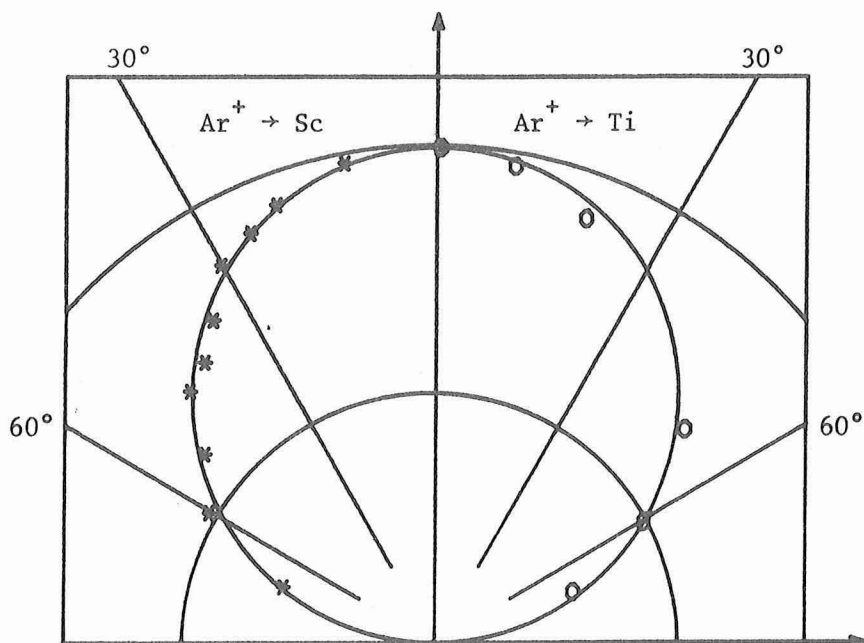


Figure 41 : Variation de l'intensité du pic Auger de l'argon (intégrale du pic sur le spectre direct) en fonction de la direction d'émission lors du bombardement par des ions Ar^+ de 14 keV de cibles polycristallines de scandium (*) et de titane (o).

Lorsque l'angle d'incidence du faisceau primaire est θ_i , la longueur d'interaction entre la particule incidente et la tranche de cible d'épaisseur l est $l/\cos \theta_i$.

On peut définir le *rendement Auger* η par le nombre d'électrons Auger émis à l'extérieur de la cible, sans ralentissement, par ion incident :

$$\eta = \frac{1}{I_i} \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} I_o \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{n l \sigma}{4 \cos \theta_i}$$

C'est ce rendement Auger η que l'on mesure expérimentalement à partir de l'aire A du pic Auger dans le spectre d'énergie $n(E)$ (cf. chap. II, § II.5.) par intégration sur tout le demi-espace d'émission. Dans le cas de l'analyseur magnétique, la mesure directe du courant secondaire permet une détermination absolue du rendement Auger η . Avec l'analyseur cylindrique, il n'est possible d'atteindre que les valeurs relatives de η , essentiellement à cause de la méconnaissance du gain du multiplicateur d'électrons. De la mesure expérimentale de η , on peut déduire la valeur du produit de la section efficace σ par le nombre nl d'atomes par unité de surface de la région analysée : $\sigma nl = 4\eta \cos \theta_i$.

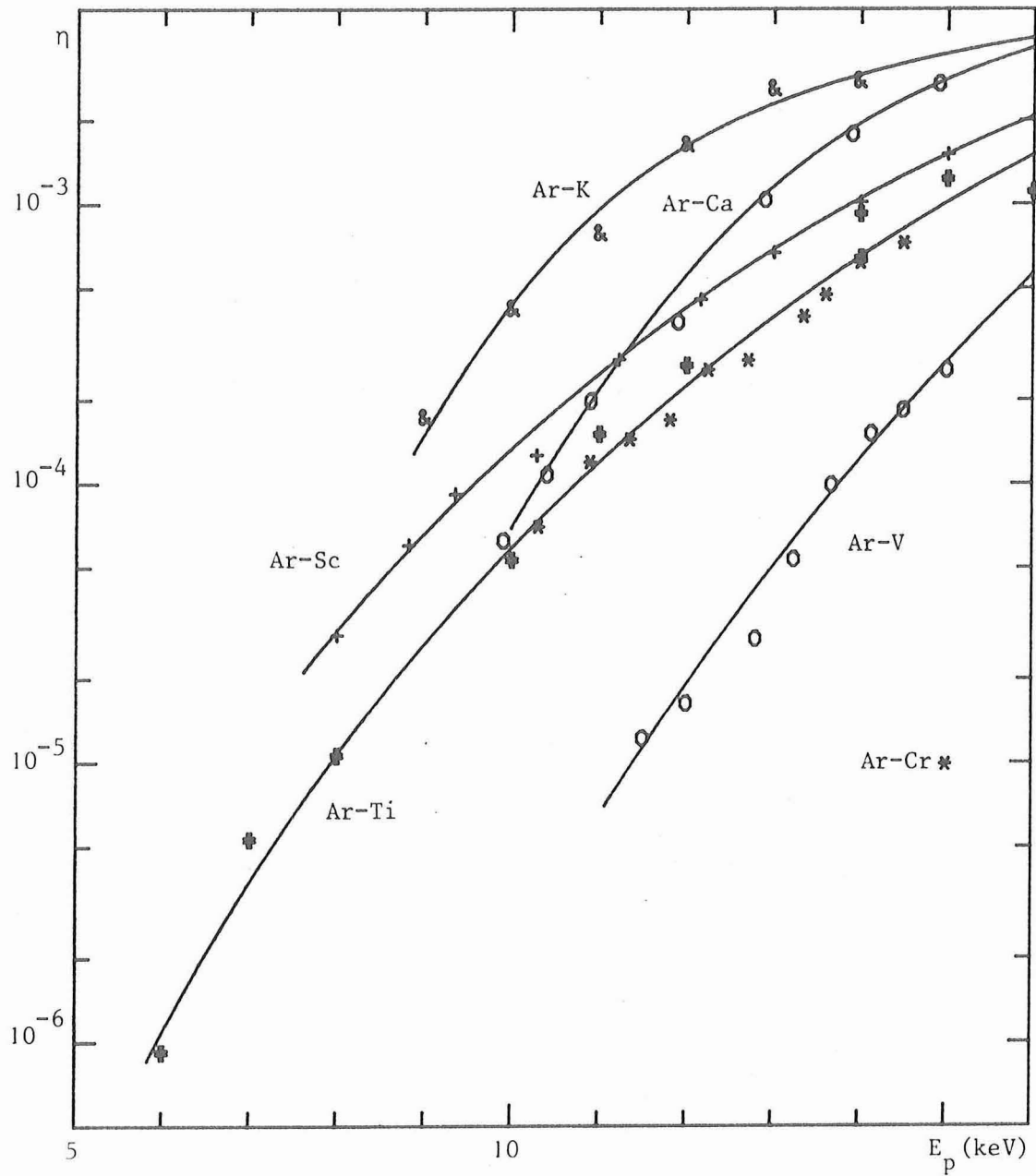


Figure 42 : Variation du rendement Auger caractéristique de l'argon η en fonction de l'énergie de bombardement. Les mesures ont été effectuées à l'analyseur magnétique, mais pour le titane une partie des résultats (*) correspond au spectre dérivé.

3. Evolution avec l'énergie de bombardement

Le spectre Auger de l'argon obtenu à partir de cibles d'éléments lourds ne présente pas de déformation notable en fonction de l'énergie de bombardement dans notre gamme d'énergie : nous n'avons pu mettre en évidence aucune variation significative de la largeur du pic Auger (signal non dérivé) liée à l'effet Doppler, car la gamme d'énergie de bombardement (10 à 16 keV) est limitée et seules les mesures à plus haute énergie, du fait du meilleur rapport signal-sur-bruit, permettent une mesure significative de l'évolution de la largeur du pic. Cependant, une influence de l'énergie de bombardement sur la largeur du pic a été mesurée par C. Benazeth *et al.* [38,43] lors du bombardement d'une cible de titane : largeur à mi-hauteur de 53 eV à 70 keV d'énergie de bombardement, 47 eV à 40 keV et seulement 22 eV à 20 keV. Cette différence d'estimation de la largeur du pic à basse énergie par rapport à la valeur (40 eV environ) que nous avons mesurée est sans doute liée à une différence d'estimation du fond continu, surtout sensible lorsque l'intensité est faible.

En utilisant l'analyseur magnétique, nous n'avons pu effectuer de mesures pour les énergies inférieures à 8 keV environ. Pour les énergies de bombardement supérieures, l'intensité croît fortement dès que l'on a dépassé l'énergie seuil (fig. 42). Conformément aux résultats obtenus dans les gaz [95,136], l'énergie seuil croît lorsque le numéro atomique de la cible croît : à énergie de bombardement fixe, l'intensité émise est donc une fonction décroissante du numéro atomique tant que celui-ci reste peu supérieur à celui de l'argon. Ainsi, le rendement Auger η , à 14 keV, est égal à $2,9 \cdot 10^{-3}$ lorsque l'on utilise une cible de potassium et ne vaut plus que 10^{-5} pour une cible de chrome bombardée par des ions argon de même énergie (Tableau V).

En utilisant l'analyseur cylindrique en mode dérivé, il a été possible d'étendre les mesures vers les basses énergies : on peut ainsi abaisser l'énergie de bombardement jusqu'à 6 keV pour une cible de titane. On observe un bon accord entre les résultats obtenus à partir de la hauteur pic-à-pic du signal dérivé et ceux obtenus par intégration du spectre

Cible	Mg	Al	Si	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Ni	Ca	Mo
densité atomique n(x 10 ²⁸ at/m ³)	4,31	6,04	5,03	1,34	2,33	4,0	5,69	7,09	8,34	9,14	8,49	6,40
libre parcours moyen l(Å) (électrons de 210 eV, équ. 25)	9,4	7,8	8,7	16,8	12,8	9,8	8,2	7,4	6,8	6,5	6,7	7,8
η : rendement Auger de l'argon à 14 keV (x 10 ⁻⁴)	~ 0,15	~ 0,11	~ 0,29	29	19	11	6	1,3	0,1	~ 0,1	~ 0,1	~ 0,1
r _c (Å)	0,218 *		0,27 *	0,212	0,198	0,174	0,168	0,168	-	-	-	-
e = 12 Å	7 *		7 *	7	6,5	11,7	10,4	6,3	-	-	-	-
E _s (keV)	9,3 *		5,3 *	10,5	12,8	16,9	18,4	18,6	-	-	-	-
r _c (Å)				0,206	0,197	0,175	0,170	0,171	-	-	-	-
E _s (keV)		*		11,3	13,0	16,7	17,9	17,8	-	-	-	-

Tableau V : Paramètres caractéristiques de la collision argon-cible solide.

* : pour les cibles Mg, Al, Si, le produit de la densité atomique n par l'épaisseur efficace e vaut respectivement 1/1150, 1/1600, 1/1150 du produit ne du titane.

direct enregistré à l'analyseur magnétique. Ce dernier permettant une détermination absolue du rendement Auger, on peut, après ajustement des résultats provenant des deux appareils, estimer le rendement Auger pour une cible de titane même aux très basses énergies et pour les cibles d'éléments légers (Tableau V).

En comparant les résultats expérimentaux et les courbes théoriques correspondant au modèle de Cacak modifié, on peut déterminer les valeurs de r_c , d et E_s pour chacune des collisions argon-atome cible. Pour les cibles K, Ca, Sc, Ti et V, on peut voir en comparant les diverses valeurs du rendement Auger que seules les collisions asymétriques argon-atome de la cible sont importantes et que les collisions symétriques argon-argon implanté n'influencent pas la détermination des paramètres de la collision. Le rendement Auger correspondant aux collisions symétriques argon-argon implanté est de l'ordre de 10^{-5} à 14 keV pour tous les métaux, et ne devient appréciable vis-à-vis du rendement Auger correspondant aux collisions argon-cible qu'à partir du chrome, dont le signal Auger pourrait n'être pratiquement dû; dans notre gamme d'énergies de bombardement, qu'aux collisions symétriques argon-argon implanté. Dans le cas du titane, l'influence des collisions symétriques reste négligeable, même aux énergies les plus basses pour lesquelles le rendement Auger correspondant aux collisions asymétriques est supérieur de près de deux ordres de grandeur à celui qui correspond aux collisions symétriques.

IV. INTERPRETATION DES RESULTATS

1. Epaisseur efficace de la cible

A partir de la mesure du rendement Auger η , on obtient immédiatement le produit de l'épaisseur efficace e de la cible par la section efficace de collision σ :

$$\sigma e = \frac{4\eta}{n} \quad (\text{bombardement normal à la surface de l'échantillon})$$

Pour obtenir séparément e et σ , il faut déterminer les paramètres ajustables du modèle de Cacak modifié qui permettent d'approcher au mieux

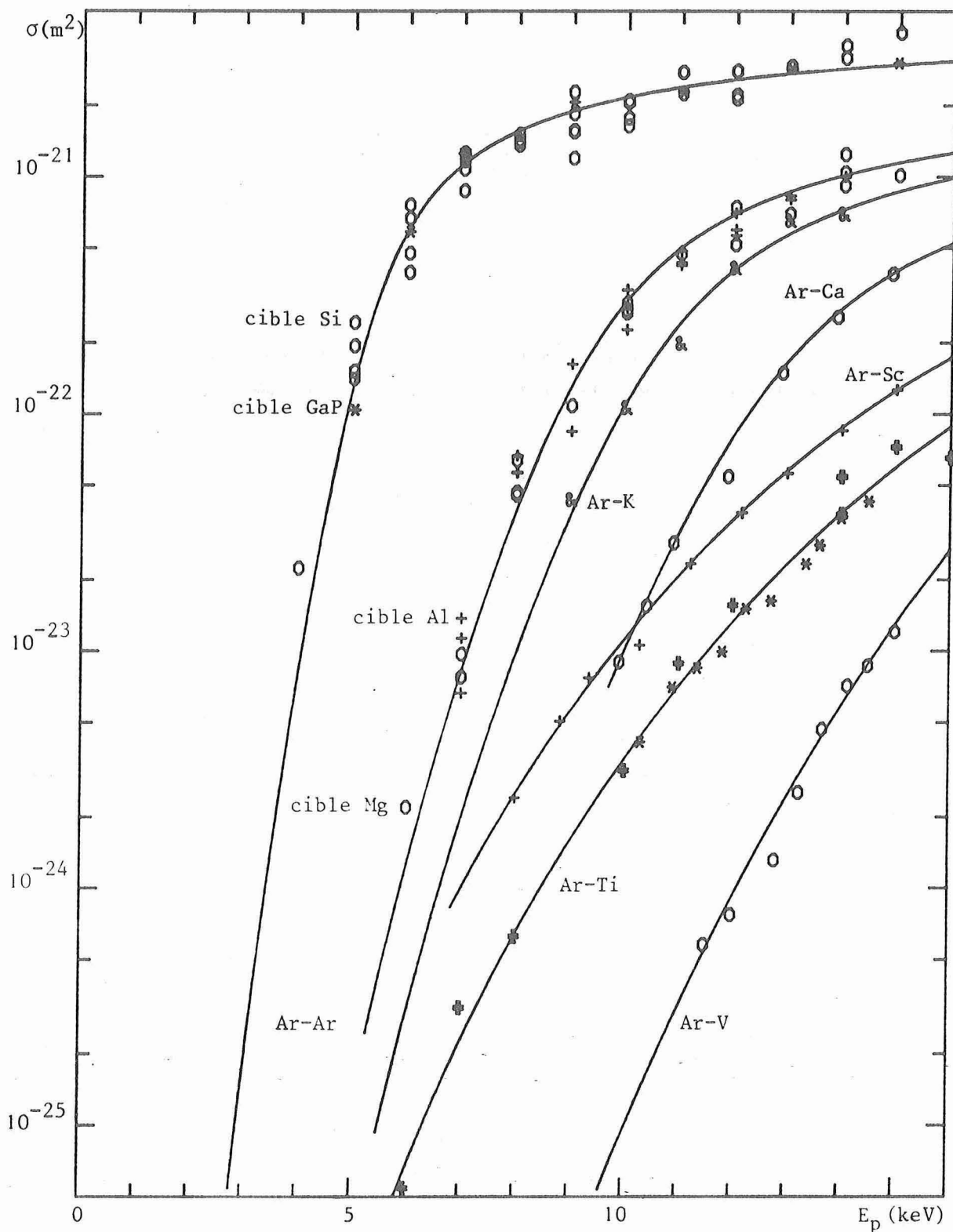


Figure 43 : Section efficace de collision argon-cible (paramètres r_c et d correspondant à une épaisseur efficace $e = 12 \text{ \AA}$ cf. tableau V). Les mesures sur les cibles Si, GaP, Al, Mg et Ti (#) correspondent au mode dérivé et les autres mesures sur les métaux lourds (y compris Ti : *) au mode direct en utilisant l'analyseur magnétique.

les résultats expérimentaux. Cet ajustement n'est pas aisé si l'on ne dispose que des mesures proches du seuil énergétique car le couplage entre les paramètres y est très important. Cependant, on peut à partir de nos mesures expérimentales déterminer les valeurs des paramètres r_c , d et du produit $(P_c e)$ de la probabilité maximale de transition d'un électron P_c (cf. chap. I) par l'épaisseur efficace e . On obtient alors une valeur de r_c de l'ordre de $0,2 \text{ \AA}$, une valeur de d de l'ordre de $0,01 \text{ \AA}$ et une valeur de $(P_c e)$ de l'ordre de 10 \AA pour les collisions argon-cible que nous avons étudiées. Il est donc raisonnable de supposer, comme l'on fait d'autres auteurs [95,96], que $P_c = 1$ pour l'excitation de l'orbitale $4 f\sigma$ et l'on obtient alors une épaisseur efficace e de cible de l'ordre de 10 \AA , c'est-à-dire comparable au libre parcours moyen électronique l .

Dans un premier temps, on peut supposer que l'épaisseur efficace e est indépendante de la nature de la cible, ce qui correspond à l'hypothèse longtemps admise d'un libre parcours moyen l indépendant du matériau : dans ce cas, la valeur la plus raisonnable pour rendre compte des résultats expérimentaux est $e \approx 12 \text{ \AA}$, ce qui conduit à une distance critique $r_c = 0,212 \text{ \AA}$ ($E_s \sim 10,5 \text{ keV}$) dans le cas d'une collision argon-potassium (Tableau V) (fig. 43).

Si l'on suppose maintenant que le libre parcours moyen dépend du matériau et que l'on calcule sa valeur à partir de la formule de Seah et Dench (équ. 25), on peut prendre une épaisseur efficace e égale au libre parcours moyen l , soit $e = 16,8 \text{ \AA}$ pour le potassium qui représente un cas extrême. On obtient alors une distance critique $r_c = 0,206 \text{ \AA}$ ($E_s \sim 11,3 \text{ keV}$) pour la collision argon-potassium (Tableau V). On peut donc dans ce cas estimer la précision sur les paramètres calculés à environ 5 % pour r_c , E_s et d . L'écart est encore plus réduit dans les autres cas étudiés : pour le titane, r_c vaut respectivement $0,168$ et $0,170 \text{ \AA}$ soit des énergies seuil $E_s = 18,4$ et $17,9 \text{ keV}$.

La détermination précise de e n'est pas possible à partir de nos mesures expérimentales car, au voisinage du seuil, une forte variation de e peut être compensée par une faible variation de r_c ou d : la détermination

précise de e nécessiterait des mesures à plus haute énergie (> 30 keV). A partir de nos mesures, on peut cependant estimer e à 12 \AA avec une précision d'environ 50 %, ce qui est tout à fait comparable à la détermination du libre parcours moyen l lui-même. En fait, sauf pour le potassium (et éventuellement pour le calcium) dont la densité atomique est nettement plus faible que pour les matériaux usuels, il semble raisonnable d'attribuer à l'épaisseur efficace e une valeur de 12 \AA indépendamment du matériau bombardé. Cette valeur, plus élevée que celle du libre parcours moyen ($1 \sim 8 \text{ \AA}$) pourrait cependant être justifiée car la prise en compte, lors de la mesure de la totalité du spectre Auger de l'argon, d'électrons Auger ralentis après excitation de plasmons augmente la profondeur moyenne d'où proviennent les électrons recueillis.

2. Evolution de la distance critique avec la nature de la collision

On remarque (tableau V) que la distance critique diminue lorsque le numéro atomique de la cible croît ^{*} : ceci provient du fait que la promotion de l'orbitale $4f\sigma$ est due à l'interaction des couches $2p$ des deux partenaires de la collision qui ne peut être efficace que lorsqu'il y a interpénétration de ces deux couches [71]. Plus la charge du noyau de la particule cible augmente, plus le rayon moyen de la couche $2p$ et par conséquent la distance critique diminuent. Cette évolution (fig. 44) est analogue à l'évolution du rayon de la couche $2p$ de l'atome cible (ou ce qui revient au même à l'évolution de la somme des rayons des couches $2p$ des deux partenaires) et correspond à un recouvrement d'environ $0,1 \text{ \AA}$ des couches $2p$ des deux partenaires. Nos résultats sont en accord avec ceux obtenus dans les gaz [25,96,136] bien que correspondant à des distances critiques plus faibles du fait de la définition même de r_c : pour les collisions argon-argon, Saris [136] a déterminé une valeur de r_c de $0,23 \text{ \AA}$ tandis que notre détermination à partir des mêmes données expérimentales conduit à une valeur de $r_c = 0,218 \text{ \AA}$. La somme des rayons des couches $2p$ correspond dans ce cas à $\Sigma R_{2p} = 0,310 \text{ \AA}$ (tableau VI) [148].

* Y compris pour les cibles de magnésium et d'aluminium dans lesquelles les collisions efficaces sont en fait des collisions argon-argon.

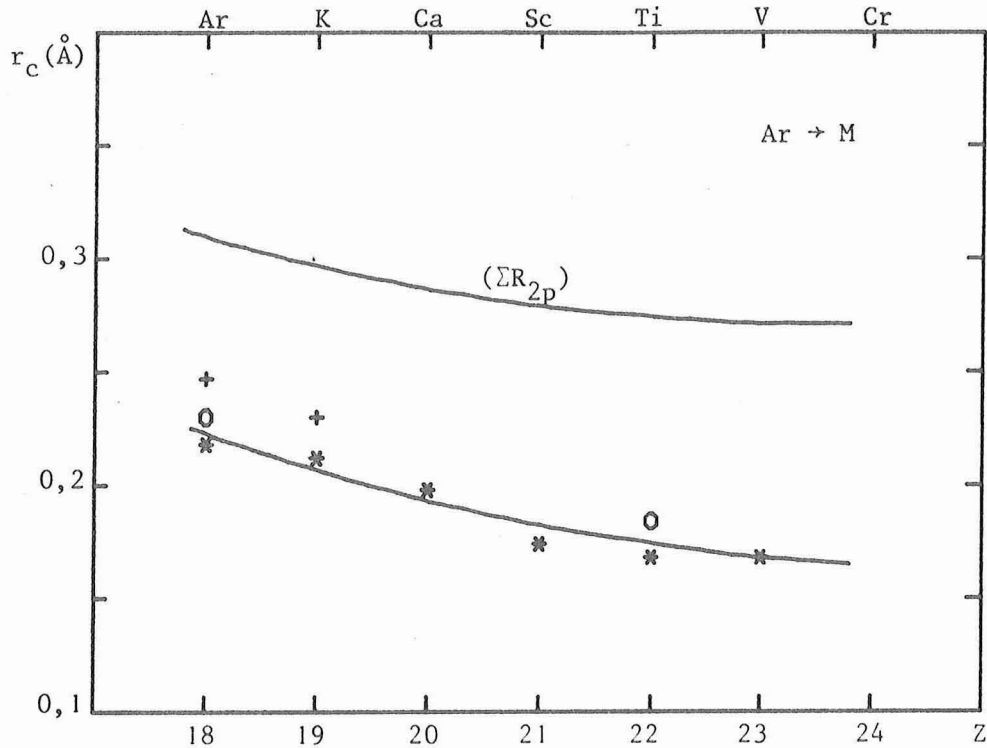


Figure 44 : Variation de r_c en fonction du numéro atomique Z de la cible dans une collision Argon-Métal de transition

* : nos résultats expérimentaux

o : résultats expérimentaux de Saris *et al.* [96]

+ : résultats expérimentaux de Fastrup *et al.* [95]

(ΣR_{2p}) : somme des rayons des couches 2p.

Ce recouvrement d'environ 0,1 Å des couches 2p des deux partenaires, nécessaire pour l'efficacité de l'excitation de l'orbitale $4f\sigma$, est valable non seulement pour les collisions argon-cible, mais aussi dans le cas des collisions néon-magnésium et néon-aluminium pour lesquelles il y a aussi promotion de l'orbitale $4f\sigma$ (fig. 45). A partir des résultats de Ferrante *et al.* [30] sur l'émission Auger caractéristique du néon lors du bombardement par du néon de cibles de magnésium ou d'aluminium au voisinage de l'énergie seuil E_S , on peut déterminer ces énergies seuil ($E_S \sim 0,3$ keV pour la collision Ne-Mg et $E_S \sim 0,45$ keV pour la collision Ne-Al) et les distances critiques correspondantes : pour la collision

Cible	Masse	t %	a (Å)	b ₀ /a keV	R _{2p} (Å)	EL ₃ (eV)	E _s (keV)
³ Li	6,9	50,3	0,1769	29,8	0,20 *	55 *	-
¹¹ Na	23	92,8	0,1540	50,7	0,28	31	3,0
¹² Mg	24,3	94,1	0,1521	54,1	0,25	52	3,3
¹³ Al	27	96,3	0,1503	55,6	0,23	73	3,8
¹⁴ Si	28,1	97,0	0,1486	59,2	0,21	99	4,3
¹⁵ P	31	98,4	0,1470	60,6	0,19	135	5,5
¹⁸ Ar	39,9	100	0,1428	65,4	0,155	245	9,5
¹⁹ K	39,1	100	0,1415	70,4	0,145	294	10,8
²⁰ Ca	40	100	0,1406	73,9	0,133	347	12,6
²¹ Sc	45	99,6	0,1391	73,9	0,127	402	15,6
²² Ti	48	99,2	0,1379	75,8	0,122	455	18,0
²³ V	50,9	98,5	0,1368	77,8	0,117	513	20,8
²⁴ Cr	52	98,3	0,1358	81,1	0,112	575	23,5
²⁹ Cu	63,5	94,8	0,1310	93,5	0,085	931	42,0
³¹ Ga	69,7	92,6	0,1293	97,8	0,078	1116	53,0

Tableau VI : Paramètres atomiques caractéristiques de la collision Ar → cible.

t : % d'énergie transmise dans une collision de plein fouet ;

a : distance d'écran ;

R_{2p} : rayon de la couche 2p de la cible |148| ;

EL₃ : énergie du niveau L₃ de la cible |149| ;

E_s : énergie seuil d'après la figure 46 ;

* : paramètres caractéristiques de la couche 1s.

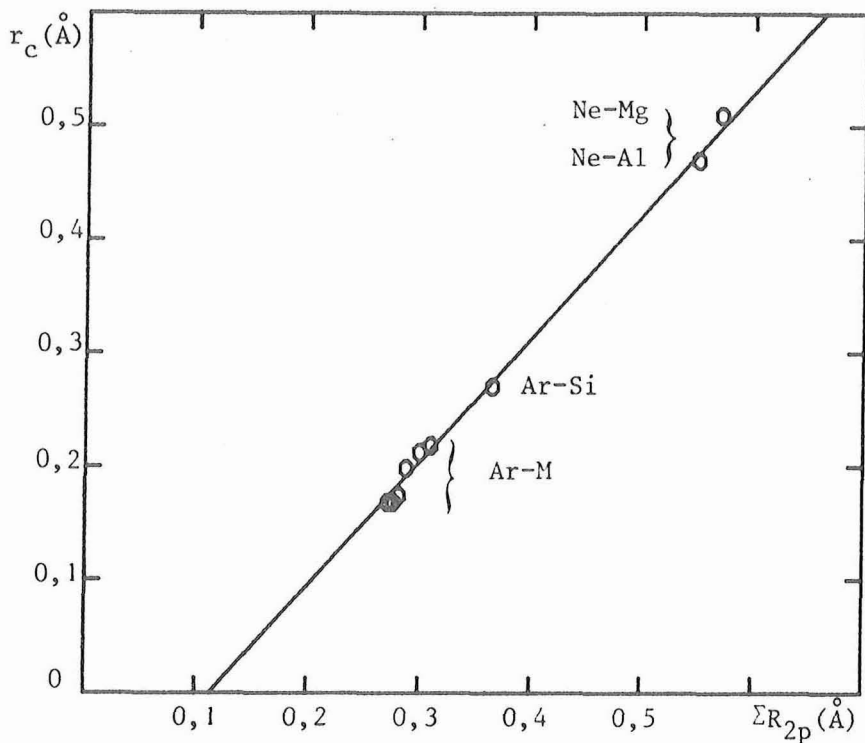


Figure 45 : Variation de la distance critique r_c en fonction de la somme des rayons des couches 2p des deux partenaires de la collision (ΣR_{2p}) (Ar-M correspond aux collisions Ar-Métaux de transition).

néon-magnésium $r_c \sim 0,51 \text{ \AA}$ et $\Sigma R_{2p} = 0,57 \text{ \AA}$, pour la collision néon-aluminium $r_c \sim 0,47 \text{ \AA}$ et $\Sigma R_{2p} = 0,65 \text{ \AA}$ [148]. On peut comparer ces résultats à ceux obtenus dans les gaz lors de la collision Mg^+-Ne [71] ou de la collision Al^+-Ne [74] pour lesquelles ont été déterminées les distances critiques $0,6 \text{ \AA}$ (Mg^+-Ne) et $0,43 \text{ \AA}$ (Al^+-Ne). Dans le cas de la collision Mg^+-Ne , cette distance correspond au croisement de l'orbitale $4 f\sigma$ (issue du niveau 2p du néon) et de l'orbitale $3 s\sigma$ (issue du niveau 3s de Mg^+) qui est partiellement inoccupée (magnésium ionisé) [71] ; par contre, dans un solide, cette orbitale est complète et il faut donc atteindre une distance internucléaire plus faible pour que l'interaction permette l'excitation de l'orbitale $4 f\sigma$ au croisement d'autres orbitales incomplètes (par exemple $4 p\sigma$). Dans le cas de la collision Al^+-Ne , le couplage se fait par interaction de l'orbitale $4 f\sigma$ et de l'orbitale $4 p\sigma$ (issue du

niveau 3s du néon) qui est inoccupée [74] : l'accord entre les résultats obtenus dans les gaz et les solides est ainsi meilleur que dans le cas de la collision néon-magnésium.

A partir de la figure 45, on peut donc déterminer la distance critique r_c à partir de la somme des rayons des couches 2p des deux partenaires, soit :

$$r_c = 1,076 (\Sigma R_{2p}) - 0,122 \quad (r_c \text{ et } \Sigma R_{2p} \text{ en } \overset{\circ}{\text{A}})$$

et à partir de là on obtient alors la valeur de l'énergie seuil :

$$E_s = \frac{b_o/a}{(r_c/a) \exp(r_c/a)} \quad (26)$$

A la suite de l'étude de divers systèmes (Ne-cible, Ar-cible, Al-cible, ...) Fayeton [71] a montré que les résultats expérimentaux conduisent à une relation de proportionnalité entre l'angle réduit τ_c (cf. chap. I, équ. 14) correspondant à la distance critique r_c et l'énergie du niveau 2p non corrélé à l'orbitale 4 f σ . Dans nos expériences, il n'est pas possible d'utiliser l'angle réduit car les angles de déviation sont voisins de 180° dans le système du centre de masse (chocs quasi de plein fouet pour les énergies voisines de l'énergie seuil), mais l'on peut aussi étudier la variation d'une quantité équivalente b_o/r_c (cf. équ. 14 : $\tau = b_o/x$). On remarque alors que b_o/r_c varie linéairement avec l'énergie E_{2p} du niveau 2p non corrélé à l'orbitale 4 f σ (par exemple le niveau du partenaire de l'argon lors d'une collision argon-cible de numéro atomique supérieur à 18), mais n'est pas proportionnel à E_{2p} . En fait, b_o/r_c est proportionnel à ΣE_{2p} (somme des énergies des niveaux 2p des deux partenaires de la collision) et le coefficient de proportionnalité semble indépendant du projectile : ce coefficient est identique pour les collisions Ne-Mg ou Ne-Al (résultats de Ferrante *et al.* [30]) et pour les collisions Ar-cible (fig. 46) *. Le cas du silicium s'interprète même parfaitement si l'on prend en compte le fait que le silicium est excité (un trou sur le niveau 2p) et que le niveau 2p est donc plus fortement lié (voir plus loin).

* La détermination des paramètres pour les collisions argon-scandium et argon-vanadium est moins précise, car effectuée sur une gamme d'énergie moins étendue.

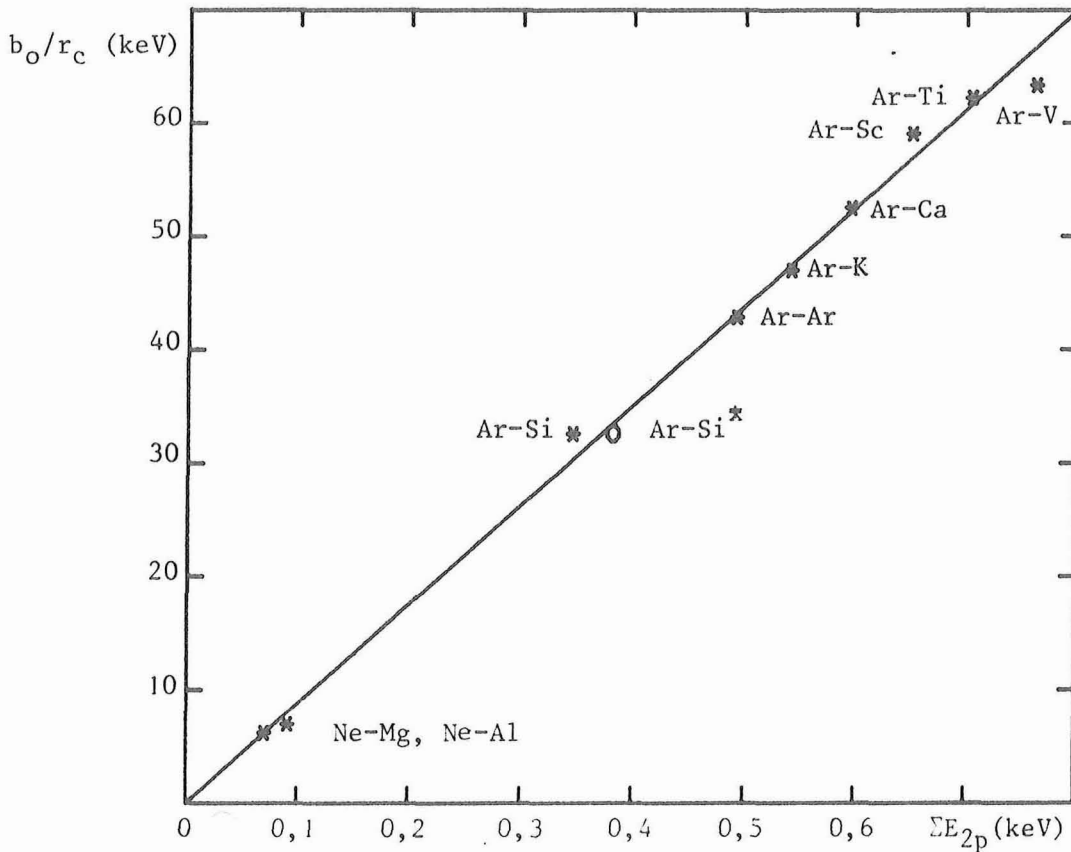


Figure 46 : Variation de b_o/r_c en fonction de la somme des énergies de liaison des couches 2p des deux partenaires de la collision (ΣE_{2p}).

On peut donc obtenir facilement une bonne estimation de l'énergie seuil E_s pour les collisions argon-cible faisant intervenir l'orbitale 4f en connaissant seulement le numéro atomique, la masse et l'énergie du niveau 2p de la cible (en tenant compte éventuellement de l'excitation interne). On obtient alors la distance critique :

$$(r_c/a) = \frac{b_o/a}{88(\Sigma E_{2p})} \quad (b_o/a \text{ et } \Sigma E_{2p} \text{ dans les mêmes unités ; le facteur } 88 \text{ est la valeur expérimentale déduite de la figure 46).$$

puis E_s par l'équation 26.

Lorsque le projectile est un atome de néon, la même formule peut s'appliquer avec le même coefficient ; cependant on ne peut faire une généralisation de cette relation à tous les systèmes car, si l'on échange le projectile et la cible, b_o/a change alors que r_c/a doit rester inchangé.

Dans le cas d'une cible de silicium, la distance critique $r_c = 0,27 \text{ \AA}$ correspond pour une collision argon-silicium à un niveau 2p du silicium dont l'énergie de liaison est d'environ 125 eV. Cette valeur est notablement plus forte que celle correspondant à un atome non excité (99 eV) et est voisine de celle du phosphore (135 eV). Elle est tout à fait compatible avec l'hypothèse d'une collision asymétrique argon-silicium excité (un électron L manquant) comme l'avait suggéré l'existence du pic Auger à haute énergie (230 eV) de l'argon. L'énergie seuil correspond alors à 5,3 keV au lieu de 4,3 keV pour la collision argon-silicium (cf. tableau VI). Dans le cas des cibles de phosphore de gallium on obtient des résultats analogues montrant que l'excitation de l'argon est due à une collision argon-phosphore excité. Ces résultats sont en accord avec la théorie de Fano et Lichten si l'on admet que, du fait de la proximité énergétique des niveaux 2p de l'argon et du silicium excité (et a fortiori du phosphore), il se produit des interférences entre les orbitales reliées à ces deux niveaux qui permettent le passage d'un trou initialement créé sur l'orbitale $4f\sigma$ ("normalement" corrélée au niveau 2p du silicium) vers le niveau 2p de l'argon. C'est cette raison qui conduit à l'observation d'une émission caractéristique de l'argon "anormalement" élevée lorsque l'on utilise des cibles de silicium ou contenant du phosphore (on peut s'attendre au même résultat pour des cibles contenant du soufre ou du chlore).

3. Quantité d'argon implantée

La présence d'argon dans les premières couches de la cible a été mise en évidence depuis longtemps [82] et s'observe aisément en spectrométrie d'électrons Auger sous bombardement électronique (fig. 35,36,39). A partir de la variation d'intensité de la transition Auger LMM de l'argon (~ 215 eV) en fonction d'un paramètre externe, on peut suivre l'évolution de la quantité d'argon implanté en fonction de ce paramètre. En effet, l'intensité Auger I_A émise par un élément A dans une matrice M peut s'écrire :

$$I_A = k \sigma(E_p) \omega_A I_p (1 + r) \quad (27)$$

où k est un facteur d'appareillage, $\sigma(E_p)$ la section efficace de création d'un trou interne dans l'atome A pour le niveau électronique considéré par

des électrons primaires d'énergie E_p , ω_A la probabilité de désexcitation par effet Auger pour la transition considérée, N_A le nombre d'atomes de l'espèce A, l le libre parcours moyen des électrons Auger dans la matrice M, I_p l'intensité du courant d'électrons primaires et r le facteur de rétrodiffusion qui correspond au courant d'électrons rapides - primaires réfléchis ou secondaires éjectés de niveaux électroniques profonds - qui retransverse la couche de surface et dont l'effet s'ajoute donc au faisceau primaire. Pour une transition Auger donnée et dans un environnement donné, l'intensité du signal est directement proportionnelle au nombre d'atomes émetteurs tant que le libre parcours moyen et le facteur de rétrodiffusion peuvent être considérés comme constants, c'est-à-dire en particulier si l'espèce étudiée reste en faible concentration dans une matrice inchangée. Dans notre cas on peut donc mesurer la variation de la quantité d'argon implanté dans la cible (Mg, Al, Si ou Ti) en mesurant directement la variation relative du signal Auger. Lorsque l'on change de cible, le libre parcours moyen et le facteur de rétrodiffusion peuvent être modifiés, cependant les échantillons étudiés correspondent à des densités atomiques et des numéros atomiques peu différents ce qui permet de supposer que la variation de ces facteurs n'entraîne pas d'erreur de détermination supérieure aux erreurs de mesure.

La détermination absolue de la quantité d'argon implanté nécessiterait l'utilisation d'échantillons standards pour la calibration du pic Auger de l'argon, ce qui n'est pas possible. Il faut donc avoir recours à une technique complémentaire pour calibrer la spectroscopie Auger sous bombardement électronique. On peut utiliser la diffraction d'ions lents (LEIS) ou d'hélium rapides [150, 151] ou encore essayer d'obtenir la calibration à partir de nos résultats expérimentaux.

L'évolution de la quantité d'argon implanté au voisinage de la surface en fonction de l'énergie de bombardement ionique est présentée figure 47. Les mesures ont été effectuées par spectrométrie Auger classique de manière dynamique (bombardement d'ions et d'électrons simultanément) ou quasi-dynamique (mesures immédiatement après l'arrêt du faisceau d'ions) : les mesures correspondent donc à la composition sous bombardement ionique à satu-

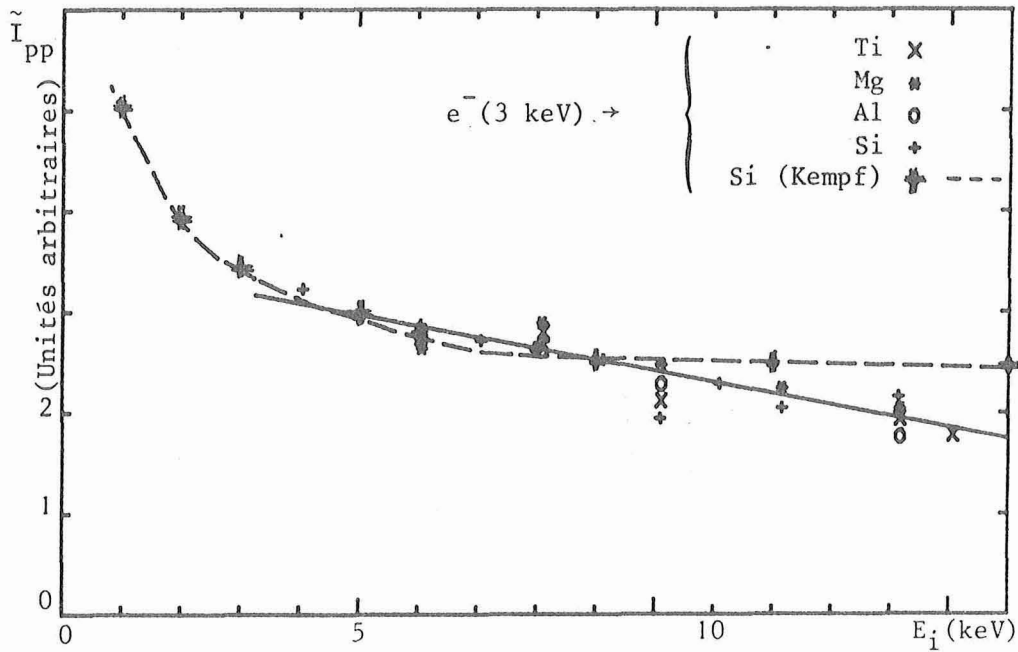


Figure 47 : Intensité \tilde{I}_{pp} du pic Auger de l'argon implanté à l'énergie E_i dans divers matériaux (nos résultats expérimentaux : * Mg ; o Al ; + Si ; x Ti ; résultats obtenus par Kempf # Si [151]).

ration (composition indépendante du temps). A la précision des mesures (environ 20 %), la quantité d'argon implanté au voisinage de la surface est indépendante du matériau étudié (Mg, Al, Si ou Ti) mais présente une décroissance lorsque l'énergie de bombardement ionique croît ; ce résultat est en accord avec celui de Kempf *et al.* [36,151] pour l'implantation d'argon dans du silicium. Cette décroissance de la concentration de surface correspond à l'augmentation de la profondeur moyenne d'implantation lorsque l'énergie de bombardement augmente.

A partir de nos expériences d'émission Auger sous bombardement ionique sans excitation électronique, on peut envisager la détermination de la concentration absolue d'argon au voisinage de la surface en comparant les résultats obtenus avec des cibles (Mg, Al) pour lesquelles seules les collisions symétriques argon-argon sont efficaces pour l'excitation de

l'argon avec les résultats obtenus avec une cible (Ti) pour laquelle les collisions symétriques peuvent être négligées devant les collisions asymétriques argon-cible. En effet, pour les collisions symétriques, le rendement Auger η_s est :

$$\eta_s = \frac{n_{\text{Ar}} \sigma_{\text{Ar-Ar}} e_s}{4} k$$

où n_{Ar} est la concentration atomique d'argon, $\sigma_{\text{Ar-Ar}}$ la section efficace de collision argon-argon, e_s l'épaisseur efficace de la cible et k un facteur d'appareillage ($k = 1$ pour l'analyseur magnétique, k mal connu pour l'analyseur électrostatique). Les mesures n'ayant pu être faites qu'à l'analyseur électrostatique, il faut déterminer le facteur d'appareillage k et l'épaisseur efficace e_s dont on a vu que la détermination n'est pas très précise. Il est donc préférable d'éliminer ces paramètres en comparant η_s au rendement Auger de l'argon lors du bombardement d'une cible de titane η_{Ti} :

$$\eta_{\text{Ti}} = \frac{n_{\text{Ti}} \sigma_{\text{Ar-Ti}} e_{\text{Ti}}}{4} k$$

On peut ainsi déterminer le rapport des concentrations atomiques en prenant le titane pour référence :

$$\frac{n_{\text{Ar}}}{n_{\text{Ti}}} = \frac{\eta_s}{\eta_{\text{Ti}}} \cdot \frac{\sigma_{\text{Ar-Ti}}}{\sigma_{\text{Ar-Ar}}} \cdot \frac{e_{\text{Ti}}}{e_s}$$

Si η_s est mesuré à partir d'une cible de magnésium, on obtiendra la densité d'argon dans le magnésium. Cependant celle-ci étant peu différente pour les quatre échantillons étudiés, n_{Ar} correspondra à la concentration dans n'importe lequel des échantillons y compris dans le titane. Le rapport des épaisseurs efficaces (e_{Ti}/e_s) est voisin de l'unité et peut, à la précision de nos mesures être remplacé par 1 soit que l'on suppose $e \sim 12 \text{ \AA}$ quelque soit le matériau, soit que l'on suppose que e est proportionnel au libre parcours moyen électronique l qui vaut approximativement $8,2 \text{ \AA}$ pour le titane et respectivement $9,4 \text{ \AA}$ et $7,8 \text{ \AA}$ pour le magnésium et l'aluminium. A 14 keV, $(\sigma_{\text{Ar-Ar}}/\sigma_{\text{Ar-Ti}}) \sim 29$ et $(\eta_{\text{Ti}}/\eta_{\text{Mg}}) \sim 40$ d'où :

$$\frac{n_{\text{Ar}}}{n_{\text{Ti}}} \sim 9.10^{-4}$$

soit $n_{\text{Ar}} \sim 5 \cdot 10^{25}$ atomes/m³.

La concentration d'argon en surface (dans une épaisseur d'environ 12 Å), en régime dynamique *, varie donc pratiquement linéairement en fonction de l'énergie de bombardement entre environ 8.10^{25} at/m³ à 4 keV et environ 5.10^{25} at/m³ à 14 keV, soit une concentration relative par rapport à la cible d'environ 0,15 % à 4 keV et d'environ 0,1 % à 14 keV. Les principales causes d'erreur proviennent non de la méconnaissance de l'épaisseur efficace de la cible, mais plutôt de l'imprécision sur la détermination des paramètres d et r_c pour les collisions Ar-Ar et Ar-Ti et sur les mesures de η (on obtient déjà un écart de 40 % si l'on détermine n_{Ar} à partir de $\eta_{\text{Ar}}(\text{Al})$ au lieu de $\eta_{\text{Ar}}(\text{Mg})$). On peut donc estimer que la concentration d'argon dans une épaisseur de cible d'environ 12 Å peut être déterminée par cette méthode à un facteur 2 près.

La concentration de surface de l'ordre de 0,1 % que nous avons pu mesurer est notablement plus faible que celles qui ont été déterminées par d'autres méthodes, lors du bombardement de cibles de silicium par des ions argon, soit par spectrométrie Auger classique sous bombardement électronique [151], soit par rétrodiffusion d'hélium à moyenne énergie (200 keV) [150]. Dans le premier cas, Kempf [151] a estimé à environ 0,6 % la concentration d'argon en surface lors du bombardement de silicium par des ions Ar⁺ de 15 keV. L'épaisseur sur laquelle est effectuée cette mesure doit être identique à la nôtre, mais il n'est malheureusement pas possible de connaître la précision de ce résultat ni d'en estimer la validité car aucune des données expérimentales correspondantes ni aucun des facteurs intervenant dans le dépouillement des résultats et dans l'interprétation théorique n'ont été publiés (il semblerait même que Kempf n'ait pas pris correctement en compte le libre parcours moyen [150]). D'autre part, en utili-

* La concentration superficielle d'argon en régime statique est supérieure à celle qui est mesurée en régime dynamique : si l'on effectue la mesure sur une zone de l'échantillon implantée 24 heures auparavant, on observe en effet que le signal Auger de l'argon excité par bombardement électronique est beaucoup plus intense qu'en régime dynamique.

sant la rétrodiffusion d'hélium, Wittmaack *et al.* ont estimé la concentration d'argon de "surface" (énergie d'implantation 10 keV) à 1,6 % environ (à un facteur 2 près) [150]. Cependant, cette valeur de la concentration de "surface" correspond à un paramètre ajustable qui permet de rendre compte de la variation de la concentration d'argon à grande distance de la surface et il n'est donc pas possible de savoir à quelle épaisseur de cible correspond cette valeur de concentration : la résolution de la méthode de mesure est en effet d'environ 100 Å et les mesures prennent en compte des épaisseurs notablement plus grandes (~ 400 Å). On ne peut pas dire que les résultats de Wittmaack *et al.*, qui correspondent vraisemblablement à une mesure intégrée sur une épaisseur très supérieure à 12 Å, soient en contradiction avec les nôtres. En effet, la concentration d'argon, au voisinage de la surface, est une fonction croissante de la profondeur (tant du moins que l'on a pas atteint le maximum) et est même nulle sur la surface (il faut au moins une couche d'atomes de la cible pour empêcher le départ des atomes d'argon par simple évaporation).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu mettre en évidence l'accord entre la théorie des collisions atomiques et les résultats expérimentaux obtenus dans les solides pour l'émission caractéristique du projectile au voisinage du seuil. L'étude de l'intensité d'émission en fonction de l'énergie de bombardement a permis la détermination des énergies seuil et de la nature des collisions efficaces. Nous avons pu en particulier montrer l'influence de l'argon implanté dans la cible et même en estimer la concentration de surface. En utilisant ces résultats obtenus à partir de l'émission caractéristique du projectile, nous allons pouvoir au chapitre suivant interpréter certains résultats correspondant à l'émission Auger caractéristique de la cible et déterminer dans le cas des métaux légers (Al et Mg) l'efficacité relative des collisions primaires et secondaires pour l'excitation des atomes de la cible.

Chapitre IV

Emission Auger des Alliages
Cu-Al et Li-Mg

I. INTRODUCTION : IDENTIFICATION DES COLLISIONS EFFICACES

L'interprétation de l'émission Auger caractéristique du projectile (cf. chap. III) peut être relativement aisée dans nos conditions expérimentales où seules les collisions primaires sont efficaces et se produisent à une énergie connue : la situation expérimentale est donc très proche de celle que l'on rencontre lors des collisions en phase gazeuse. Il n'en est pas de même en ce qui concerne l'émission Auger caractéristique de la cible qui peut résulter, dans le cas d'un métal pur, soit des collisions primaires asymétriques, soit des collisions secondaires symétriques ou soit encore de ces deux types de collisions simultanément. Pour rendre compte des résultats expérimentaux, les divers auteurs n'ont en général envisagé que l'un des types de collisions, soit les collisions secondaires symétriques, interprétation que nous avons proposée dès les premières expériences et qui a été reprise par la majeure partie des auteurs, soit les collisions primaires asymétriques, interprétation proposée par le groupe de Toulouse (N. Benazeth-Colombié *et al.*) pour rendre compte de leurs résultats expérimentaux qui correspondent à une gamme d'énergies de bombardement (10 - 100 keV) nettement plus élevée que celle qui est utilisée par la quasi totalité des autres auteurs. Cependant, il n'y a pas nécessairement contradiction entre ces deux interprétations puisque l'efficacité relative des deux types de collisions varie avec l'énergie de bombardement ; il est cependant difficile de prévoir cette efficacité relative, car l'énergie et le nombre des collisions secondaires sont mal connus.

1. Considérations théoriques

En utilisant un projectile de numéro atomique inférieur à celui de la cible, on pourrait a priori éliminer l'incidence des collisions primaires qui ne seraient alors efficaces que pour l'excitation du projectile ; cependant, la différence des numéros atomiques doit être suffisamment grande pour éviter les transferts d'excitation d'un atome à l'autre après la collision, comme par exemple dans le cas de la collision Si-Ar (cf. chap. III). Les principaux éléments qui produisent une émission Auger intense

sous bombardement ionique étant le sodium, le magnésium, l'aluminium et le silicium, il n'est donc possible d'utiliser pour projectile ni le néon pour lequel on ne peut être certain d'éviter un transfert d'excitation après la collision, ni l'hélium qui ne permet qu'une excitation de type coulombien [35].

Dans le cas général, on doit donc envisager la possibilité des deux types de collisions et estimer leur importance relative. Celle-ci dépend des sections efficaces relatives et de la répartition énergétique des particules secondaires : si les collisions primaires correspondent à des énergies de collision plus élevées, les collisions secondaires sont bien plus nombreuses et correspondent à des énergies seuil plus basses, c'est-à-dire qu'à énergie de collision égale elles sont plus efficaces (cf. Tabl. VII). Les collisions primaires asymétriques ne pouvant être efficaces qu'au-dessus de l'énergie seuil correspondante, les collisions symétriques sont donc les seules efficaces à très basse énergie (sauf peut être dans le cas du néon s'il y a transfert d'excitation). Les énergies seuil mesurées expérimentalement correspondent effectivement aux seuils théoriques des collisions symétriques. Ceci est confirmé par un calcul théorique de Vrakking et Kroes [46] qui, à partir de l'étude à l'ordinateur de la cascade de collisions et des transferts d'énergie, ont montré que les résultats expérimentaux à basse énergie de bombardement ($E_p < 5 \text{ keV}$) s'interprètent convenablement en ne tenant compte que des collisions symétriques. S'il est donc certain que les collisions symétriques sont efficaces à basse énergie, il est non moins certain que les collisions asymétriques ne peuvent être négligées dès que l'énergie de bombardement est supérieure à l'énergie seuil correspondante : on observe alors l'apparition du pic Auger à haute énergie correspondant à une désexcitation $(L_{23})_2$ MM de particules doublement excitées dont la production ne peut se faire avec un rendement appréciable que lors d'une collision asymétrique. Cependant, l'importance relative de chaque type de collision lorsque l'énergie augmente n'a jusqu'ici pu être déterminée correctement. On sait en effet que l'efficacité des collisions primaires est une fonction croissante de l'énergie de bombardement (au-dessus de l'énergie seuil) et peut être tracée exactement car la section efficace, l'énergie et le nombre de collisions sont connus (cf. chap.

III), mais on connaît mal l'évolution de l'efficacité des autres collisions ; on peut estimer que le maximum d'efficacité des collisions secondaires (cf. fig. 12 et tab. II du chap. I) lors du bombardement par des ions argon correspond à environ 7 keV pour une cible de magnésium, 10 keV pour une cible d'aluminium et 15 keV pour une cible de silicium, mais la décroissance est lente pour les énergies de bombardement supérieures et de plus le nombre des collisions tertiaires, quaternaires, etc... présente un maximum situé à des énergies plus élevées.

On doit donc s'attendre à un rapport d'efficacité des collisions primaires par rapport aux collisions secondaires nul pour les énergies inférieures à l'énergie seuil E_s de la collision primaire et croissant pour les énergies peu supérieures à E_s (du fait de la forte croissance de la section efficace des collisions primaires au voisinage de E_s). L'évolution de ce rapport à plus haute énergie de bombardement est difficile à prévoir.

2. Méthodes expérimentales

a) Mesures qualitatives

La détermination expérimentale de l'efficacité relative des divers types de collisions a été jusqu'ici essentiellement qualitative, les auteurs essayant simplement de déterminer le type de collisions prépondérant. C'est ainsi que toutes les méthodes utilisant des expériences à basse énergie (< 20 keV) ont montré la prépondérance des collisions secondaires symétriques pour les principaux éléments étudiés (Mg, Al, Si) et que seuls les résultats à haute énergie (jusqu'à 100 keV) ont été interprétés par leurs auteurs comme provenant exclusivement des collisions primaires.

Lors du bombardement de cibles d'éléments légers (Mg, Al, Si) par des ions de gaz rares (à l'exception de l'hélium), la prépondérance des collisions secondaires à basse énergie a été essentiellement démontrée par deux types de résultats expérimentaux :

- la valeur de l'énergie seuil de l'émission Auger caractéristique de la cible correspond aux collisions secondaires symétriques et non aux col-

lisions primaires [46] (ce qui est évident du fait de l'inefficacité des collisions primaires aux énergies de bombardement proches de l'énergie seuil des collisions symétriques) ;

- l'intensité de l'émission Auger ne dépend pas fortement de la nature du gaz de bombardement [42,46,47,152] et il a même été possible de tracer une courbe universelle donnant l'intensité du pic Auger en fonction de l'énergie maximale tE_p transmise au cours d'une collision primaire [152] (Wittmaack a obtenu un résultat analogue en rapportant toutefois l'intensité du pic Auger au rendement de pulvérisation S [47]).

Cependant, l'existence de collisions primaires efficaces même à basse énergie de bombardement, du moins dès que celle-ci est supérieure à l'énergie seuil de la collision primaire, est démontrée par l'existence du pic Auger à haute énergie (transition $(L_{23})_2$ MM) caractéristique de la cible : dans le cas particulier du bombardement d'une cible de silicium par des ions argon, Wittmaack [48] a même montré que l'évolution du pic Auger à haute énergie du silicium et celle du pic Auger de l'argon en fonction de l'énergie de bombardement étaient identiques et donc reliées à la collision asymétrique Ar - Si (ou plutôt $Si^* - Ar$, comme nous l'avons vu au chapitre III)

b) Mesures quantitatives : utilisation d'alliages

Pour obtenir une mesure plus quantitative, il faut pouvoir modifier un paramètre de manière moins brutale : le changement de projectile modifie en effet trop le système pour pouvoir être interprété quantitativement de façon simple. Nous avons donc préféré modifier le nombre des collisions primaires et secondaires de façon contrôlée sans modifier chaque collision individuelle. On peut pour cela utiliser un composé ou un alliage binaire qui permet de modifier la densité atomique de l'espèce étudiée N dans une matrice M qui joue le rôle de diluant.

Dans un alliage MN (concentration atomique c en atomes de l'espèce N) bombardé par des projectiles P (concentration atomique p en atomes implantés P_{imp}), on observe un grand nombre de collisions (tab. VIII) dont seules quatre types peuvent conduire à l'excitation d'un atome N, à savoir :

Collision	Type	Auger caractéristique	Intensité
$P \rightarrow N$	CPA	P/N^*	c
$P \rightarrow M$	CPA	P/M^*	$1-c$
$P \rightarrow P_{imp}$	CPS	P	p
$N \rightarrow N$	CSS	N	c^2
$M \rightarrow N$	CSA	M/N^*	$c(1-c)$
$N \rightarrow P_{imp}$	CSA	N/P^*	cp
$M \rightarrow M$	CSS	M	$(1-c)^2$
$M \rightarrow P_{imp}$	CSA	M/P^*	$(1-c)p$
$P_{imp} \rightarrow P_{imp}$	CSS	P	p^2

Tableau VIII : Collisions dans un alliage MN (concentration c en atomes N dans une matrice M) bombardé par un projectile P (concentration p en atomes implantés).

* Transition Auger caractéristique de l'un ou l'autre des partenaires de la collision en fonction du diagramme de corrélation.

- les collisions primaires asymétriques (CPA) $P \rightarrow N$ dont le nombre est proportionnel à la concentration atomique c ,
- les collisions secondaires symétriques (CSS) $N \rightarrow N$ dont le nombre est proportionnel au carré de la concentration atomique c^2 ,
- les collisions secondaires asymétriques (CSA) $M \rightarrow N$ et $N \rightarrow M$ dont le nombre est proportionnel au produit des concentrations de M et de N : $c(1-c)$,
- les collisions secondaires asymétriques (CSA) $N \rightarrow P_{imp}$ ou $P_{imp} \rightarrow N$ dont le nombre est proportionnel au produit des concentrations de N et de P_{imp} : cp .

Pour une énergie de bombardement donnée E_p et une concentration c , le rendement Auger $\eta(c, E_p)$ peut donc se mettre sous la forme :

$$\eta(c, E_p) = A(E_p)c + B(E_p)c^2 + C(E_p) c(1-c) + D(E_p) cp$$

Nous avons montré au chapitre précédent que la quantité de projectiles implantés au voisinage immédiat de la surface est faible et que l'on peut donc négliger le dernier terme $D(E_p)cp$ devant le premier $A(E_p)c$ car ils correspondent à la même collision individuelle P-N. On peut donc mettre le rendement Auger sous la forme :

$$\eta(c, E_p) = c [\alpha(E_p) + (1 - \alpha(E_p))c + \beta(E_p) (1-c)] \eta_0(E_p) \quad (27)$$

où $\eta_0(E_p)$ est le rendement Auger du métal pur N pour l'énergie de bombardement E_p , $\alpha(E_p)$ est l'efficacité des collisions primaires dans le métal pur N et $\beta(E_p)$ l'efficacité des collisions secondaires asymétriques. La relation (27) est en fait une approximation qui suppose que la profondeur d'échappement l des électrons Auger et l'extension de la cascade de collisions sont indépendantes de la concentration c .

Si l'efficacité des collisions secondaires asymétriques est négligeable ($\beta(E_p) \ll \alpha(E_p)$), c'est-à-dire si la collision M-N correspondante ne peut conduire qu'à l'excitation de l'atome M ou si son énergie seuil est très supérieure à l'énergie de collision, l'espèce M joue effectivement le rôle de diluant et l'on obtient alors :

$$\eta(c, E_p) = c [\alpha(E_p) + (1 - \alpha(E_p))c] \eta_0(E_p) \quad 0 \leq \alpha \leq 1 \quad (28)$$

Il suffit alors, à une énergie de bombardement donnée E_p , de comparer le rendement Auger d'un alliage de concentration c à celui du métal pur N pour déterminer l'efficacité $\alpha(E_p)$ des collisions primaires. En fait, l'utilisation d'un seul échantillon de concentration connue ne permet pas une vérification expérimentale des hypothèses que nous avons formulées et il est préférable de disposer d'un ensemble d'échantillons de concentrations variées. On doit donc employer des alliages binaires en solution solide qui seuls permettent d'obtenir une concentration homogène à l'échelle atomique que l'on peut faire varier de manière continue tant que l'on reste dans le domaine de miscibilité.

Les alliages en solution solide comportant un large domaine de miscibilité et un élément permettant d'obtenir une forte émission Auger sous bombardement ionique (Na, Mg, Al, Si) ne sont pas très nombreux [153]. Parmi les éléments comportant du magnésium, le seul alliage utilisable est l'alliage lithium-magnésium car, malgré sa difficulté d'obtention et son altérabilité, le domaine de miscibilité du magnésium dans le lithium s'étend de 0 à 70 % (concentration atomique). Pour l'aluminium, plusieurs alliages peuvent être envisagés : Fe-Al (domaine de miscibilité 0-50 %), Cu-Al (domaine de miscibilité 0-19,6 %), W-Al (domaine de miscibilité 0-15,5 %) et peut-être Ti-Al (domaine de miscibilité 0-7 % ou 0-36 %) [153].

Il va de soi que l'homogénéité des alliages doit être bonne à l'échelle microscopique, c'est-à-dire à l'échelle d'une dizaine d'angströms, car les collisions secondaires symétriques dépendent de la densité atomique locale. Nous avons donc choisi d'étudier d'une part des alliages de cuivre-aluminium, dont les propriétés ont été étudiées en émission ionique secondaire [154,155], et d'autre part des alliages de lithium-magnésium à cause de leur grand domaine de miscibilité. Il aurait certes été intéressant d'étudier des alliages d'aluminium-magnésium, dont les deux composants fournissent un important signal Auger sous bombardement ionique, si le domaine de miscibilité de ces métaux entre eux n'était pas limité à 0-2 %.

II. EMISSION AUGER DES ALLIAGES Cu-Al

1. Echantillons

Les alliages de cuivre-aluminium présentent un domaine de solution solide (phase α , cristal cubique à faces centrées) pour les faibles concentrations atomiques en aluminium ($c < 19,6$ %). Les divers échantillons que nous avons étudiés nous ont été fournis par le laboratoire de Physique des Solides d'ORSAY et correspondent aux concentrations atomiques suivantes : 1 % ; 3,28 % ; 10,64 % ; 17,59 % et 19,9 %*. Leur homogénéité et leur concentration ont été vérifiées à la microsonde électronique [154]. Nous avons pu d'autre part vérifier, en utilisant la spectroscopie Auger sous bombardement électronique, que la composition de surface sous bombardement ionique

* L'échantillon à 19,9 % est en dehors du domaine de solubilité et présente des inhomogénéités [154].

ne diffère pas notablement de la composition de volume : dans la gamme des concentrations étudiées, on n'observe donc pas de pulvérisation préférentielle de l'un des composants (cf. plus loin tab. IX). Ce résultat est en accord avec les résultats de Ferrante [166] sur l'étude de la ségrégation de surface dans les alliages Cu-Al ($c < 10 \%$).

Les échantillons d'alliage se présentent sous forme de disques de 4 mm de diamètre sertis dans des pastilles de 10 mm de diamètre en cuivre pur ou en aluminium pur pour permettre une comparaison aisée entre l'émission Auger de l'alliage et l'émission d'un matériau de référence (Cu ou Al pur) ; l'ensemble est poli mécaniquement et les mesures sont effectuées lorsque le spectre des électrons secondaires n'évolue plus en fonction du temps et après vérification par spectroscopie Auger classique de la disparition des contaminants (carbone, oxygène).

2. Spectres Auger et mesures d'intensité

a) Spectres Auger

Les résultats expérimentaux ont été obtenus à l'analyseur cylindrique en utilisant aussi bien le mode direct que le mode dérivé. Il n'a donc pas été possible d'obtenir les valeurs absolues des rendements Auger et les mesures d'intensité sur les alliages sont toujours comparées aux mesures sur le métal pur (Al).

Les spectres Auger des métaux purs (Cu et Al) obtenus par bombardement d'ions Ar^+ sont très différents l'un de l'autre :

- Le spectre Auger du cuivre s'étend entre environ 50 et 80 eV et se présente comme une faible bosse, sans structure fine, superposée à un fond continu important (fig. 47) ; sur le spectre dérivé, le pic est un peu plus marqué (ce qui avait permis la mise en évidence d'une désexcitation Auger avec émission d'électrons d'énergie égale à 57 eV [5]), mais son intensité demeure de plus de deux ordres de grandeur inférieure à celle du pic Auger de l'aluminium. Si l'on étudie le spectre direct $N(E) = E_n(E)$, non corrigé du facteur $1/E$, le fond continu est presque constant et la bosse correspondant au pic Auger du cuivre peut être ainsi mieux mise en

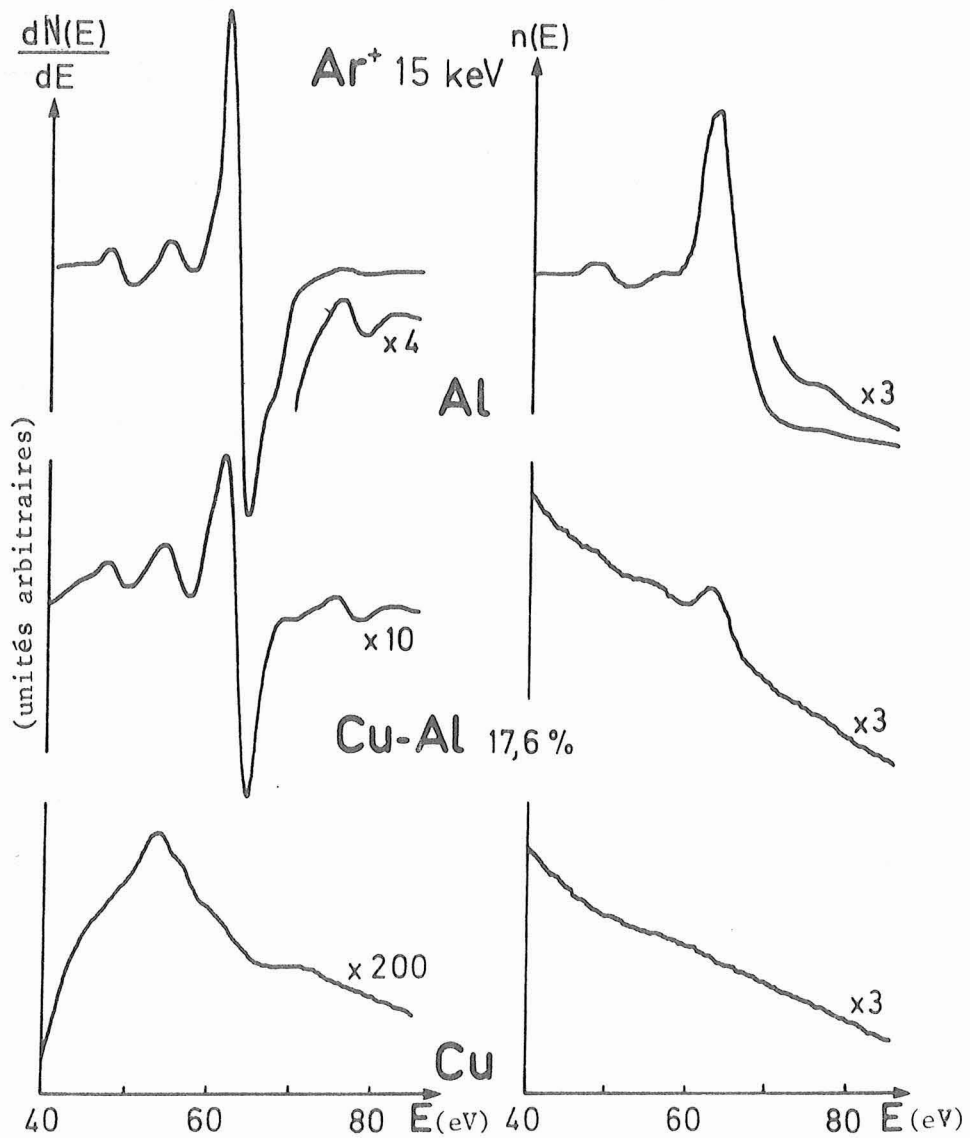


Figure 47 : Spectres Auger typiques de Cu, Cu-Al (17,6 % at.) et Al bombardés par des ions argon de 15 keV. La correction en $1/E$ des spectres directs est faite électroniquement ; les enregistrements $n(E)$ et $dN(E)/dE$ sont simultanés. Tension de modulation 0,3 V p.p. ; moyenne sur 128 spectres. Les spectres dérivés ne sont pas corrigés et correspondent en fait à $E \frac{dn(E)}{dE} + n(E)$.

évidence ; il n'est cependant actuellement pas envisageable d'étudier la variation de l'intensité du pic Auger du cuivre en fonction de la concentration de l'alliage Cu-Al.

- Le spectre Auger de l'aluminium a été étudié par de nombreux auteurs et est maintenant bien connu : il présente un pic très marqué à 63,5 eV précédé de deux pics satellites situés respectivement à 7 et 14 eV environ en dessous du pic principal, et un pic "haute énergie" situé vers 76 eV. Le pic principal et les pics satellites sont liés à des désexcitations Auger $L_{23} MM$ à partir de niveaux quasi-atomiques et leurs intensités relatives respectives sont indépendantes de l'énergie de bombardement E_p . Le pic haute énergie correspond à une transition Auger $(L_{23})_2 MM$ à partir d'atomes d'aluminium possédant deux trous sur le niveau 2p et son intensité relative par rapport au pic principal est une fonction de l'énergie de bombardement. On peut considérer en fait que les électrons d'énergie voisine de 63 eV proviennent de trois origines différentes [157] : d'une part les électrons rapides ralentis dont le spectre dans ce domaine d'énergie peut être approché par une fonction de type $AE \exp(-BE)$; d'autre part les électrons Auger correspondant soit à une transition de type $L_{23} VV$ dont le spectre est voisin de celui obtenu par bombardement électronique ou bombardement de protons, soit à des transitions quasi-atomiques de type $L_{23} MM$ qui sont responsables des pics fins.

- Le spectre Auger des alliages Cu-Al se présente en première approximation, comme la superposition des deux spectres de Cu et Al et la position des pics Auger de l'aluminium reste inchangée*. Cependant, on peut observer une déformation du spectre (fig. 47) : en effet, si le pic haute énergie conserve une intensité qui varie proportionnellement à la concentration, le pic principal et ses satellites présentent par contre une intensité plus faible que celle que l'on attendrait et qui varie plutôt comme le carré de la concentration (voir § 3). Le rapport du pic haute énergie au pic principal croît donc lorsque la concentration d'aluminium diminue (fig. 47). La non-proportionnalité entre l'intensité du pic principal et la concentration atomique c a déjà été signalée par Vrakking et Kroes [46] lors de résultats préliminaires sur des échantillons de magnésie et

* Cette superposition des spectres des deux composants dans un alliage ou un composé binaire a été observée dans de nombreux cas (voir en particulier réf. [26]).

de carbure de silicium. La largeur à mi-hauteur du pic principal (environ 2,7 eV) dans les alliages Cu-Al est indépendante de la concentration (dans la gamme étudiée) et de l'énergie de bombardement ; elle est cependant supérieure à celle du pic principal de l'aluminium pur (environ 2,2 eV). Le pic haute énergie présente lui aussi une largeur à mi-hauteur indépendante de la concentration et de l'énergie de bombardement et qui reste égale à celle de l'aluminium pur (environ 2,8 eV). Nos résultats diffèrent de ceux obtenus par Wittmaack sur le silicium montrant une évolution de la largeur des pics en fonction de l'énergie de bombardement [47], mais sont en accord avec ceux de Baragiola [152] qui ne montrent qu'une faible évolution de la largeur du pic entre 5 et 15 keV.

Si l'on change de gaz de bombardement * et que l'on utilise du néon à la place de l'argon, on observe dans notre gamme d'énergie les modifications suivantes :

- la disparition complète du spectre Auger du cuivre,
- le pic principal de l'aluminium est, à énergie de bombardement égale, légèrement plus faible (réduction d'environ 20 % à 10 keV) ; le pic haute énergie est très réduit (réduction d'environ un ordre de grandeur à 10 keV) et n'est pratiquement plus observable pour les énergies de bombardement inférieures à 7 keV alors que la limite correspondante est de 5 keV pour le bombardement par des ions argon,
- le pic principal de l'aluminium dans les alliages est nettement plus faible, à énergie de bombardement égale (réduction d'environ 50 % à 10 keV) tandis que le pic haute énergie a pratiquement complètement disparu (pic à peine perceptible à 15 keV où le pic est réduit de plus de deux ordres de grandeur).

b) Mesures d'intensité

Pour effectuer des mesures d'intensité sur le spectre Auger, il faut pouvoir tenir compte du fond continu correspondant aux électrons rapides ralentis, en particulier lorsque l'on veut effectuer des mesures

* Une étude plus complète de l'influence de la nature du gaz de bombardement sur la forme des spectres Auger de l'aluminium et du magnésium a été publiée par C. Benazeth *et al.* [41].

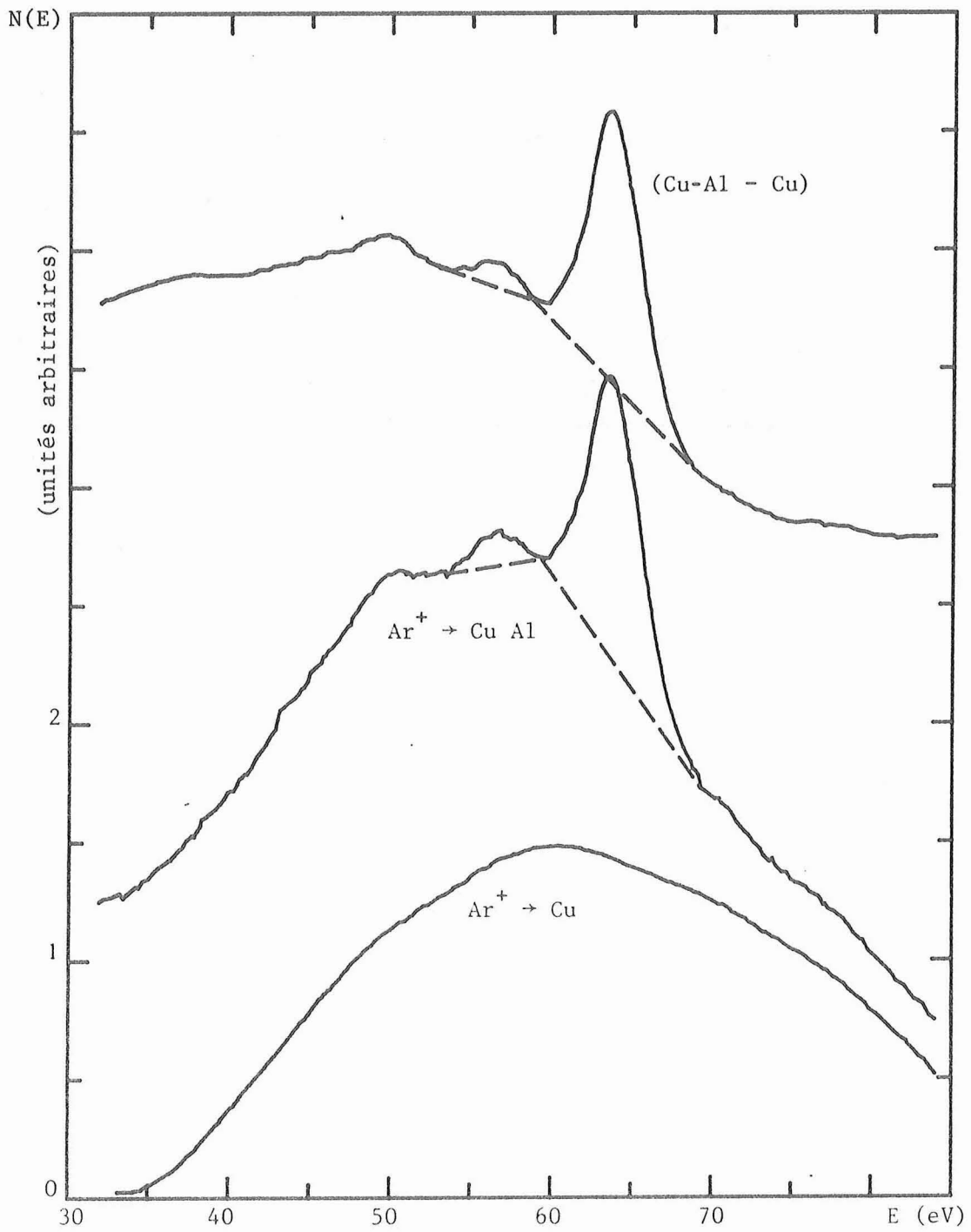


Figure 48 : Spectres Auger (non corrigés) de Cu et Cu-Al (17,6 %) sous bombardement d'ions Ar⁺. La courbe du haut (Cu-Al - Cu) correspond à la différence des deux spectres.

quantitatives. Dans ce cas, on approche le fond continu par une fonction analytique que l'on ajuste sur la courbe expérimentale de chaque côté du pic à étudier. Cette technique est utilisable lorsque les pics sont séparés les uns des autres et que le domaine d'ajustement du fond continu de chaque côté du pic est suffisamment grand, mais elle est difficilement utilisable pour les alliages Cu-Al car les spectres du cuivre et de l'aluminium ne sont pas séparés : les pics Auger de l'aluminium se superposent à un fond continu très différent dans le métal pur et dans les alliages. On peut remédier à cet inconvénient en utilisant le moyenneur pour défalquer du spectre de l'alliage Cu-Al, sommé sur N passages, le spectre du cuivre sommé sur M passages ($M \leq N$) de sorte que le spectre final s'approche le plus possible du spectre de l'aluminium (fig. 48). Toutefois cette technique est assez longue et ne donne de bons résultats, en un temps raisonnable, que pour les alliages les plus riches de la série étudiée.

En fait, seules les mesures relatives nous intéressent et la détermination exacte du fond continu est moins cruciale que pour des mesures absolues ; il importe cependant de tenir compte du fond continu d'une manière répétitive. Etant donné que le fond continu du cuivre décroît à peu près comme l'inverse de l'énergie des électrons, nous avons effectué toutes les mesures sur le spectre direct $N(E) = En(E)$ non corrigé de la variation de la transmission de l'analyseur avec l'énergie d'analyse, ce qui atténue l'amplitude de variation du fond continu. De plus, pour ces mesures relatives, nous avons défini l'intensité I du pic principal par la surface comprise sous le pic principal et limitée inférieurement par une droite tangente au fond continu à haute énergie et partant du minimum situé entre le pic principal et le premier pic satellite situé à 7 eV sous le pic principal. L'intensité ainsi définie ne diffère pas de plus de 5 % lorsqu'on la mesure à partir du spectre direct de l'alliage et lorsque l'on tient compte du spectre du cuivre en défalquant sa contribution avec le moyenneur*. Le fond continu est beaucoup plus régulier et facile à estimer au voisinage du pic haute énergie (76 eV) dont la faible intensité ne permet de mesures sur le spectre direct que pour l'aluminium pur ou les alliages les plus riches en aluminium aux énergies de bombardement les plus élevées.

* La mesure ainsi définie prend en compte essentiellement les désexcitations quasi-atomiques de type $L_{23} MM$ et élimine la quasi totalité des désexcitations de type $L_{23} VV$ (cf. § 2.a et |156|).

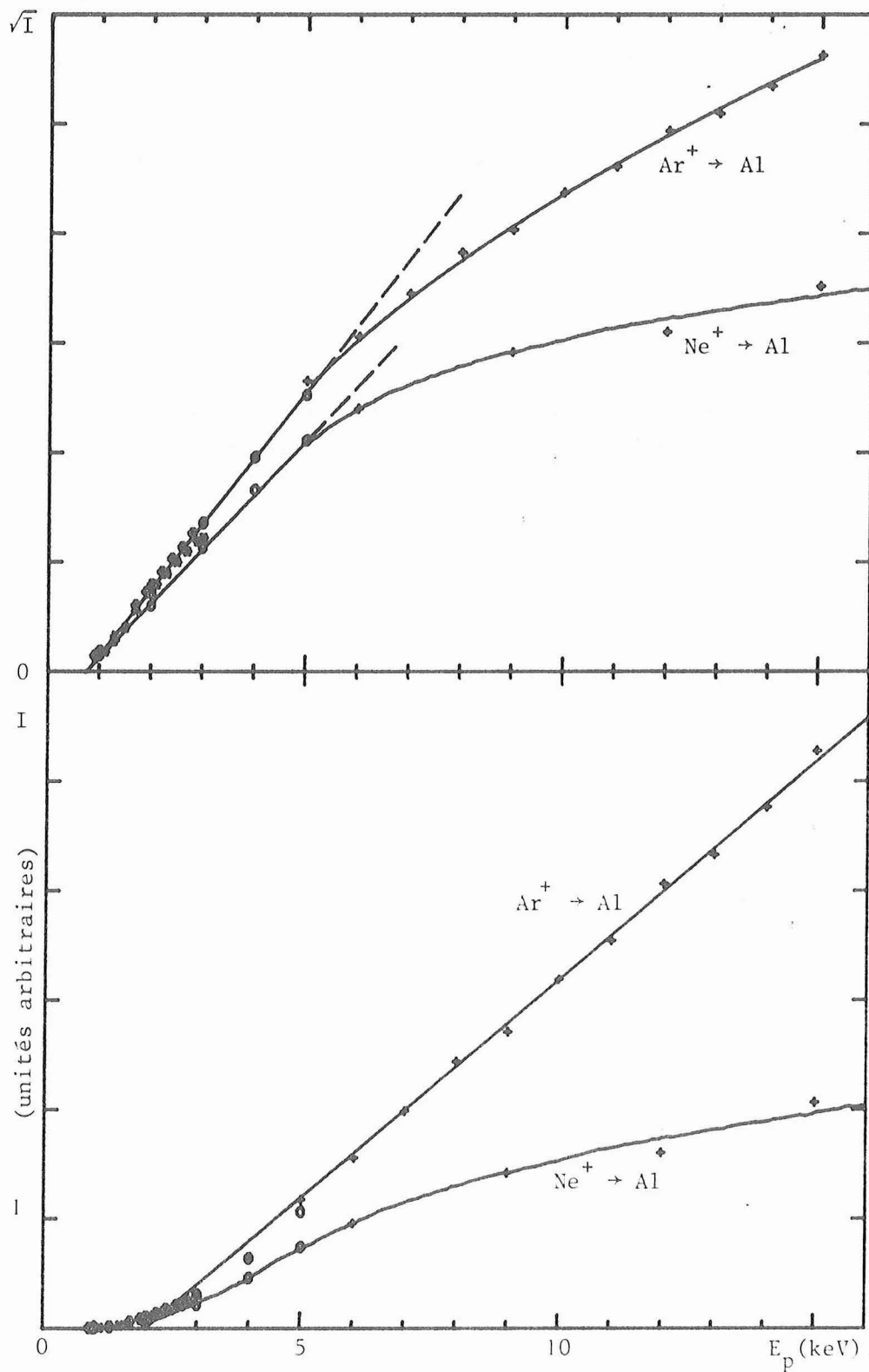


Figure 49 : Variation de l'intensité I du pic Auger de l'aluminium en fonction de l'énergie de bombardement.
(+ : nos mesures ; o : mesures de Vrakking et Kroes [45] ; * : mesures de Ferrante et Pepper [31]).
Les mesures sont ajustées à $E_p = 3$ keV.

Nous avons donc mesuré l'intensité du pic haute énergie par la hauteur pic à pic \tilde{I} de la transition sur le spectre dérivé et vérifié, quand c'est possible, que cette mesure est équivalente à la mesure de l'aire du pic Auger à haute énergie.

3. Evolution de l'intensité Auger

a) Evolution avec l'énergie dans l'aluminium pur

Dans l'aluminium pur, l'évolution de l'intensité du pic principal (63,5 eV) a été étudiée par divers auteurs [31,38,41,46,152]. A basse énergie de bombardement, on peut observer une croissance parabolique de l'intensité pour les énergies comprises entre 1 et 6 keV environ (fig. 49) ; ce résultat est en accord avec les résultats expérimentaux publiés antérieurement [31,46] et avec les calculs théoriques de Vrakking et Kroes [46]. L'intensité dépend peu de la nature du gaz de bombardement : l'argon est cependant le plus efficace, le néon et le krypton sont équivalents et le xénon est un peu moins efficace à énergie égale. L'énergie minimale de bombardement pour observer l'émission Auger est d'environ 750 eV (fig. 49) [46] *. A moyenne énergie (6 à 15 keV) la croissance de l'intensité du pic principal est pratiquement linéaire et l'on atteint un palier aux très hautes énergies de bombardement (> 50 keV) : l'intensité est alors environ 3 fois plus forte lors de l'excitation par des ions argon que par des ions néon [38,41].

Dans l'aluminium pur, le pic haute énergie (76 eV) présente lui aussi une variation parabolique en fonction de l'énergie de bombardement, mais dans toute la gamme des énergies étudiées (5 à 15 keV) (Fig. 50); l'énergie minimale de bombardement nécessaire pour observer le pic de double ionisation est d'environ 5 keV. Lors de l'utilisation de néon au lieu d'argon pour créer la double excitation de l'aluminium, l'intensité du pic haute énergie est réduite d'un facteur 10 environ. L'étude à haute énergie de bombardement [38,41] semble montrer que l'intensité du pic haute énergie atteint un palier vers 80-100 keV.

* Une étude récente pour les énergies voisines du seuil [152] semble montrer que la variation de l'intensité Auger de l'aluminium n'est plus parabolique en dessous de 2 keV, mais présente un seuil très marqué à 1 keV.

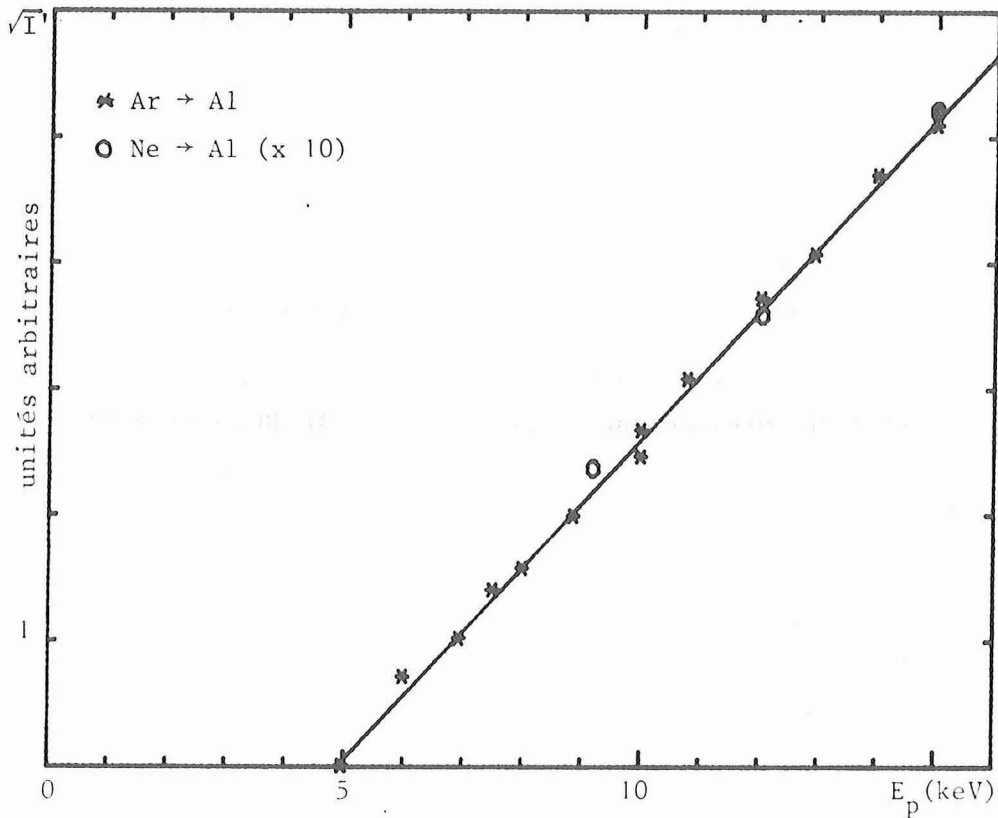


Figure 50 : Variation de la racine carrée de l'intensité Auger I' de l'aluminium (pic haute énergie ; 76 eV) en fonction de l'énergie de bombardement E_p .

b) Alliages cuivre-aluminium

Lors du bombardement des alliages Cu-Al par des ions argon, on observe que l'intensité I' du pic haute énergie (76 eV) est proportionnelle à la concentration c (fig. 51) et présente une évolution parabolique en fonction de l'énergie de bombardement identique à celle du pic haute énergie de l'aluminium pur : on observe une variation linéaire de la racine carrée de l'intensité en fonction de l'énergie de bombardement lorsque celle-ci est supérieure à 5 keV. L'intensité relative I'/I'_0 du pic haute énergie de l'alliage rapportée à l'aluminium pur est donc indépendante de l'énergie et sa valeur est proche de la concentration de volume c de l'alliage (tab. IX). Les valeurs obtenues sont d'ailleurs tout-à-fait en accord avec

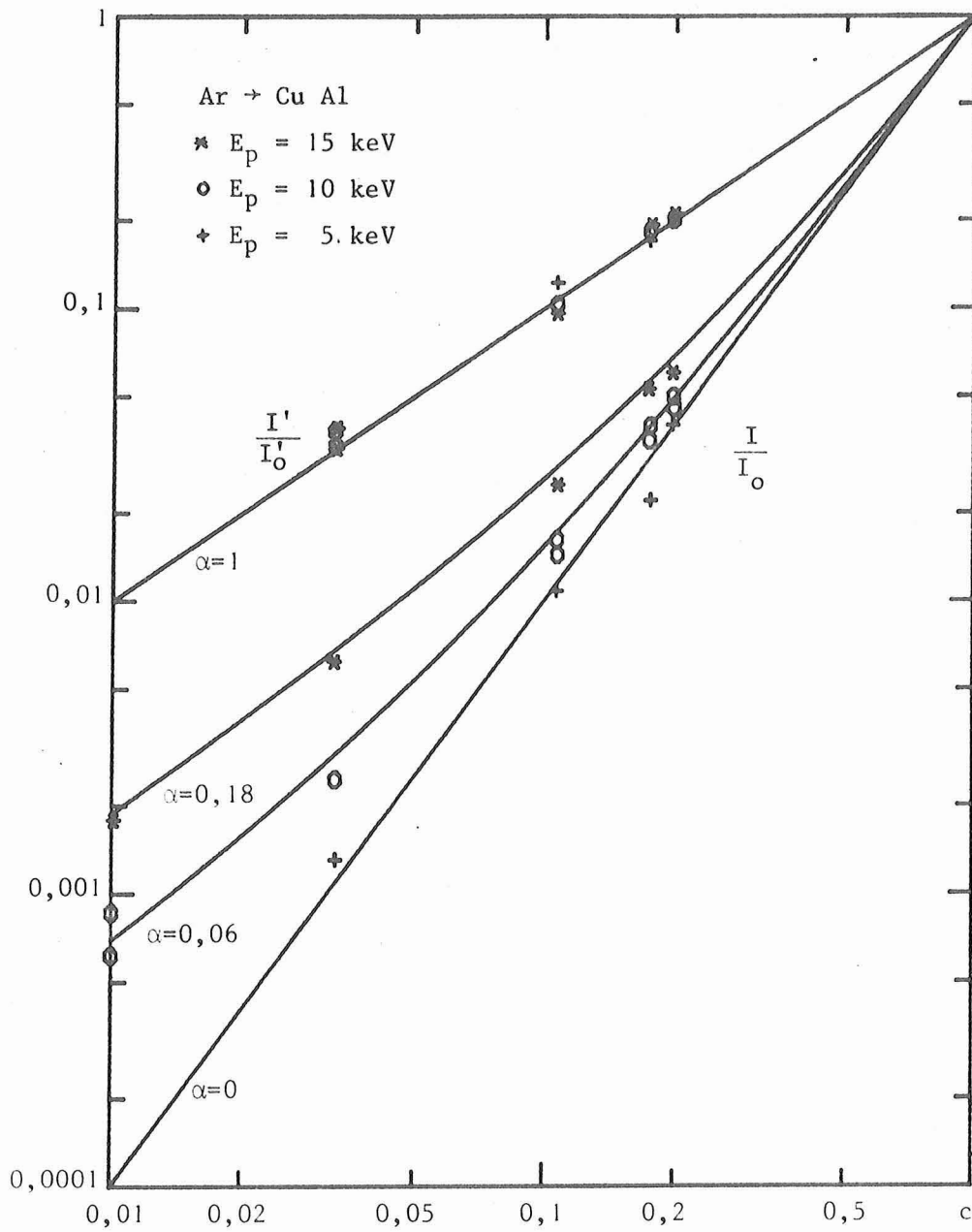


Figure 51 : Variation de l'intensité Auger de l'aluminium dans les alliages Cu-Al en fonction de la concentration (I pic principal à 63,5 eV, I' pic haute énergie à 76 eV et respectivement I_0 , I'_0 pour l'aluminium pur). Les courbes en trait plein correspondent à l'équation $y = \alpha c + (1-\alpha)c^2$ pour diverses valeurs de α (0 ; 0,06 ; 0,18 ; 1).

les valeurs mesurées * par spectrométrie Auger classique sous bombardement électronique en utilisant les transitions à 1396 eV pour l'aluminium et à 920 eV pour le cuivre (tab. IX) ; les transitions à basse énergie (60 eV pour Cu et 68 eV pour Al) sont en effet trop proches l'une de l'autre pour permettre une analyse quantitative.

Concentration de volume c (% at.)	3,3	10,7	17,6	19,9
I'/I' ₀ (%)	3,8 ± 0,5	10,3 ± 0,7	18,3 ± 1	20 ± 1
Concentration de surface (AES) (%)	3,5 ± 0,5	11,1 ± 1	18,4 ± 2	19 ± 2

Tableau IX : Comparaison entre les concentrations atomiques de volume c des alliages Cu-Al et les concentrations de surface mesurées par spectrométrie Auger sous bombardement d'ions (I'/I'₀, mesures sur le pic haute énergie à 76 eV) ou d'électrons (AES).

Par contre, dans notre domaine d'énergies de bombardement, l'intensité relative I/I₀ du pic principal de l'aluminium (63,5 eV) dans l'alliage, rapportée à l'aluminium pur, n'est pas du tout proportionnelle à la concentration (fig. 51). En effet, pour l'alliage à 17,6 % l'intensité relative I/I₀ est d'environ 2,5 % lors du bombardement par des ions argon d'énergie E_p = 5 keV, 4,5 % pour E_p = 10 keV et 6 % pour E_p = 15 keV (fig. 52) ; il en va de même pour les alliages de concentrations différentes dont l'intensité relative d'émission est toujours très inférieure à c et proche de c² à basse énergie (fig. 51). On voit donc que l'intensité relative varie en fonction de la concentration en suivant une loi parabolique :

$$\frac{I}{I_0} = (1 - \alpha) c^2 + \alpha c \quad (29)$$

Le coefficient du terme linéaire α (efficacité des collisions asymétriques Ar-Al dans l'aluminium pur) est une fonction croissante de l'énergie de

* Les mesures correspondent au rapport des hauteurs des pics sur le spectre dérivé sans correction des effets de matrice. Le facteur correctif pour le système Cu-Al [158] varie en effet entre + 5 % lorsque l'on utilise les données de Penn [122] et - 30 % lorsque l'on utilise celles de Seah et Dench [121] pour calculer le libre parcours moyen électronique.

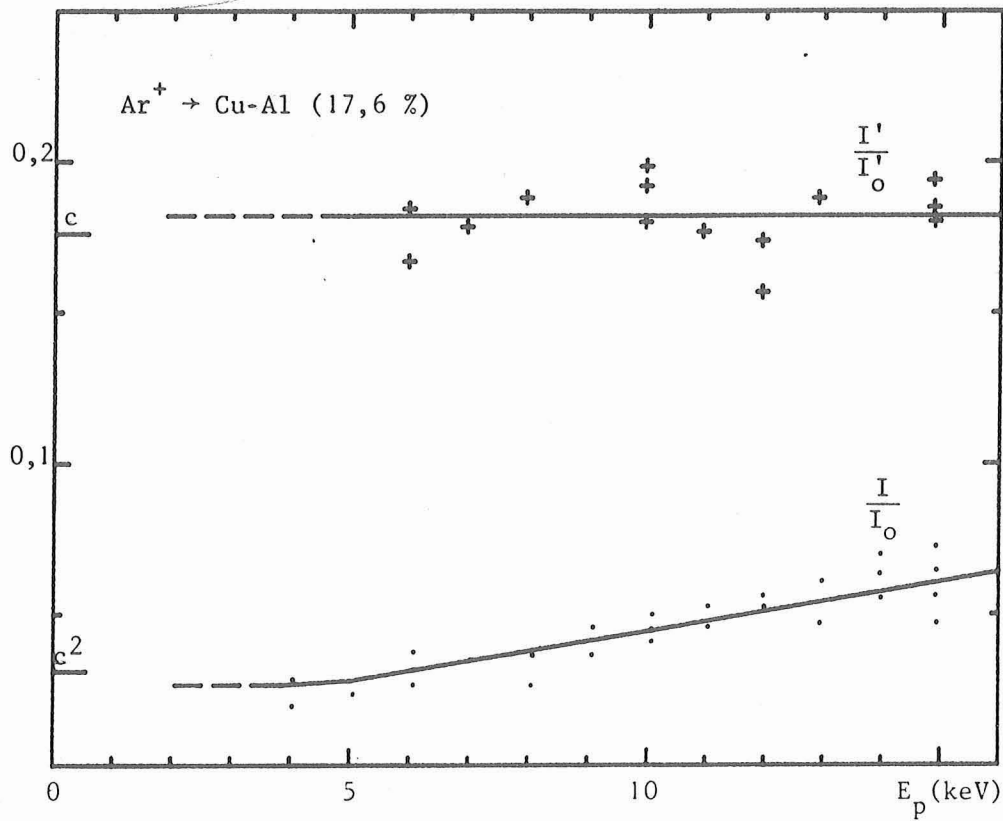


Figure 52 : Variation de l'intensité relative I/I_0 du pic Auger de l'aluminium (63,5 eV) dans un alliage Cu-Al à 17,6 % par rapport à l'aluminium pur et I'/I'_0 du pic haute énergie (76 eV).

bombardement E_p et reste faible dans notre domaine d'énergie ($\alpha \sim 0$ pour $E_p < 5$ keV, $\alpha \sim 6$ % pour $E_p = 10$ keV et $\alpha \sim 18$ % pour $E_p = 15$ keV).

Lors du bombardement par du néon, nous n'avons pu étudier l'évolution du pic haute énergie dont l'intensité est trop faible dans notre gamme d'énergie de bombardement (elle est inférieure d'un ordre de grandeur à l'intensité correspondante lors du bombardement par des ions argon). L'intensité relative (I/I_0) du pic principal présente une variation parabolique en fonction de la concentration c , mais demeure environ deux fois plus faible que l'intensité relative (I/I_0) obtenue lors du bombardement par des

ions argon. Pour les énergies de bombardement les plus faibles, l'intensité relative est très inférieure au carré de la concentration c^2 et la relation (29) n'est plus applicable. En effet, du fait de la très grande différence des rapports de masse Ne/Al et Ne/Cu, les cascades de collisions créées par le néon dans l'aluminium pur et le cuivre pur sont vraisemblablement trop différentes pour que l'on puisse rapporter les rendements Auger de l'aluminium dilué dans la matrice de cuivre au rendement Auger de l'aluminium pur.

4. Interprétation des résultats

a) Pic haute énergie de l'aluminium (76 eV)

L'évolution linéaire du pic haute énergie de l'aluminium (76 eV) dans les alliages cuivre-aluminium en fonction de la concentration, indépendamment de l'énergie de bombardement, démontre que la quasi-totalité des collisions conduisant à la double excitation du niveau L_{23} sont des collisions asymétriques Ar-Al. On peut en effet écrire le rendement Auger $\eta'(c, E_p)$ du pic haute énergie pour une concentration c et une énergie de bombardement E_p (équ. 28) :

$$\eta'(c, E_p) = c [\alpha'(E_p) + (1 - \alpha'(E_p))c] \eta'_0(E_p) \text{ avec } \alpha'(E_p) \neq 1$$

soit :

$$\frac{\eta'(c, E_p)}{\eta'_0(E_p)} \approx c \tag{30}$$

où $\eta'_0(E_p)$ correspond à l'aluminium pur. Les résultats expérimentaux (tab. IX) sont en accord avec l'équation 30. Ce résultat est conforme à ce que l'on peut prévoir à partir des diagrammes de corrélation des collisions Ar-Al (fig. 33a) et Al-Al : ces deux collisions conduisent à l'excitation du niveau L_{23} de l'aluminium si l'énergie est supérieure à 5 keV environ pour la collision Ar-Al et 1 keV pour la collision Al-Al (tab. X) ; cependant, dans ce dernier cas, la double excitation de l'orbitale $4f\sigma$ conduit à la création de deux atomes d'aluminium possédant une seule excitation interne et la production d'atomes d'aluminium possédant une double excita-

tion sur le niveau L_{23} est très peu probable *. D'autre part, la valeur de l'énergie seuil ($E'_s \leq 5$ keV) associée au pic haute énergie (fig. 50) est en accord avec une très forte prépondérance des collisions asymétriques Ar-Al pour la double excitation du niveau L_{23} de l'aluminium : la valeur de l'énergie seuil est en effet très inférieure à l'énergie seuil de la collision $Cu \rightarrow Al$ ($E_s \sim 18$ keV) et suffisamment plus faible que celle de la collision secondaire $Al \rightarrow Cu$ (7,6 keV) qui, de toute façon, suppose une collision préalable $Ar \rightarrow Al$ plus efficace et à plus haute énergie (Tab. X).

On peut donc déterminer la composition de surface des alliages Cu-Al sous bombardement d'ions (régime dynamique) par une simple mesure de l'intensité relative du pic Auger à haute énergie (76 eV) de l'aluminium dans l'alliage rapportée au métal pur.

Collision	ΣR_{2p} (Å)	a (Å)	r_c (Å)	b_0/a (keV)	E_s (keV)	t	E_{ps} (keV)
Ar \rightarrow Al	0,385	0,1503	0,293	55,6	4,1*		
Al \rightarrow Al	0,46	0,159	0,373	30,6	1,2	0,96	1,25
Al \rightarrow Cu				56,5	7,3	0,96	7,6
Cu \rightarrow Al	0,315	0,137	0,217	133,1	17,2	0,95	18,1

Tableau X : Eléments caractéristiques des collisions pouvant conduire à l'excitation de l'aluminium dans les alliages Cu-Al bombardés par de l'argon. r_c est calculé d'après l'équation (26), t est le transfert maximal d'énergie au cours de la collision primaire $Ar \rightarrow Al$ ou $Ar \rightarrow Cu$ et $E_{ps} = E_s/t$ l'énergie minimale de bombardement correspondant à une énergie de collision secondaire E_s .

* L'énergie seuil calculée à partir de la figure 46 correspondrait à 3,8 keV.

* Il n'est pas possible de mesurer la proportion des collisions symétriques contribuant à une double excitation de l'aluminium à partir de nos résultats dont la précision n'est pas suffisante, mais elle peut être estimée au maximum à 10 % et est vraisemblablement plus faible (lors du bombardement par des ions néon, l'intensité est réduite d'un ordre de grandeur par rapport au bombardement par des ions argon).

b) Pic principal de l'aluminium (63,5 eV)

L'évolution parabolique du pic principal de l'aluminium (63,5 eV) dans les alliages cuivre-aluminium en fonction de la concentration c , démontre que les collisions symétriques Al-Al interviennent très appréciablement. L'absence d'un terme linéaire important montre que le cuivre joue bien le rôle d'un diluant et que les collisions $\text{Cu} \rightarrow \text{Al}$ et $\text{Al} \rightarrow \text{Cu}$ peuvent être négligées devant les collisions $\text{Ar} \rightarrow \text{Al}$ et $\text{Al} \rightarrow \text{Al}$ (cf. plus haut § 4.a). De plus, lors du bombardement par des ions argon, les cascades de collisions dans les alliages Cu-Al et dans l'aluminium pur sont peu différentes : en effet, aux basses énergies de bombardement ($E_p < 4 \text{ keV}$) pour lesquelles seules les collisions symétriques sont efficaces, le rapport des rendements Auger des alliages et de l'aluminium pur est très voisin du carré de la concentration c^2 (fig. 51) et l'effet du cuivre ne se fait donc absolument pas sentir (il n'en est pas de même lors du bombardement par du néon où le rapport des rendements Auger est inférieur d'un facteur 2 environ au rapport correspondant lors du bombardement par des ions argon).

L'évolution de l'intensité relative de manière strictement proportionnelle au carré de la concentration aux basses énergies de bombardement, prouve non seulement que seules les collisions symétriques sont alors efficaces, mais en outre que la concentration locale à l'échelle atomique est égale à c et qu'il n'y a pas, à la précision de nos mesures, de problèmes d'ordre local.

On peut écrire le rendement Auger $\eta(c, E_p)$ du pic principal pour une concentration c et une énergie de bombardement E_p (équ. 28) :

$$\eta(c, E_p) = c \left(\alpha(E_p) + (1 - \alpha(E_p))c \right) \eta_0(E_p)$$

où η_0 correspond à l'aluminium pur. Soit :

$$\frac{\eta(c, E_p)}{\eta_0(E_p)} = c \left(\alpha(E_p) + (1 - \alpha(E_p))c \right)$$

On peut donc déterminer l'efficacité $\alpha(E_p)$ des collisions asymétriques :

$$\alpha(E_p) = \left(\frac{\eta(c, E_p)}{c\eta_0(E_p)} - c \right) \frac{1}{1-c} = \left(\frac{I(c, E_p)}{cI_0(c, E_p)} - c \right) \frac{1}{1-c}$$

La détermination expérimentale de I/I_0 n'est pas très précise car elle est obtenue sur deux échantillons distincts ; de plus, I/cI_0 étant voisin de c , une faible erreur sur le rapport I/I_0 peut se traduire par une forte erreur relative sur α . Par contre, si l'on tient compte des résultats obtenus pour le pic à haute énergie, on peut remplacer, dans le rapport I/cI_0 , la concentration c par le rapport I'/I'_0 des pics à haute énergie (équ. 30) :

$$c = \frac{I'(c, E_p)}{I'_0(E_p)} = \frac{\eta'(c, E_p)}{\eta'_0(E_p)}$$

et donc mettre α sous la forme :

$$\alpha(E_p) = \frac{1}{1-c} \left(\frac{I(c, E_p)}{I'(c, E_p)} \cdot \frac{I'_0(E_p)}{I_0(E_p)} - c \right) \quad (31)$$

où chacun des rapports I/I' et I_0/I'_0 est déterminé au cours d'une seule mesure sur un même échantillon, ce qui permet d'éliminer les erreurs dues aux fluctuations du courant d'ions primaires, ou au mauvais positionnement des échantillons, etc... Dans la relation (31), la concentration c est la concentration de surface dont nous avons déterminé la valeur (Tab. IX I'/I'_0) à partir de l'ensemble des mesures effectuées sur le pic à haute énergie.

En utilisant cette méthode de dépouillement des résultats, on montre alors que l'efficacité $\alpha(E_p)$ des collisions asymétriques Ar-Al pour l'excitation de niveau L_{23} dans l'aluminium pur est nulle pour les énergies inférieures à 5 keV et croît linéairement, à partir de 6 keV ($\alpha < 0,5 \%$), d'environ 2 % par keV dans notre gamme d'énergie : on atteint ainsi environ 8 % à 10 keV et 18 % à 15 keV (fig. 53). L'efficacité α des collisions asymétriques Ar-Al est liée aux sections efficaces des collisions Ar-Al et Al-Al et à la répartition énergétique des particules secondaires : α est indépendant de la concentration c tant que le cuivre peut être considéré comme un diluant. On peut définir le rendement $\rho(E_p)$ des collisions asymétriques par rapport à l'ensemble des collisions efficaces comme l'intensité du signal Auger émis par les atomes d'aluminium excités à la suite d'une collision Ar-Al, rapportée au signal Auger total ; pour un alliage de concentration c , on obtient donc :

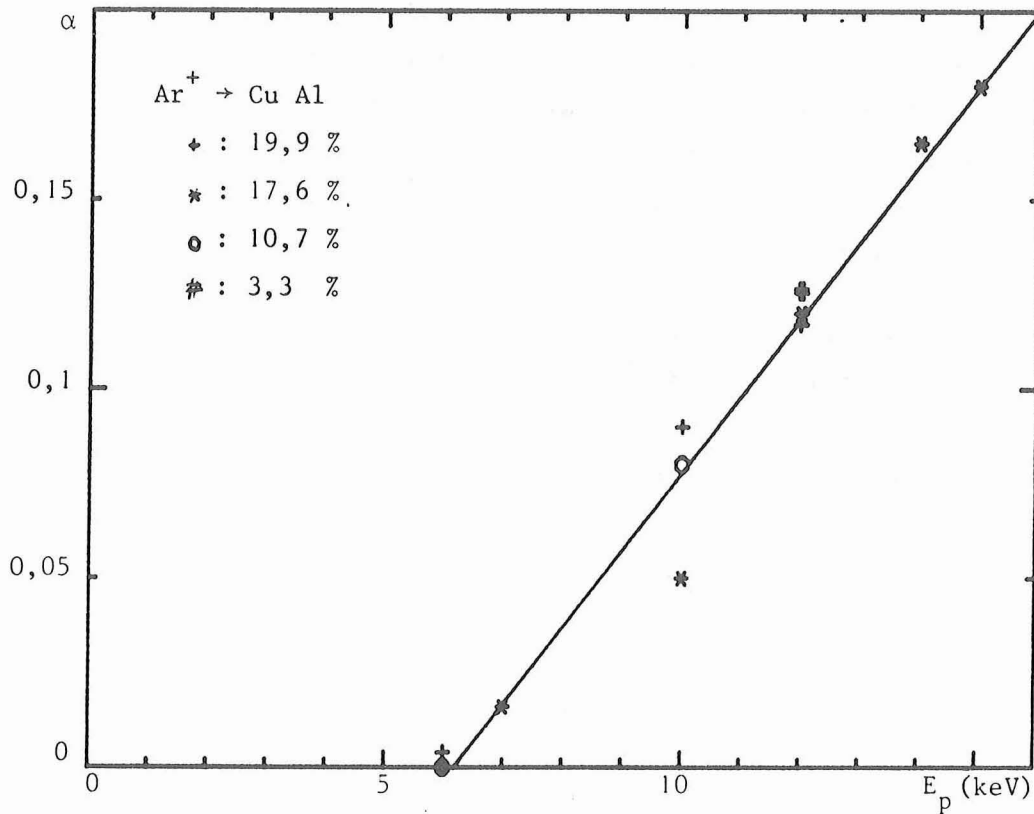


Figure 53 : Variation de l'efficacité relative des collisions asymétriques α dans l'aluminium pur en fonction de l'énergie de bombardement.

$$\rho = \frac{\alpha c}{\alpha c + (1 - \alpha)c^2} = \frac{\alpha}{\alpha + (1 - \alpha)c} \quad (32)$$

pour l'aluminium pur, $c = 1$ et donc $\rho = \alpha$.

Les collisions asymétriques interviennent pour la moitié du signal Auger lorsque $\rho = 1/2$ soit une concentration d'alliage $c_{1/2}$:

$$c_{1/2} = \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

(dans notre cas $\alpha < 0,2$ et $c_{1/2} \sim \alpha$ à 20 % près).

Dans le cas des faibles concentrations et pour les énergies suffisamment supérieures au seuil des collisions asymétriques ($\alpha \neq 0$), on peut écrire le rendement ρ sous la forme :

$$\rho = 1 - c \frac{1-\alpha}{\alpha}$$

qui se réduit à $\rho = 1$ si $c \frac{1-\alpha}{\alpha} \ll 1$. Dans ce dernier cas, l'intensité du pic principal est proportionnelle à la concentration et peut donc servir à la mesure de la concentration de surface. A 15 keV, $c(\frac{1-\alpha}{\alpha}) < 0,1$ pour $c < 0,02$.

L'inefficacité totale des collisions asymétriques à très basse énergie de bombardement ($E_p < 6$ keV) est en accord avec les résultats obtenus par Brochard et Slodzian [154] en émission ionique secondaire sur ces mêmes échantillons d'alliages cuivre-aluminium lors du bombardement par des ions argon de 1,5 à 6 keV : le rapport (Al^{++}/Al^+) du nombre d'ions deux fois chargés au nombre d'ions une fois chargés est proportionnel au carré de la concentration c^2 (on utilise ce rapport pour éliminer l'influence du rendement d'ionisation). Des expériences préliminaires faites à plus haute énergie de bombardement (10 keV) semblent montrer que ce rapport (Al^{++}/Al^+) est, à cette énergie, légèrement supérieur au carré de la concentration et que sa variation est en accord avec celle du pic principal de l'aluminium [176]. Ce résultat confirme l'origine cinétique des ions Al^{++} [75] dont l'évolution en fonction de l'énergie de bombardement et de la concentration est similaire à celle du pic Auger (63,5 eV) de l'aluminium. Un résultat identique avait été obtenu dans le cas du silicium par Wittmaack [48].

III. EMISSION AUGER DES ALLIAGES Li-Mg

Les alliages lithium-magnésium présentent un grand domaine de miscibilité et permettent donc d'obtenir des alliages en solution solide dans lesquels on peut faire varier la concentration atomique du magnésium de manière continue entre 0 et 70 % (fig. 54) [153]. De plus, ces alliages ne présentent pas d'ordre à courte distance [159] et ont fait l'objet de nombreuses études tant expérimentales que théoriques [159-171].

1. Préparation des échantillons

Nous avons réalisé les échantillons selon une méthode habituelle, décrite en particulier par Barrett [164] : la fusion sous atmosphère d'argon dans un récipient en fer scellé.

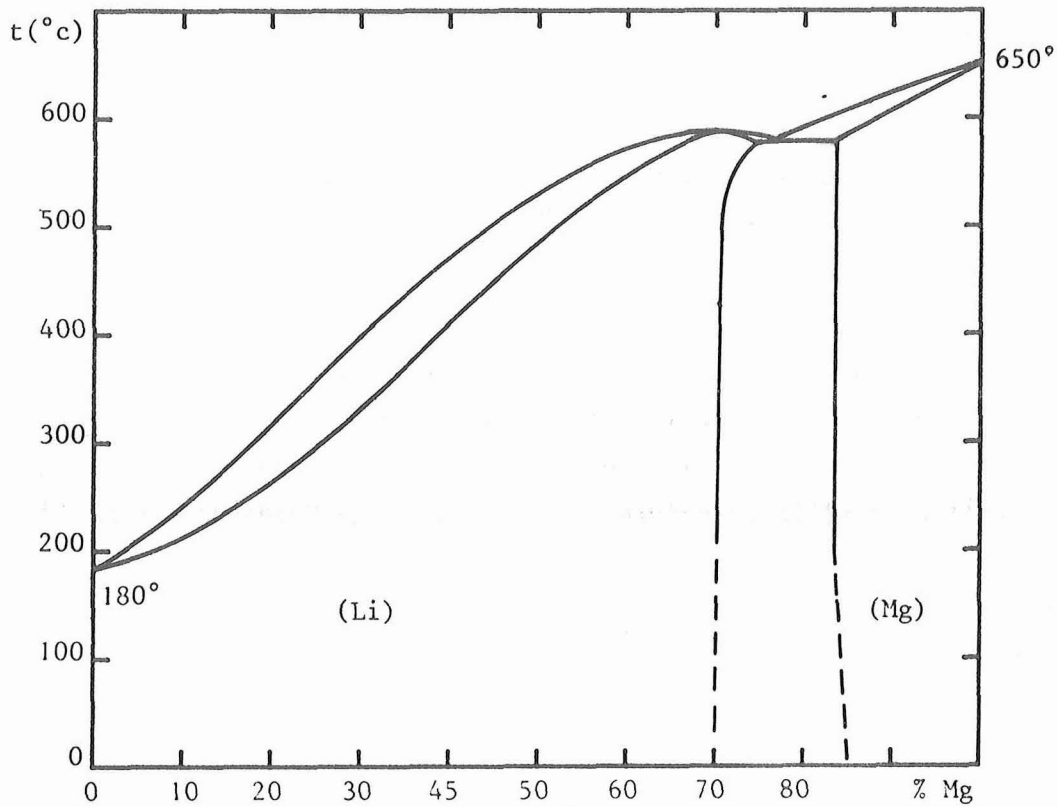


Figure 54 : Diagramme de phases des alliages lithium-magnésium d'après Hansen [153].

Le magnésium (pureté 99,8 %) est livré sous forme de barreaux moulés. Il est usiné et tronçonné au tour pour obtenir un cylindre de 9,9 mm de diamètre et de hauteur variable selon la concentration de l'alliage à réaliser. Le lithium (pureté 99,8 %) est livré sous forme de barreaux de 12 mm de diamètre conservés dans l'huile. Il est transformé en barreaux de 9,9 mm de diamètre dans une filière immergée dans l'huile et il est conservé ensuite dans l'huile jusqu'à son utilisation.

Le creuset (fig. 55) est composé d'une enveloppe et d'un chemisage qui est constitué par un tube usiné en fer pur de 40,5 mm de long, de 1 mm de paroi et de 10 mm de diamètre interne, dont l'une des extrémités se termine par un fond plat. La partie ouverte du tube est obstruée hermétiquement par un bouchon cône lui aussi en fer pur. Sur l'extérieur du chemisage, dans sa partie centrale, des saignées circulaires sont réalisées tous les millimètres pour faciliter une découpe ultérieure à la scie. Le chemisage n'est pas réutilisable et le bouchon doit être ré-usiné après

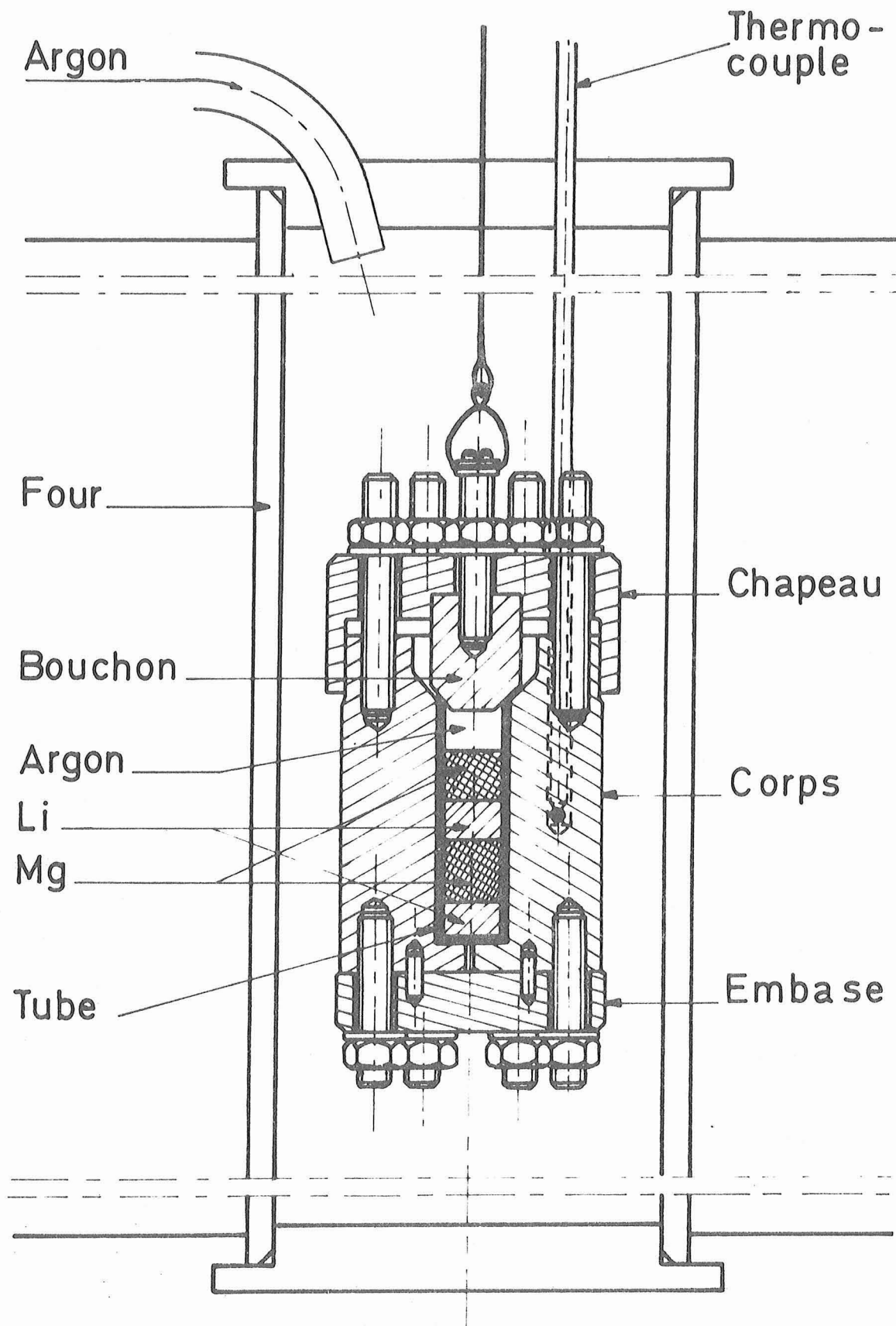


Figure 55 : Dispositif de fabrication des alliages lithium-magnésium (échelle 1/1).

la fabrication de chaque échantillon (il doit être remplacé après la fabrication de 5 échantillons environ). L'enveloppe du creuset est constituée d'une embase, du corps, divisé longitudinalement en deux demi-coquilles, et d'un chapeau qui maintient l'ensemble et assure l'étanchéité du chemisage et du bouchon. L'ensemble de l'enveloppe du creuset et de la visserie sont en acier inoxydable austénitique. La réalisation du corps central en deux demi-coquilles est indispensable pour pouvoir extraire le chemisage après la fusion de l'échantillon. Un trou est percé dans le chapeau et le corps pour permettre une mesure de la température du corps au moyen d'un thermocouple chromel-alumel.

Le remplissage et la fermeture du creuset sont effectués dans une boîte à gants préalablement vidée d'air et remplie d'argon. Les échantillons de magnésium sont tronçonnés à la bonne épaisseur au tour et sont introduits dans le sas de la boîte à gants, tandis que les échantillons de lithium doivent au préalable être séchés de l'huile puis, dans la boîte à gants, être nettoyés par grattage et coupés au couteau. Une mole de lithium correspond à $13,1 \text{ cm}^3$ et une mole de magnésium à 14 cm^3 , il suffit donc de découper des longueurs d'échantillon proportionnelles à la concentration de chacun des constituants pour réaliser un échantillon de concentration donnée (à 10 % près). Les composants sont alors pesés au 1/1000 près, toujours dans la boîte à gants, et introduits dans le creuset qui est ensuite refermé hermétiquement. La longueur globale des échantillons est limitée à 32 mm, ce qui laisse un volume d'argon d'environ 20 % du volume global du creuset pour permettre l'augmentation de volume des échantillons, laquelle, à 800°C , atteint 11 % pour le magnésium et 17 % pour le lithium [172]. Pendant toutes les manipulations suivant son grattage, l'échantillon de lithium conserve l'aspect métallique si le prévidage de la boîte à gants a été correctement effectué.

Le creuset est ensuite sorti de la boîte à gants et suspendu par un fil métallique dans un four cylindrique d'axe vertical au repos et pouvant pivoter autour d'un axe horizontal. Un faible flux d'argon est maintenu en permanence dans le four et une vanne permet d'en augmenter rapidement le débit en cas de danger (inflammation du mélange lithium-magnésium en cas de défaut d'étanchéité) ; de plus il suffirait de couper à la pince le fil de suspension pour que le creuset tombe dans un bac à sable disposé

sous le four ; il n'a jamais été nécessaire d'utiliser ces dispositifs de sécurité. Pour réaliser la fusion des échantillons, le creuset est porté à 700°C (point de fusion de magnésium : 650°C) et le liquide est agité pendant deux heures environ en basculant périodiquement le four et le creuset. Ensuite la température est redescendue en dessous du point de solidification de l'alliage et y est maintenue pendant une vingtaine d'heures pour améliorer l'homogénéisation de l'échantillon. Le creuset est ensuite refroidi lentement jusqu'à la température ambiante.

L'ouverture du creuset est effectuée dans la boîte à gants * et les échantillons sont gardés dans le chemisage en fer (dans des bouteilles fermées en atmosphère argon) à l'intérieur de la boîte à gants jusqu'à leur utilisation. Il faut ensuite découper les échantillons pour les monter sur le porte-échantillons et donc obtenir des pastilles de 10 mm de diamètre et d'environ 1 mm d'épaisseur. L'enveloppe en fer est découpée à la scie à main (ou meulée en utilisant un bloc moteur introduit dans la boîte à gants) le long de deux saignées consécutives et l'alliage lui-même est découpé de la même façon s'il n'est pas trop pauvre en magnésium ($c > 15 \%$) ou au couteau dans le cas contraire : on obtient alors une pastille d'échantillon à l'intérieur d'un anneau de fer que l'on ôte pour éviter les effets magnétiques lors de l'analyse. Les échantillons les plus riches en magnésium ($c > 15 \%$) sont polis mécaniquement au papier très fin tandis que les autres sont seulement aplanis au couteau. Le montage des échantillons sur le porte-échantillons est effectué dans la boîte à gants et le porte-échantillons est ensuite enveloppé dans un sac en matière plastique rempli d'argon. L'ensemble est alors sorti de la boîte à gants et monté le plus rapidement possible dans l'enceinte ultra-vide remplie d'azote sec. On ne peut cependant éviter tout contact avec l'air entre le moment où le porte-échantillons est posé en place et celui où la bride ultra-vide est étanche, soit environ une à deux minutes, ce qui provoque une altération superficielle des alliages.

Nous avons ainsi réalisé une vingtaine d'alliages de concentrations atomiques comprises entre 1 % et 62 %. L'analyse chimique des échantillons a permis d'en contrôler la composition qui ne diffère pas notablement

* Pour faciliter le démontage, l'extérieur du chemisage et la visserie sont enduits de bisulfure de molybdène avant la fermeture du creuset et un produit dégrippant est déposé sur la visserie avant le desserrage en boîte à gants.

de la composition attendue comme le laisse voir aussi l'analyse Auger classique. Les principales impuretés (concentration inférieure au pour cent) sont le fer et le potassium ; on peut observer des traces de calcium, de sodium et de silicium. Un certain nombre d'échantillons ont été contrôlés aux rayons X (diagramme de poudre et diagramme de Laue) et, par analyse ionique : certains échantillons ont ainsi été rejetés parce qu'ils n'étaient pas suffisamment polycristallins pour permettre une comparaison avec les métaux purs sans perturbation due à des effets d'orientation. L'analyseur ionique n'a pas montré de ségrégation importante et la mesure du paramètre cristallin aux rayons X montre un bon accord avec les résultats de la littérature [163, 170]. On peut donc espérer que l'homogénéité des alliages est correcte et valable même à l'échelle atomique ; l'étude de l'émission ionique secondaire, en particulier des ions polyatomiques de type LiMg, permettrait de vérifier cette homogénéité à l'échelle atomique [173].

2. Spectres Auger et mesures d'intensité

Si un certain nombre de résultats expérimentaux ont été obtenus sur l'analyseur magnétique et ont notamment permis une mesure absolue du rendement Auger, la majeure partie des résultats a été obtenue sur l'analyseur électrostatique, qui permet la mesure de la composition de surface, aussi bien sur le mode direct que dérivé. Comme pour les alliages Cu-Al, les mesures sur les alliages Li-Mg sont donc essentiellement des mesures relatives que l'on compare aux mesures sur les métaux purs.

a) Spectres Auger

Les spectres Auger des métaux purs (Mg et Li) obtenus par bombardement d'ions argon sont très différents l'un de l'autre :

. Le spectre Auger du lithium est très proche du spectre Auger obtenu sous bombardement électronique et s'étend entre environ 48 et 54 eV avec un maximum vers 51 eV. Son origine provient donc essentiellement des transitions de type KVV et l'on n'observe aucun pic fin d'origine quasi-atomique analogue à ceux que l'on observe pour Na, Mg, Al et Si.

. Le spectre Auger du magnésium, comme celui de l'aluminium, a été largement étudié et est maintenant bien connu. Il présente un pic principal à 44 eV précédé de deux pics satellites situés respectivement à 4 et 8 eV en dessous du pic principal et un pic à haute énergie situé à 10 eV au-dessus du pic principal (fig. 56) ; on peut aussi observer au très petit pic à 15 eV au dessus du pic principal. Comme pour l'aluminium, le pic principal et ses satellites sont liés à des désexcitations Auger $L_{23} M M$ à partir de niveaux quasi-atomiques et leur intensité relatives sont indépendantes de l'énergie de bombardement E_p . Le pic haute énergie correspond à une transition Auger $(L_{23})_2 M M$ à partir d'atomes de magnésium comportant deux trous sur le niveau L_{23} et son intensité relative par rapport au pic principal est une fonction de l'énergie de bombardement E_p .

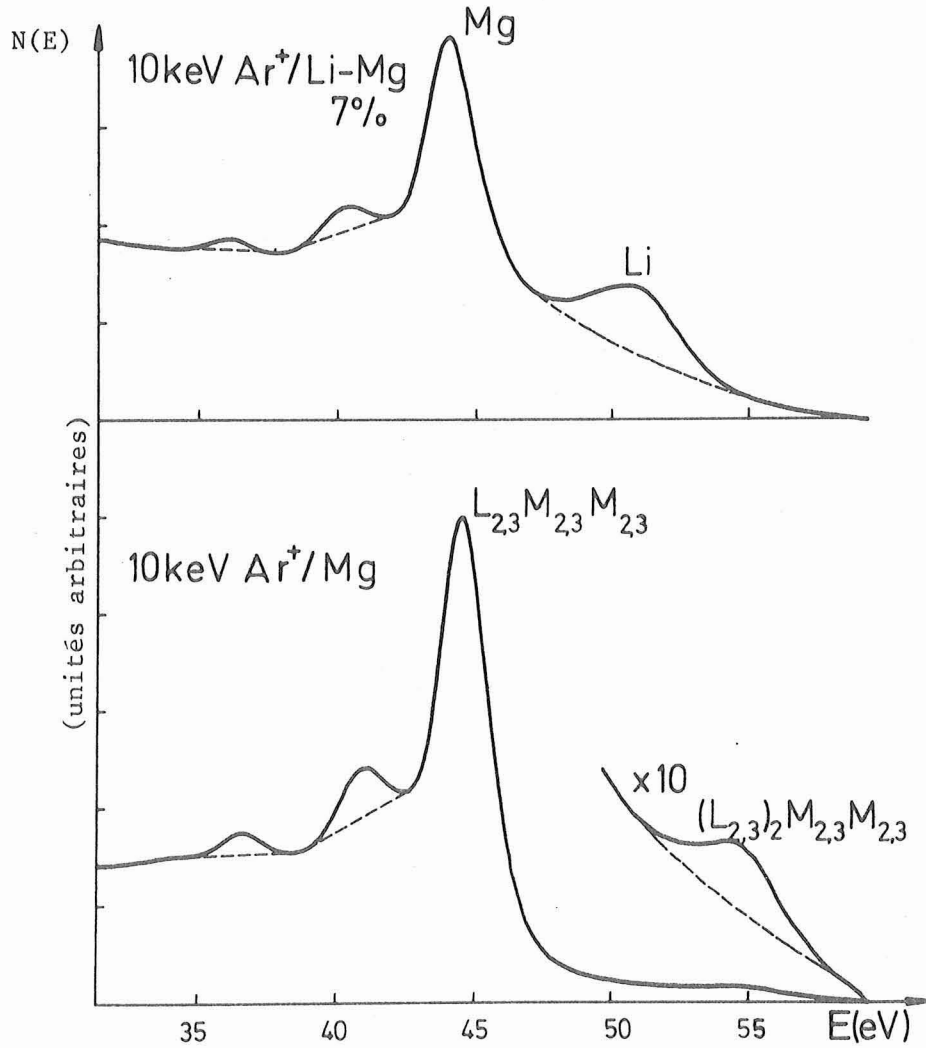


Figure 56 : Spectres Auger (non corrigés) de Mg et Li-Mg (7 % at.) bombardés par des ions argon de 10 keV.

. Le spectre Auger des alliages lithium-magnésium se présente comme la superposition des spectres des éléments purs (fig. 56) [17, 57] sans déformation importante des spectres initiaux ni déplacement des pics autre que celui dû à la variation du travail de sortie lorsque l'on passe du lithium pur (2,5 eV) au magnésium pur (3,7 eV). Etant donné le grand rapport (de l'ordre de 50) entre les intensités des pics Auger du magnésium pur et du lithium pur, le magnésium demeure très visible même aux faibles concentrations de magnésium : les pics Auger sont du même ordre de grandeur pour une concentration en magnésium de l'ordre du pourcent.

Lors du bombardement par des ions néon ou sodium, le spectre Auger du magnésium n'est pratiquement pas affecté tandis que le spectre Auger du lithium est à peine observable dans notre gamme d'énergie.

b) Mesures d'intensité

Les mesures ont été effectuées selon le principe décrit plus haut pour les alliages cuivre-aluminium en utilisant un fond continu extrapolé pour le lithium ou pour le pic haute énergie du magnésium, et un fond continu linéaire pour les pics satellites du magnésium (fig. 56). Cependant, dans les alliages lithium-magnésium la séparation des spectres est peu aisée du fait de la proximité des pics : 36 eV, 40 eV, 44 eV pour le magnésium, 51 eV pour le lithium et 54 eV pour le pic haute énergie du magnésium. En particulier le pic haute énergie du magnésium est masqué par le pic Auger du lithium et, bien qu'il soit visible sur le spectre dérivé, son évolution est difficile à suivre dans les alliages. Il est d'autre part plus aisé de mesurer l'évolution du spectre Auger du magnésium en suivant l'intensité des pics satellites du magnésium (à 36 et 40 eV) que de mesurer celle du pic principal qui est perturbée par la grandeur du pic du lithium aux faibles concentrations de magnésium. Le spectre Auger du lithium dans les alliages peut être aussi obtenu grâce au moyenneur par soustraction du spectre du magnésium si la différence des travaux de sortie a été correctement compensée de façon à ramener les pics du magnésium dans l'alliage et dans le métal pur à la même énergie par rapport à l'analyseur.

Les mesures de composition de surface par spectroscopie Auger classique sous bombardement électronique (AES) ne peuvent pas être effectuées

sur les transitions visibles après excitation par bombardement ionique parce que les pics sont trop proches l'un de l'autre et que leurs intensités d'émission sont comparables dans les métaux purs. De plus, en présence d'oxygène, les pics Auger du lithium et du magnésium se déplacent fortement vers les basses énergies : le pic du lithium peut descendre jusqu'à 36 eV au lieu de 51 eV [174]. Il est donc pratiquement impossible d'utiliser ces transitions pour mesurer la concentration de surface et nous avons donc dû nous contenter d'utiliser la transition KLL (1180 eV) du magnésium et n'avons pas pu mesurer très précisément la transition KLL du lithium.

3. Evolution de l'intensité Auger

a) Emission Auger du lithium pur

L'intensité Auger du lithium (51 eV) excité par bombardement d'ions argon présente un seuil énergétique situé à environ 4,5 keV. Dans la gamme de nos énergies (inférieures à 15 keV), le rendement Auger présente une variation approximativement linéaire (fig. 57) et reste inférieur à 10^{-3} . Lors de l'excitation par du néon ou du sodium, le rendement Auger est environ 10 fois plus faible et n'a pu être mesuré qu'à 14 keV (analyseur magnétique).

b) Emission Auger du magnésium pur

La variation du pic principal du magnésium (44 eV) en fonction de l'énergie de bombardement E_p est analogue à celle de l'aluminium. L'énergie minimale de bombardement est de 400 eV [31, 46] et l'intensité d'émission à basse énergie est pratiquement identique lors du bombardement par des ions néon, sodium, ou argon et présente une réduction d'environ 30 % lors du bombardement par des ions krypton ou xénon [31]. Pour les énergies de bombardement supérieures à 2 keV (et inférieures à 15 keV) l'intensité du pic principal varie pratiquement linéairement en fonction de l'énergie (fig. 58), la variation quadratique ne s'observant que pour les énergies inférieures à 2 keV (au lieu de 6 keV pour l'aluminium et 5 keV pour le silicium [52b]).

Le pic haute énergie (54 eV) du magnésium n'est observable que pour les énergies de bombardement supérieures à 3,5 keV environ et présente

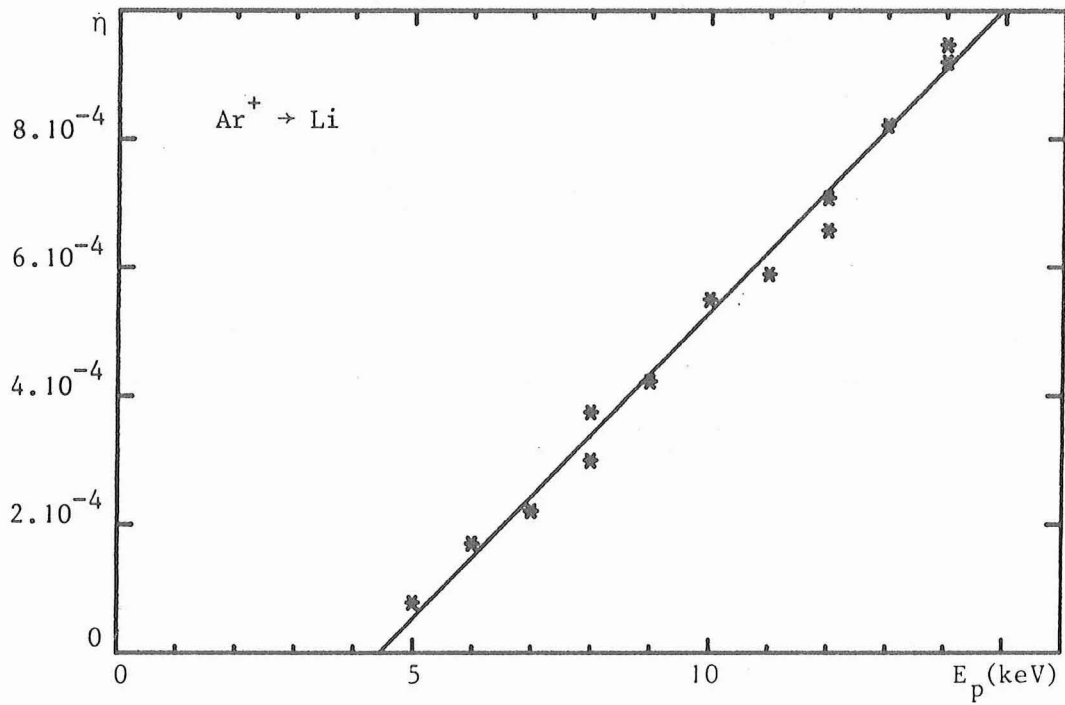


Figure 57 : Variation du rendement Auger η du lithium lors du bombardement par des ions argon en fonction de l' énergie de bombardement E_p .

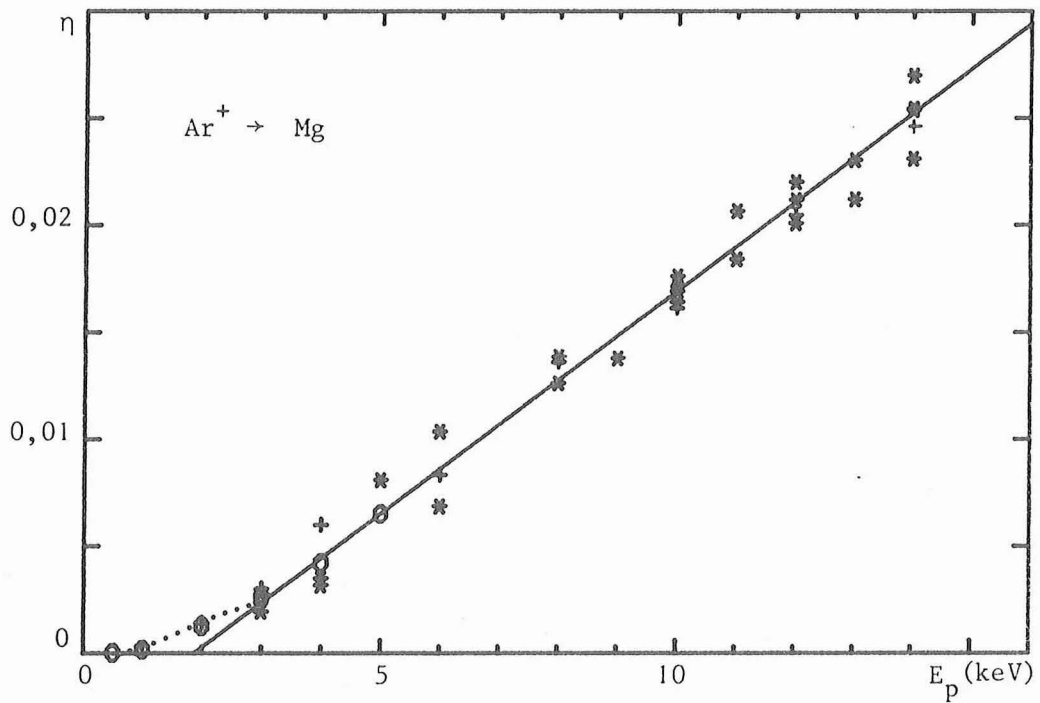


Figure 58 : Variation du rendement Auger η du magnésium lors du bombardement par des ions argon en fonction de l' énergie de bombardement E_p . (O : résultats de Vrakking et Kroes [45] ; \bullet : résultats de Ferrante et Pepper [31] ; nos mesures \ast : $\text{Ar} \rightarrow \text{Mg}$, + : $\text{Na} \rightarrow \text{Mg}$).

alors une variation quadratique en fonction de l'énergie de bombardement : le rapport du pic haute énergie au pic principal croît donc linéairement aux énergies supérieures à 3,5 keV. Comme dans le cas de l'aluminium, le pic haute énergie est beaucoup plus faible dans notre gamme d'énergie lorsque l'on utilise du néon à la place de l'argon pour provoquer l'excitation du magnésium.

c) Emission Auger des alliages lithium-magnésium

Le pic haute énergie (54 eV) du magnésium n'est pas utilisable dans les alliages lithium-magnésium car il est trop proche du pic Auger du lithium (51 eV) et ne représente qu'une faible variation de pente sur le spectre dérivé sauf pour les énergies de bombardement les plus élevées (de l'ordre de 14 keV) : il n'est donc plus possible de mesurer une hauteur pic-à-pic significative.

Malgré le bon rapport signal-sur-bruit (fig. 56), les résultats quantitatifs sur les alliages lithium-magnésium présentent une dispersion importante qui n'est liée ni à une médiocre qualité du signal, ni à une mauvaise détermination du fond continu : nous avons effectué les mesures d'intensité Auger du magnésium soit sur l'aire des pics satellites (cf. fig. 56), soit sur le spectre dérivé. On doit donc plutôt en rechercher la cause dans les échantillons eux-mêmes soit du fait d'une altération trop importante au cours du montage dans l'enceinte ultra-vide, mais le décapage ionique suffit en général à restaurer une surface sans impuretés visibles en spectroscopie Auger classique (AES), soit du fait d'inhomogénéités à l'échelle atomique ; la concentration de surface (mesurée par AES) est uniforme à l'échelle macroscopique sur les échantillons étudiés (mesure moyennée sur un diamètre de 150 μm environ), mais n'a pu être contrôlée à l'échelle de quelques microns que sur certains échantillons (mesures effectuées à l'analyseur ionique). La détermination quantitative de la concentration de surface (par AES) n'est pas très facile à cause du désaccord entre les théories sur les valeurs du facteur correctif [158] : le facteur correctif pour la transition KLL du magnésium dans une matrice de lithium est de +20 % si l'on utilise le libre parcours moyen électronique donné par Seah et Dench [121] et de 0,2 % si l'on utilise celui qui est donné par

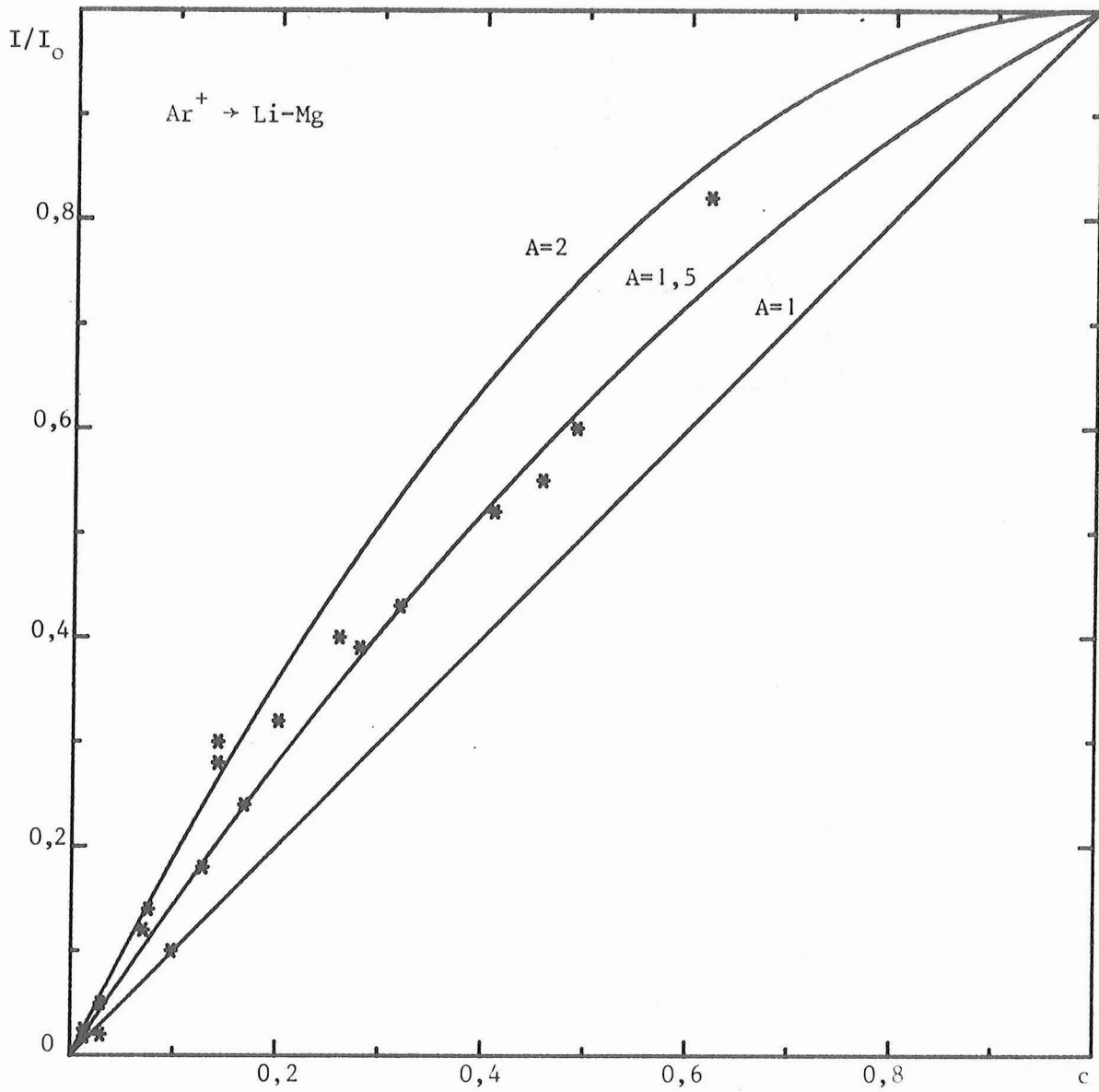


Figure 59 : Variation de l'intensité Auger relative I/I_0 du magnésium dans les alliages Li-Mg, rapportée au magnésium pur, en fonction de la concentration c . En trait plein, tracé de la fonction $(I/I_0) = Ac + (1-A)c^2$ pour $A = 1$, $A = 1,5$ et $A = 2$.

Penn |122|. Si l'on ne tient pas compte du facteur de correction (en accord avec Penn !), la concentration de surface est égale à la concentration de volume et il n'y a pas d'enrichissement notable en surface (le facteur correctif correspondant aux données de Seah et Dench conduirait à un léger enrichissement en magnésium).

L'évolution de l'intensité relative Auger du magnésium dans les alliages Li-Mg, rapportée à l'intensité Auger dans le magnésium pur, est très différente de celle que nous avons observée pour l'aluminium dans les alliages Cu-Al : l'intensité relative du pic principal (et des pics satellites) a une valeur proche de la concentration c (fig. 59) et non proche du carré de la concentration c^2 comme l'aluminium dans Cu-Al. En fait, l'intensité relative du magnésium est légèrement supérieure à la concentration c et sa variation avec la concentration peut être représentée par une loi parabolique dont la courbure est inversée par rapport à celle de l'aluminium (cf. équ. 29) :

$$\frac{I}{I_0} = Ac + (1-A)c^2 \quad (A > 1) \quad (33)$$

A partir des résultats expérimentaux, on peut déterminer approximativement A , mais il n'a pas été possible d'en étudier l'éventuelle variation avec l'énergie ou le gaz de bombardement. Lors du bombardement par des ions argon ou néon, dans toute notre gamme d'énergies de bombardement (3 à 15 keV), on peut estimer que $A \sim 1,5 \pm 0,5$.

4. Interprétation des résultats

a) Emission Auger du magnésium

A partir de la valeur expérimentale de l'énergie seuil (3,5 keV) du pic haute énergie (54 eV) et par analogie aux résultats obtenus sur l'aluminium, on peut attribuer l'origine du pic du magnésium à des désexcitations survenues à la suite de collisions primaires asymétriques argon-magnésium (Tab. XI). On pourrait donc utiliser le pic haute énergie à des fins d'analyse.

Collision	ΣR_{2p}^* (Å)	a (Å)	r_c (Å)	b_0/a (keV)	E_s (keV)	t	E_{ps} (keV)	Auger
Ar → Mg	0,205	0,152	0,314	54,1	3,3**			Mg
Mg → Mg	0,50	0,163	0,416	25,4	0,77	0,94	0,82	Mg
Mg → Li				12	1	0,94	1,1	
Li → Mg	0,45	0,195	0,362	3,4	0,3	0,50	0,6	Mg (Li)
Ar → Li	0,35	0,177	0,255	29,8	4,9**			Li
Li → Li	0,40	0,259	0,309	1	0,25	0,50	0,5	Li

Tableau XI : Eléments caractéristiques des collisions dans les alliages Li-Mg bombardés par Ar⁺. r_c est calculé d'après l'équation (26), t est le transfert maximal d'énergie au cours de la collision primaire Ar → Mg ou Ar → Li et $E_{ps} = E_s/t$ l'énergie minimale de bombardement correspondant à une énergie de collision secondaire E_s .

* Pour le lithium, caractéristiques de la couche 1s.

** L'énergie seuil calculée à partir de la figure 46 correspondrait à 3,3 keV pour Ar → Mg et à 8,5 keV pour Ar → Li. Le diagramme de corrélation calculé par Sidis [175] conduirait à une énergie seuil de 4,1 keV.

Pour le pic principal du magnésium, les collisions symétriques magnésium-magnésium sont efficaces dès que l'énergie de bombardement est supérieure à 750 eV et restent les seules efficaces dans le magnésium pur pour les énergies de bombardement inférieures à 3,5 keV (énergie seuil des collisions asymétriques). Pour les énergies supérieures, nous n'avons pas pu déterminer l'efficacité relative des collisions primaires asymétriques argon-magnésium par rapport aux collisions symétriques magnésium-magnésium dans le magnésium pur, car les résultats expérimentaux obtenus sur les alliages lithium-magnésium ne peuvent pas s'interpréter comme ceux qui ont été obtenus pour les alliages cuivre-aluminium. Si l'on voulait en effet interpréter ces résultats de façon identique dans les deux cas (équ. 28), on obtiendrait une efficacité des collisions primaires asymétriques supé-

rieure à 1 et surtout à une efficacité des collisions secondaires symétriques négative ! L'hypothèse simplificatrice qui permet de négliger l'influence des collisions secondaires asymétriques, n'est donc pas valable et la matrice de lithium ne joue donc pas le rôle de diluant, comme le prouve une étude détaillée des diagrammes de corrélation (cf. plus loin). Il faut donc tenir compte des collisions secondaires asymétriques Li-Mg pour interpréter les résultats, soit (équ. 27) :

$$\frac{I}{I_0} = c [\alpha + (1-\alpha)c + \beta(1-c)] \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} 0 \leq \alpha \leq 1 \\ 0 \leq \beta \end{array} \quad (34)$$

où α représente l'efficacité des collisions primaires asymétriques dans le métal pur et β l'efficacité des collisions secondaires asymétriques Li-Mg. On peut réécrire l'intensité relative du magnésium I/I_0 sous la forme :

$$\frac{I}{I_0} = c [A + (1-A)c] \quad \text{avec} \quad A = \alpha + \beta \geq 0 \quad (35)$$

Par analogie aux résultats obtenus sur les alliages cuivre-aluminium, on peut considérer que dans notre domaine d'énergies de bombardement α est très inférieur à 1 ($\alpha = 0$ pour $E_p < 3.5$ keV ; $\alpha < 0.2$ pour $E_p < 15$ keV). On peut alors estimer l'efficacité β des collisions secondaires asymétriques Li-Mg, soit : $\beta \sim 1,5$ *.

Les résultats expérimentaux montrent donc que, non seulement le lithium ne peut pas être considéré comme un diluant, mais que l'efficacité des collisions Li-Mg est en fait supérieure à celle des collisions Mg-Mg.

Ce résultat est en accord avec ce que l'on peut déduire des données théoriques : on peut en effet observer (tab. XI) que les énergies minimales $E_{ps} = E_s/t$ nécessaires pour obtenir une excitation du magnésium lors des collisions secondaires $Mg \rightarrow Mg$ ($E_{ps} = 0,8$ keV), $Mg \rightarrow Li$ ($E_{ps} = 1,1$ keV) et $Li \rightarrow Mg$ ($E_{ps} = 0,6$ keV) sont très voisines. L'énergie seuil correspondant à la collision $Li \rightarrow Mg$ serait même la plus faible, ce qui expliquerait la

* Cette valeur de β devrait être corrigée si la concentration de surface était différente de celle que nous avons mesurée, en particulier à cause des facteurs correctifs. En utilisant le facteur de correction de Seah et Dench [121] pour la détermination de la concentration de surface, on obtiendrait une valeur de β de l'ordre de 1,2.

grande efficacité de cette collision. D'autre part, les diagrammes de corrélation (fig. 60) montrent qu'il y a promotion de l'orbitale $3d\sigma$ corrélée au niveau $2p$ du magnésium lors de la collision Li-Mg. A la suite de l'interaction $3d\sigma - 3p\sigma$, un électron peut passer du niveau $2p$ du magnésium au niveau $2s$ du lithium en laissant un trou sur le niveau $2p$ du magnésium. Cependant, du fait de la proximité des niveaux $1s$ du lithium (55 eV) et $2p$ du magnésium (52 eV), dont la fonction d'onde radiale possède le même nombre de noeuds, il y a possibilité de couplage radial entre les orbitales $2p\sigma - 2p\pi$ et donc de transfert d'excitation du niveau $2p$ du magnésium vers le niveau $1s$ du lithium et inversement. Pour obtenir une interprétation plus complète et plus sûre, il faudrait disposer de données complémentaires sur la collision Li-Mg en calculant effectivement le diagramme de corrélation du système et en effectuant des mesures sur les gaz dans des conditions expérimentales contrôlées. Dans la collision Mg-Mg, l'excitation du niveau $2p$ du magnésium est obtenue par interaction de l'orbitale $4f\sigma$ et de l'orbitale $4d\sigma$ corrélée au niveau $3p$ du magnésium.

Le rendement ρ_{LiMg} des collisions Li-Mg dans les alliages Li-Mg par rapport à l'ensemble des collisions efficaces peut être défini comme l'intensité du signal Auger émis par les atomes de magnésium à la suite d'une collision Mg-Li, rapportée au signal Auger total ; pour un alliage de concentration c , on obtient donc :

$$\rho_{\text{LiMg}} = \frac{\beta c(1-c)}{\alpha c + (1-\alpha)c^2 + \beta c(1-c)} = \frac{\beta(1-c)}{\alpha + (1-\alpha)c + \beta(1-c)}$$

en négligeant α , on obtient :

$$\rho_{\text{LiMg}} = \frac{1}{1 + \frac{c}{\beta(1-c)}} \approx \frac{1}{1 + \frac{2c}{3(1-c)}} \quad (\beta \sim 3/2)$$

Les collisions lithium-magnésium interviennent donc pour la moitié du signal Auger lorsque $\rho = 1/2$ soit $c_{1/2} \approx 0,6$ et fournissent donc une contribution plus importante que les collisions magnésium-magnésium pour toutes les concentrations inférieures à $c_{1/2}$.

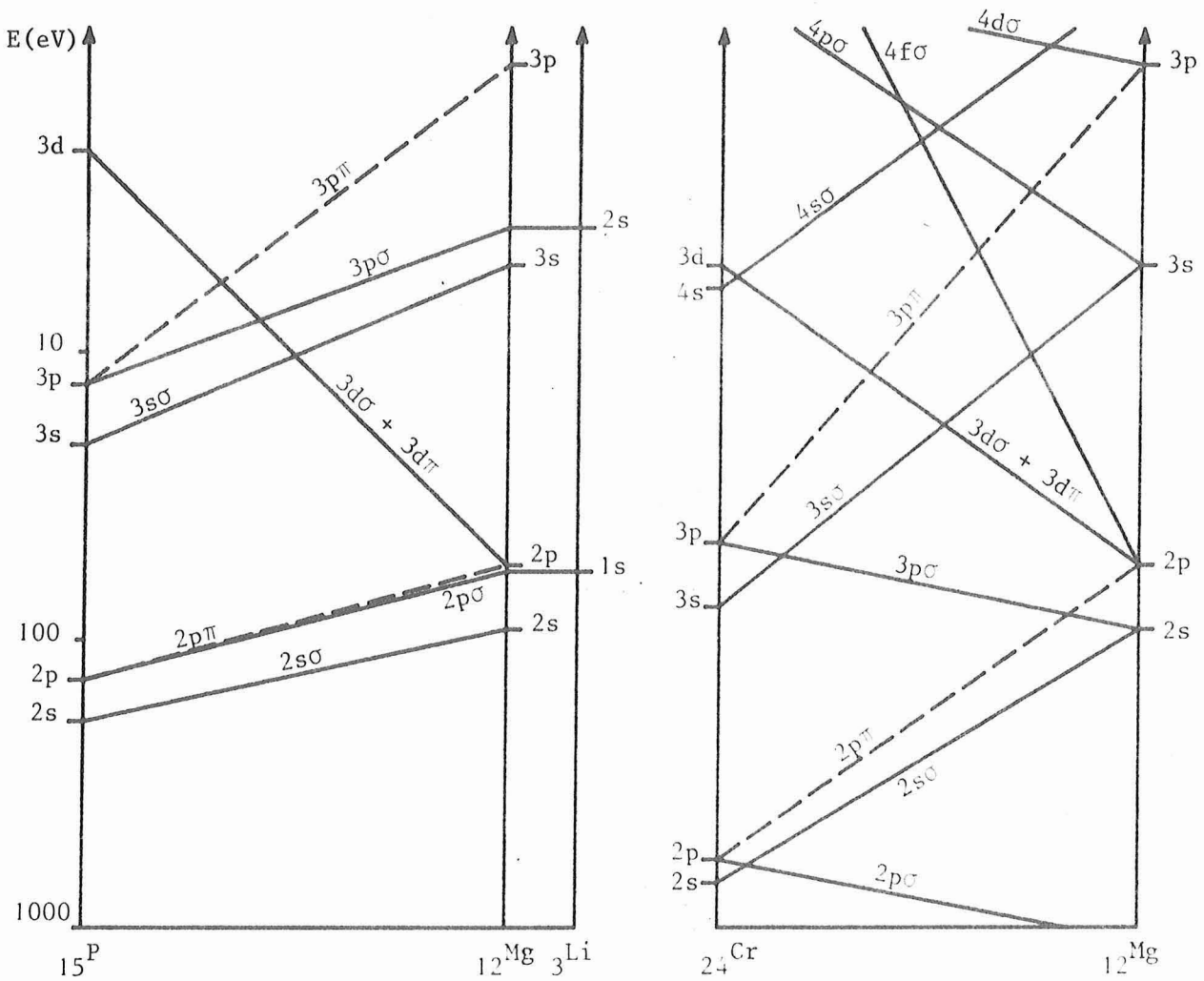


Figure 60 : Diagrammes de corrélation diabatiques des collisions Mg-Li et Mg-Mg

b) Emission Auger du lithium

A partir des résultats obtenus sur le lithium pur, on peut déduire que seules les collisions asymétriques argon-lithium sont efficaces : la mesure expérimentale de l'énergie seuil (4,5 keV) lors du bombardement par des ions argon est en accord avec la valeur théorique de la collision asymétrique Ar-Li ($E_s \sim 4,9$ keV) et non de la collision symétrique Li-Li ($E_{ps} \sim 0,5$ keV) (Tab. XI). De plus, la forte influence de la nature du gaz de bombardement (Ar ou Ne) est en accord avec la prépondérance des collisions asymétriques. Ces résultats sont aussi en accord avec les prédictions que l'on peut faire à partir des diagrammes de corrélation argon-lithium

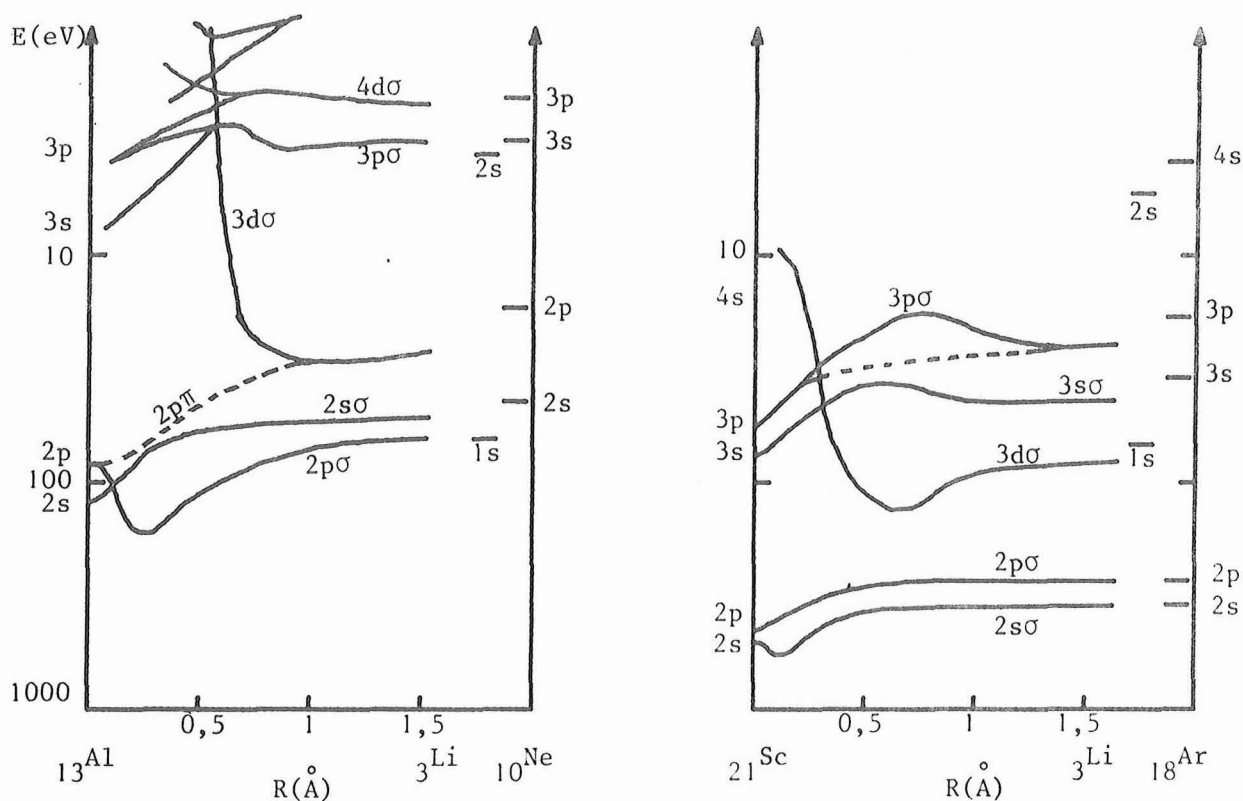


Figure 61 : Diagrammes de corrélation diabatiques des collisions Li-Ne et Li-Ar d'après Barat *et al.* [175].

et néon-lithium d'une part (fig. 61) [175] et lithium-lithium d'autre part. Les diagrammes de corrélation des collisions asymétriques Ne-Li et Ar-Li [175] montrent en effet que dans le cas de l'argon, l'excitation du niveau $1s$ du lithium peut se faire par interaction de l'orbitale $3d\sigma$, corrélée au niveau $1s$ du lithium, et d'une orbitale vide (énergie seuil voisine de $4,1$ keV), tandis que dans le cas du néon l'orbitale $3d\sigma$ est corrélée au niveau $2p$ du néon et l'excitation du niveau $1s$ du lithium ne pourrait être obtenue que par un couplage rotationnel ultérieur $2p\pi - 2p\sigma$ entre l'orbitale $2p\pi$ corrélée au niveau $2p$ du néon et l'orbitale $2p\sigma$ corrélée au niveau $1s$ du lithium. Les collisions symétriques lithium-lithium ont un seuil théorique plus faible (de l'ordre de $0,5$ keV) mais sont très peu efficaces car la promotion de l'orbitale $2p\sigma$, corrélée au niveau $1s$ du lithium, n'est pas assez forte pour que l'on obtienne une interaction entre cette orbitale et les niveaux issus de la bande de conduction du lithium ; l'excitation du niveau $1s$ ne peut donc se faire que par couplage rotationnel $2p\sigma - 2p\pi$ à très faible distance interatomique.

Conclusion

Lorsque l'on peut utiliser des alliages pour lesquels la matrice se comporte comme un diluant, comme les alliages cuivre-aluminium, il est possible de déterminer l'importance relative des divers types de collisions qui contribuent à l'émission Auger du métal pur. C'est ainsi qu'il a été possible de montrer que les collisions asymétriques étaient les seules responsables de l'émission correspondant au pic haute énergie de l'aluminium, mais n'intervenaient que peu (18 % à 15 keV) ou pas du tout (pour les énergies de bombardement inférieures à 5 keV) dans le pic principal. Par contre, lorsque la matrice ne peut pas être considérée comme un diluant, aucune conclusion ne peut être tirée par cette technique expérimentale quant à l'importance relative des divers types de collisions et il faudrait pouvoir disposer de résultats plus complets sur les collisions avec les atomes de la matrice, à partir de mesures sur les collisions en phase gazeuse, pour obtenir une bonne interprétation des résultats sur les solides. Nous n'avons donc pas pu mesurer l'efficacité des collisions asymétriques Ar-Mg et nous avons alors supposé qu'elle était comparable à l'efficacité des collisions Ar-Al pour pouvoir terminer l'interprétation des résultats ; nous avons cependant pu mesurer l'efficacité de la collision asymétrique Li-Mg qui est supérieure de 50 % à l'efficacité de la collision symétrique Mg-Mg.

Conclusion

Lors du bombardement d'un solide par des ions rapides capables de mettre en mouvement les atomes de la cible, l'émission d'électrons Auger est fortement influencée par le nombre, la nature et l'énergie des diverses collisions atomiques qui se produisent au voisinage immédiat de la surface. Une bonne connaissance préalable des caractéristiques de chaque type de collision permet donc de prévoir l'efficacité éventuelle de ces diverses collisions.

Par l'étude des électrons Auger caractéristiques du projectile, il a été possible de montrer que le mécanisme de promotion des orbitales moléculaires, qui avait permis une bonne compréhension des résultats des expériences de collisions atomiques en phase gazeuse, est aussi applicable aux collisions dans les solides. Ceci confirme le fait que le processus d'excitation des atomes de la cible est un processus purement atomique dans lequel la structure même du solide n'intervient pas. Pour qu'une collision soit efficace, il faut que le recouvrement des couches atomiques des deux partenaires de la collision soit suffisant pour que l'interaction des orbitales moléculaires, formées durant la collision, permette la création d'un trou sur un niveau atomique profond du partenaire de numéro atomique le plus bas, c'est-à-dire qu'il faut que l'énergie de collision soit supérieure à une énergie seuil. Nous avons pu montrer ainsi que l'émission caractéristique de l'argon à partir de cibles lourdes, c'est-à-dire de numéro atomique supérieur à 18, provient presque exclusivement des collisions primaires asymétriques argon-atome de la cible dès que l'énergie de bombardement est notablement supérieure à l'énergie seuil de cette collision. Dans le cas contraire, c'est-à-dire pour les matériaux les plus légers ou pour les énergies de bombardement plus basses, seules les collisions primaires symétriques entre le projectile et les projectiles précédemment implantés sont efficaces dès que l'énergie de bombardement est supérieure à l'énergie seuil de la collision argon-argon (9,5 keV) ; dans ce cas, il a ainsi été possible de mesurer la concentration atomique des particules implantées au voisinage immédiat de la surface. Lorsque le numéro atomique

de la cible est légèrement inférieur à celui de l'argon, on observe une émission Auger "anormalement" forte dont l'origine provient des collisions asymétriques entre les particules de la cible comportant une ou deux excitations internes et les atomes d'argon. Il a été aussi montré que l'observation d'un pic Auger à haute énergie, correspondant à une desexcitation à partir d'un niveau atomique possédant deux trous internes, était directement liée à l'existence de collisions asymétriques.

A partir de l'étude de l'émission Auger caractéristique de l'aluminium et du magnésium purs à basse énergie de bombardement et en particulier de la mesure de l'énergie seuil du pic à haute énergie correspondant à une transition Auger $(L_{23})_2$ MM, nous avons pu montrer que seules les collisions secondaires symétriques entre atomes de la cible sont efficaces aux très basses énergies de bombardement, mais qu'il faut tenir compte des collisions primaires asymétriques argon-atome de la cible lorsque l'énergie de bombardement devient supérieure à l'énergie seuil de cette collision, soit 3,5 keV pour le magnésium et 5 keV pour l'aluminium. L'apparition du pic à haute énergie prouve en effet l'efficacité des collisions primaires pour les énergies supérieures à ces énergies seuil, dont les valeurs sont en accord avec les prévisions théoriques.

Nous avons obtenu une estimation plus précise de l'efficacité relative des collisions primaires asymétriques argon-aluminium par rapport à l'ensemble des collisions efficaces dans l'aluminium pur, en mesurant la variation de l'intensité Auger caractéristique de l'aluminium en fonction de la concentration atomique en aluminium d'alliages cuivre-aluminium. Le cuivre joue en effet le rôle de diluant car les collisions aluminium-cuivre sont inefficaces dans notre gamme d'énergies de bombardement (< 16 keV) et l'utilisation d'alliages en solution solide permet une variation continue entre 0 et 20 % de la concentration atomique de l'aluminium. Il en résulte une variation continue du nombre des collisions symétriques dont l'intensité est proportionnelle au carré de la concentration, vis-à-vis des collisions primaires asymétriques dont le nombre est proportionnel à la concentration atomique. Nous avons observé que l'intensité du pic Auger principal de l'aluminium présente une variation parabolique en fonction de la concentration,

ce qui permet d'estimer que l'efficacité des collisions primaires asymétriques est nulle pour les énergies de bombardement inférieures à 6 keV et croît ensuite linéairement, dans notre gamme d'énergies de bombardement, d'environ 2 % par keV pour atteindre 18 % à 15 keV. Nous avons montré d'autre part que l'intensité du pic haute énergie varie proportionnellement à la concentration, ce qui confirme qu'il ne provient que des collisions primaires asymétriques, et qui permet une mesure de la concentration atomique de surface. L'étude des alliages lithium-magnésium n'a pas permis une mesure de l'efficacité des collisions primaires asymétriques dans le magnésium car le lithium n'y joue pas le rôle de diluant : les collisions secondaires asymétriques lithium-magnésium permettent en effet l'excitation du magnésium et leur efficacité est même supérieure d'environ 50 % à l'efficacité des collisions symétriques magnésium-magnésium.

L'intensité de l'émission Auger sous bombardement ionique étant liée aux diverses collisions entre particules dans le solide et présentant une sensibilité qui dépend très fortement du numéro atomique, il n'est, en général, pas possible d'utiliser cette technique à des fins d'analyse. Du fait de sa sélectivité, on peut cependant utiliser l'émission Auger sous bombardement ionique pour identifier les éléments présentant une forte émissivité (Na, Mg, Al, Si ...). Mais une analyse quantitative serait difficile car la loi d'émission n'est pas une fonction simple de la concentration et de plus dépend de la nature des autres composants : dans le cas du lithium et du magnésium, par exemple, la forte efficacité de la collision Li-Mg rend impossible toute analyse si ces deux éléments sont présents simultanément dans la cible, à moins de disposer de standards de composition suffisamment voisine. Dans certains cas particuliers, il est toutefois possible de mesurer la concentration de surface d'un échantillon s'il n'y a pas d'effets secondaires dus aux collisions entre particules de la cible de natures différentes : nous avons ainsi pu mesurer la concentration d'argon implanté au voisinage immédiat de la surface dans les cibles de magnésium et d'aluminium bombardées par des ions argon, et la concentration des alliages cuivre-aluminium en utilisant le pic haute énergie.

Annexes

I. CALCUL DE LA SECTION EFFICACE DE FORMATION DE TROUS INTERNES LORS DE LA COLLISION DE DEUX ATOMES (MODELE DE CACAK MODIFIE) |99,20|

Considérons la collision entre le projectile (M_1, Z_1) d'énergie initiale E et un atome (M_2, Z_2) au repos dans le système du laboratoire. L'énergie de collision (ou énergie dans le système du centre de masse) est $E_c = \frac{M_2}{M_1+M_2} E$. Si x est le paramètre d'impact (fig. 4) et $p(x)$ la probabilité de création d'un trou pour le paramètre d'impact x correspondant à une distance minimale d'approche r_0 , la section efficace totale de collision σ intégrée sur tous les paramètres d'impacts est :

$$\sigma = \int_0^{\infty} p(x) 2\pi x dx \quad (\text{A.1.})$$

En supposant un potentiel d'interaction de Bohr entre les deux particules, on peut transformer l'intégration sur les paramètres d'impact x en intégration sur les distances d'approche r ; en effet en dérivant l'équation (8), on obtient :

$$2x dx = \left[2r - \frac{b_0}{E} \left(1 - \frac{r}{a} \right) \exp \left(-r/a \right) \right] dr \quad (\text{A.2.})$$

soit :

$$\sigma = \pi \int_{r_m}^{\infty} p(r) \left[2r - \frac{b_0}{E} \left(1 - \frac{r}{a} \right) \exp \left(-r/a \right) \right] dr \quad (\text{A.3.})$$

où r_m est la distance minimale d'approche dans une collision de plein fouet ($x = 0$). En résolvant l'équation (8) pour $x = 0$, on obtient :

$$r_m = \frac{bo}{E} \exp(- r_m/a) \quad (A.4.)$$

En utilisant la variable sans dimension $t = r/a$, on obtient la valeur minimale correspondante $t_m = r_m/a$ en résolvant l'équation :

$$t_m \exp(t_m) = \left(\frac{bo}{a}\right) \frac{1}{E} \quad (A.5.)$$

1. Modèle de Cacak : En prenant pour loi de probabilité une loi "échelon" :

$$p(r) = \begin{cases} p(r) = P_c & \text{pour } r < r_c \\ p(r) = 0 & \text{pour } r > r_c \end{cases}$$

on obtient alors, pour $r_m \geq r_c$: $\sigma = 0$, et pour $r_m \leq r_c$:

$$\sigma = \pi P_c \int_{r_m}^{r_c} \left[2r - \frac{bo}{E} (1 - r/a) \exp(- r/a) \right] dr$$

Soit :

$$\sigma = \pi P_c r_c^2 \left[1 - \frac{bo}{r_c E} \exp(- r_c/a) \right]$$

$$\text{En posant } E_s = \frac{bo}{r_c} \exp(- r_c/a) = \frac{bo}{a} \frac{1}{t_c \exp t_c} \quad (\text{avec } t_c = r_c/a)$$

(cf. équ. (A.5.) avec $t_m = t_c$), on aboutit à :

$$\begin{cases} \sigma = 0 & \text{pour } r > r_c \text{ soit } E < E_s \\ \sigma = \pi P_c r_c^2 \left(1 - \frac{E_s}{E} \right) & \text{pour } r \leq r_c \text{ soit } E \geq E_s \end{cases} \quad (A.6.)$$

La section efficace σ est donc nulle pour les énergies inférieures à l'énergie de seuil E_s et présente une variation hyperbolique pour les énergies supérieures (fig. A1).

La dérivée de la section efficace par rapport à l'énergie E est :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{d\sigma}{dE} = 0 & \text{pour } E < E_s \\ \frac{d\sigma}{dE} = \pi P_c r_c^2 \frac{E_s}{E^2} & \text{pour } E > E_s \end{array} \right. \quad (\text{A.7.})$$

Le calcul de la quantité $E^2 \frac{d\sigma}{dE}$ permet une détermination plus facile de E_s et de P_c à partir des résultats expérimentaux (r_c et E_s sont couplés par l'équation A.5.) ; en effet :

$$\left\{ \begin{array}{ll} E^2 \frac{d\sigma}{dE} = 0 & \text{pour } E < E_s \\ E^2 \frac{d\sigma}{dE} = \pi P_c r_c^2 E_s = \text{constante} & \text{pour } E > E_s \end{array} \right. \quad (\text{A.8.})$$

2. Modèle de Cacak modifié : En prenant pour loi de probabilité une loi de Fermi :

$$p(r) = \frac{P_c}{1 + \exp\left(\frac{r-r_c}{d}\right)} = \frac{P_c}{1 + \exp \tau} \quad (\text{avec } \tau = \frac{r-r_c}{d}) \quad (\text{A.9.})$$

on obtient alors :

$$\sigma = \pi P_c a^2 \left\{ \int_{t_m}^{\infty} \frac{2t}{1+\exp \tau} dt + \left(\frac{b_0}{a}\right) \frac{1}{E} \int_{t_m}^{\infty} \frac{(t-1) \exp(-t)}{1+\exp \tau} dt \right\} \quad (\text{A.10})$$

qu'on écrira par commodité :

$$\sigma = \pi P_c a^2 \left\{ I + \frac{b_0}{a} \frac{1}{E} J \right\} \quad (\text{A.11.})$$

La section efficace σ n'est plus intégrable que numériquement, de proche en proche à partir de sa valeur pour les énergies de collision très inférieures à l'énergie de seuil E_s . On peut écrire :

$$I(E + dE) = I(E) + \int_{t_m(E+dE)}^{t_m(E)} \frac{2t}{1+\exp \tau} dt$$

soit :

$$I(E + dE) \approx I(E) + \frac{2\bar{t} dt}{1+\exp \bar{\tau}} \quad \text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} dt = t_m(E) - t_m(E+dE) \\ \bar{t} = [t_m(E) + t_m(E+dE)]/2 \\ \bar{\tau} = \tau(\bar{t}) \end{array} \right.$$

et de même pour J :

$$J(E+dE) \approx J(E) + \frac{(\bar{t}-1) \exp(-\bar{\tau}) dt}{1+\exp \bar{\tau}}$$

Aux très basses énergies ($E \ll E_s$) pour lesquelles $r_m \gg r_c$, $\exp \tau$ est très supérieur à 1 et l'on peut utiliser les expressions asymptotiques :

$$I_0(E) = \int_{t_m}^{\infty} 2t \exp(-\tau) dt = 2c(t_m+c) \exp(-\tau_m) \quad (\text{avec } c = d/a)$$

$$\text{et } J_0(E) = \int_{t_m}^{\infty} (t-1) \exp(-t) \exp(-\tau) dt = \frac{c}{1+c} \left(t_m - \frac{1}{1+c} \right) \exp(-t_m) \exp(-\tau_m)$$

Aux très hautes énergies ($E \gg E_s$), la fonction de Fermi est équivalente à la loi échelon et les accroissements de section efficace sont identiques. On peut donc écrire la section efficace σ sous la forme :

$$\sigma(E) = \sigma(E_1) + \pi P_c r_c^2 E_s \left(\frac{1}{E_1} - \frac{1}{E} \right)$$

(avec $E > E_1 \gg E_s$ où E_1 est une énergie quelconque très supérieure à E_s , par exemple la borne supérieure de l'intégration numérique).

La détermination des paramètres P_c , d et r_c à partir des résultats expérimentaux n'est réalisable qu'avec une série d'essais numériques successifs. L'action essentielle de chacun de ces paramètres est : un changement de l'échelle des énergies pour r_c , un changement des ordonnées pour P_c et un arrondi de la courbe pour d . Cependant les paramètres ne sont pas totalement découplés (le changement de d produit aussi un déplacement latéral de la courbe) et leur ajustement n'est pas toujours aisé, surtout si l'on ne dispose pas de mesure de σ pour les hautes énergies ($E \gg E_s$) pour lesquelles la section efficace est très proche de celle correspondant à la loi échelon.

La détermination des paramètres est plus aisée si l'on étudie $E^2 \frac{d\sigma}{dE}$ (cf. § 1), en effet :

$$\frac{d\sigma}{dE} = \left(\frac{d\sigma}{dt_m} \right) \left(\frac{dt_m}{dE} \right) = \frac{d\sigma}{dt_m} \left(- \frac{t_m}{E(1+t_m)} \right) \quad (\text{en utilisant A.5.})$$

soit :

$$\frac{d\sigma}{dE} = \frac{\pi P_c a b_0}{E^2} \left\{ \frac{t_m \exp(-t_m)}{1 + \exp \tau_m} - \int_{t_m}^{\infty} \frac{(t-1) \exp(-t)}{1 + \exp \tau} dt \right\}$$

et :

$$E^2 \frac{d\sigma}{dE} = \pi P_c a^2 \left(\frac{b_0}{a} \right) \int_{t_m}^{\infty} t \exp(-t) \frac{\exp \tau}{(1 + \exp \tau)^2} \frac{dt}{c} \quad (\text{A.12.})$$

Figure A.1. : Variation de la section efficace σ normalisée à sa valeur maximale $\pi P_c r_c^2$ en fonction de E/E_s pour diverses valeurs de d/r_c (0 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,2). Courbes tracées dans le cas d'une collision Ar-Ar ($r_c = 0,218 \text{ \AA}$, $E_s = 9,30 \text{ keV}$).

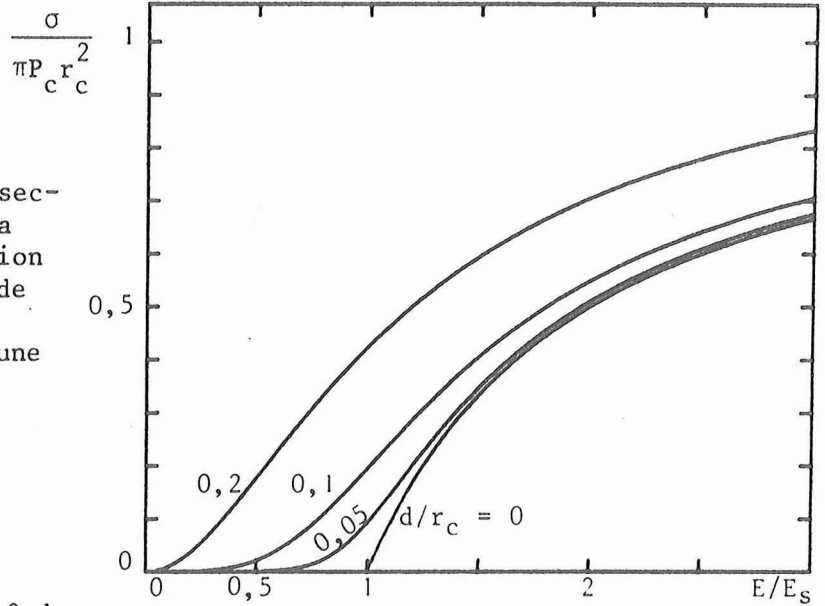
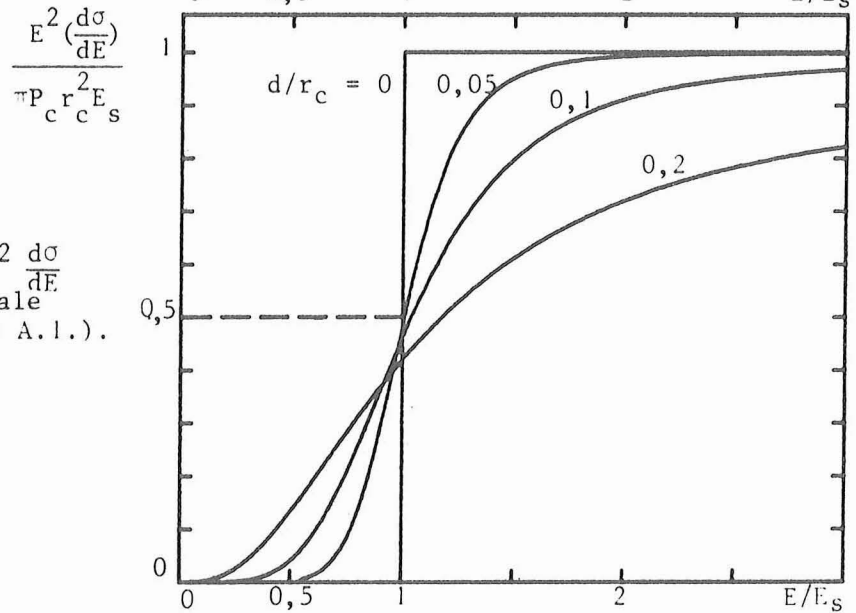
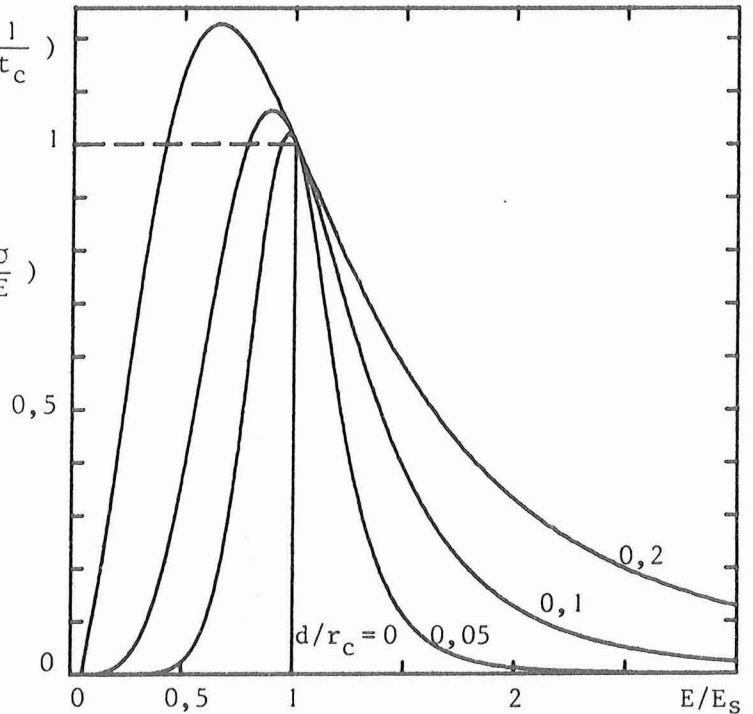


Figure A.2. : Variation de $E^2 \frac{d\sigma}{dE}$ normalisée à sa valeur maximale $\pi P_c r_c^2 E_s$ (mêmes conditions que A.1.).



$$\frac{d}{dE} \left(E^2 \frac{d\sigma}{dE} \right) \frac{4c}{\pi P_c r_c^2} \left(1 + \frac{1}{t_c} \right)$$

Figure A.3. : Variation de $\frac{d}{dE} \left(E^2 \frac{d\sigma}{dE} \right)$ normalisée à la valeur maximale limite $\pi P_c r_c^2 \frac{1}{4c} \frac{t_c}{1+t_c}$ pour $d/r_c \sim 0$ (mêmes conditions que A.1.).



On reconnaît dans l'intégrale le produit de la fonction $t \exp(-t)$ par la dérivée de la fonction de Fermi ; si la variation de la fonction de Fermi est suffisamment rapide ($d \ll r_c$) par rapport à la fonction $t \exp(-t)$, on peut sortir ce dernier terme de l'intégrale et l'on obtient :

$$E^2 \frac{d\sigma}{dE} \approx \pi P_c r_c^2 E_s \frac{1}{1+\exp \tau_m} \quad \text{avec } r_c \gg d \quad (\text{A.13})$$

Cette relation est équivalente à la relation (A.8.), correspondant à la loi échelon, mais varie en fonction de r comme une fonction de Fermi. En utilisant la relation entre E et t_m : $E = (b_0/a) t_m \exp(t_m)$ (cf. A.5.), on obtient une variation moins abrupte que la loi échelon pour $E^2 \frac{d\sigma}{dE}$ (fig. A.2.).

Dans le cas où d n'est pas négligeable devant r_c , la relation A.13. n'est plus utilisable, et la meilleure représentation pour déterminer les paramètres ajustables serait d'étudier la dérivée de $E^2 \frac{d\sigma}{dE}$:

$$\frac{d}{dE} \left(E^2 \frac{d\sigma}{dE} \right) = \frac{d}{dE} \left[\pi P_c a b \int_{t_m}^{\infty} t \exp(-t) \frac{\exp \tau}{(1+\exp \tau)^2} \frac{dt}{c} \right]$$

soit :

$$\frac{d}{dE} \left(E^2 \frac{d\sigma}{dE} \right) = \pi P_c r_m^2 \frac{r_m}{a+r_m} \frac{\exp \tau_m}{(1+\exp \tau_m)^2} \frac{a}{d} \quad (\text{1.14.})$$

On obtient alors une fonction analytique exacte et il n'est donc plus nécessaire d'utiliser une intégration numérique.

Que l'on utilise la dérivée première (équ. A.13.) ou la dérivée de $E^2 \frac{d\sigma}{dE}$ (équ. A.14.), il faudrait mesurer ces quantités directement en modulant l'énergie des ions primaires et en utilisant une technique de détection synchrone pour obtenir une précision satisfaisante et espérer une détermination aisée des paramètres ajustables.

II. MESURE DE COURANTS FAIBLES D'ELECTRONS OU D'IONS NEGATIFS |131|

Introduction

La mesure de l'intensité d'un faisceau de particules chargées peut s'effectuer directement à l'aide d'un cylindre de Faraday si l'intensité du faisceau est supérieure à 10^{-14} A (cette limite pourrait être portée à environ 10^{-16} A en utilisant un coulombmètre plus performant). Cependant à ces faibles courants, les constantes de temps sont très supérieures à la seconde et ne permettent donc pas de mesures rapides et commodes. L'utilisation d'un cylindre de Faraday dans ces gammes de mesure présente toutefois l'intérêt majeur de fournir une mesure absolue des intensités. Pour les courants faibles, on préfère généralement utiliser un multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes ou à dynode continue ("channeltron"). On obtient alors un gain de l'ordre de 10^6 pour une différence de potentiel de l'ordre de 3 kV entre la première dynode et l'anode de sortie du signal. On peut ensuite mesurer le signal en utilisant soit un amplificateur de courant, soit un amplificateur discriminateur d'impulsions et un système de comptage si le courant initial est inférieur à environ 10^{-12} A. L'emploi du multiplicateur permet donc soit la mesure de courants très faibles non mesurables avec le cylindre de Faraday, soit l'amélioration du rapport signal-sur-bruit et une diminution très importante des constantes de temps (théoriquement de l'ordre de 10^6 , en fait jusqu'à $4 \cdot 10^5$ pour notre préamplificateur). Toutefois la mesure du courant n'est pas absolue car le signal de sortie dépend du rendement de conversion ion-électron de la première dynode et de la tension appliquée entre l'anode et la première dynode si l'on n'utilise pas un système de comptage. Le rendement de la première dynode dépend de la nature, de la masse et de l'énergie des particules incidentes ainsi que de l'état de la dynode (pollution, vieillissement ...).

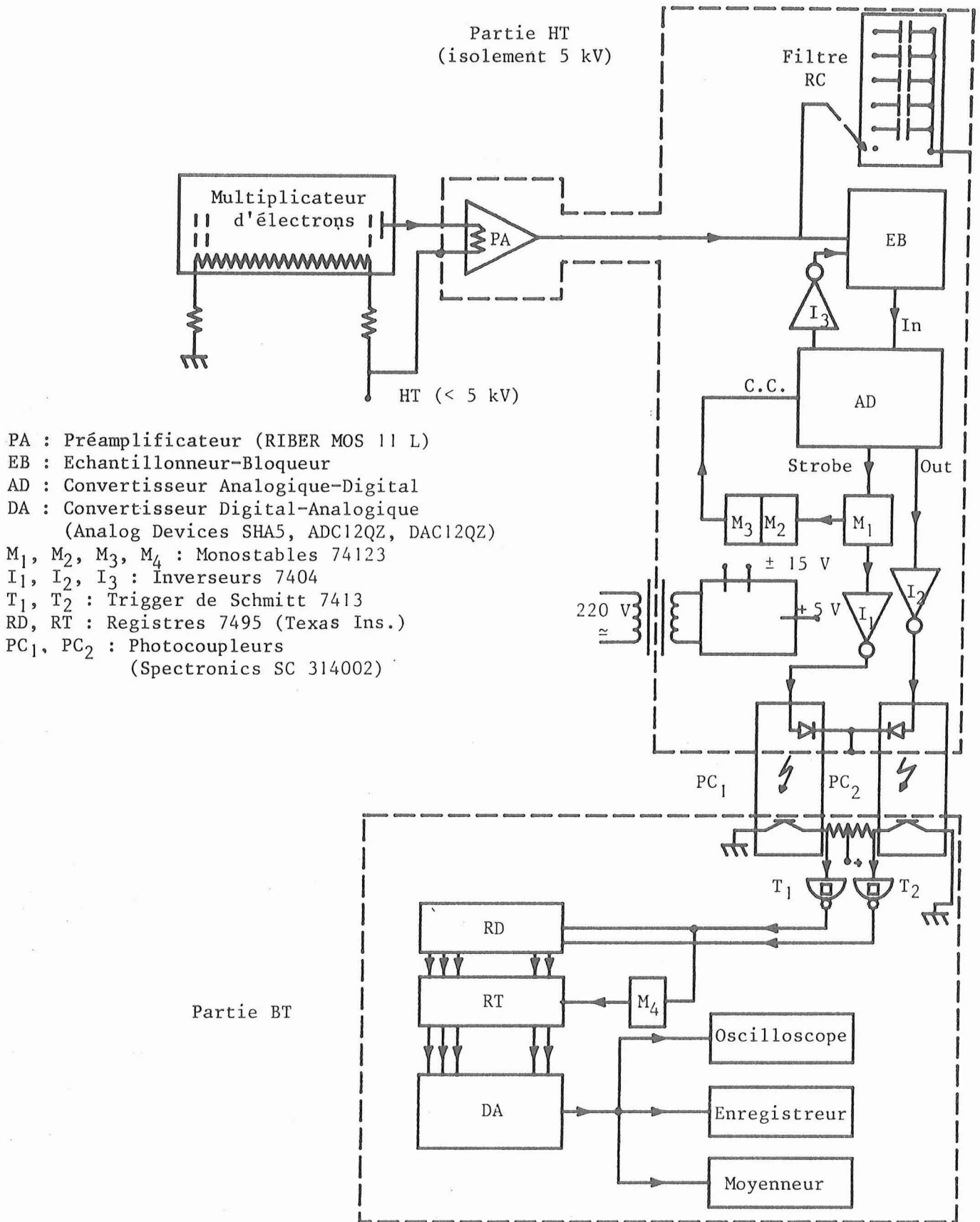
La mise en oeuvre du multiplicateur ne soulève guère de problèmes avec des particules chargées positivement : on applique une tension négative de - 3 kV à la première dynode et l'anode de sortie est mise à la masse par

l'intermédiaire d'un appareil de mesure. On bénéficie ainsi d'une post-accélération fort utile dans le cas de particules lentes et le signal de sortie dépend beaucoup moins de l'énergie initiale des ions.

Le même montage peut être utilisé avec des particules chargées négativement (électrons ou ions négatifs), si leur énergie est suffisamment élevée pour que puisse être négligé leur ralentissement avant d'atteindre la première dynode. Mais, lorsque l'énergie de ces particules n'est pas supérieure à 3 keV, on est contraint de relier la première dynode à la masse, ou mieux encore de lui appliquer une tension positive de 1 à 2 kV (à l'aide d'une résistance de polarisation) pour réaliser une post-accélération. On doit alors porter à un potentiel de + 3 à + 5 kV la dernière dynode et l'anode de sortie du signal, lequel est ainsi référencé à une tension élevée pouvant atteindre 5 kV.

Si le courant de particules est suffisamment faible ($\ll 10^{-12}$ A), le signal de sortie se présente comme une suite d'impulsions correspondant à l'arrivée des particules individuelles. On peut alors compter ces impulsions en reliant le système de comptage à la dernière dynode par l'intermédiaire d'un condensateur d'isolement. Mais, si le courant de particules est plus important, les impulsions ne sont plus séparées les unes des autres et le comptage n'est plus possible. Cependant, si l'on introduit une modulation de l'un des paramètres expérimentaux pour obtenir une modulation d'amplitude du faisceau de particules, il est encore possible, à l'aide d'un condensateur d'isolement, de supprimer la partie continue du signal et de ramener le signal modulé à un potentiel moyen voisin de zéro.

Lorsque le courant de particules est trop élevé pour les techniques de comptage, on peut soit moduler le signal de sortie du multiplicateur en utilisant une onde porteuse et un condensateur d'isolement, soit utiliser une transmission optique du signal (photocoupleur, fibre optique). Cependant, la linéarité des photocoupleurs n'est en général pas suffisante pour permettre une transmission du signal analogique et il est préférable de numériser le signal avant de le transmettre au moyen des photocoupleurs. Ce dispositif, que nous allons décrire ci-dessous, présente donc une partie



- PA : Préamplificateur (RIBER MOS 11 L)
- EB : Echantillonneur-Bloqueur
- AD : Convertisseur Analogique-Digital
- DA : Convertisseur Digital-Analogique
(Analog Devices SHA5, ADC12QZ, DAC12QZ)
- M₁, M₂, M₃, M₄ : Monostables 74123
- I₁, I₂, I₃ : Inverseurs 7404
- T₁, T₂ : Trigger de Schmitt 7413
- RD, RT : Registres 7495 (Texas Ins.)
- PC₁, PC₂ : Photocoupleurs
(Spectronics SC 314002)

Figure A4 : Dispositif de mesure isolé à 5 kV.

haute tension entièrement isolée à 5 kV et une partie basse tension référencée à la masse et reliée à la partie haute tension par des photocoupleurs.

Principe de fonctionnement

Le dispositif comprend un préamplificateur monté directement sur la bride de sortie du multiplicateur et un coffret d'alimentation et de mesure séparé, divisé en deux parties : la partie haute tension isolée à 5 kV et la partie basse tension.

Le préamplificateur (RIBER MOS 11L) possède un gain variable de 10^5 à 10^{11} V/A correspondant à des largeurs de bande passante respectives allant de 40 kHz à 0,1 Hz. La tension maximale de sortie est de 10 V et le bruit de fond de l'ordre de 1 mV. L'ensemble du préamplificateur, porté à la haute tension de référence, est inclus dans un boîtier d'isolement relié à la masse (fig. A 4). La liaison avec la partie haute-tension du coffret est réalisée par trois câbles : l'alimentation ± 15 V, le signal et la haute-tension de référence (ces deux derniers sont des câbles coaxiaux dont le blindage est relié à la masse).

La partie haute tension du coffret comprend un filtre passe-bas, un échantillonneur-bloqueur et le dispositif de conversion analogique-digital. Le filtre diminue le bruit et est ajusté en fonction de la vitesse de balayage du système. L'échantillonneur sert à améliorer la transmission des signaux à flancs raides en évitant la variation du signal d'entrée pendant le temps de conversion ; le temps d'acquisition de l'échantillonneur est de 15 μ s. La conversion est effectuée par un convertisseur analogique-digital A/D binaire à 12 bits dont la résolution est de $\pm 1,25$ mV. Le temps minimal de conversion est de 35 μ s, ce qui correspond à un temps de mesure minimal de 50 μ s pour l'ensemble échantillonnage-conversion, soit une fréquence d'échantillonnage de 20 kHz. Nous aurions pu adopter cette cadence d'échantillonnage si les bits étaient transmis en parallèle de la partie haute tension vers la partie basse tension, mais il faut alors 13 photocoupleurs (12 bits de signal et 1 signal de fin de conversion), ou si les photocoupleurs dont nous disposions étaient suffisamment rapides pour permettre

une transmission des 12 bits en série à la cadence considérée (bande passante supérieure à 350 kHz). La cadence d'échantillonnage n'étant pas un paramètre critique pour notre utilisation, nous avons préféré ralentir le convertisseur A/D (temps de conversion de l'ordre de 65 μ s) pour pouvoir transmettre les 12 bits du signal en série par un seul photocoupleur : le temps total de conversion est alors de 80 μ s soit une fréquence d'échantillonnage de 12 kHz, ce qui limite à environ 6 kHz la fréquence des signaux qui peuvent être transmis par ce dispositif. En fait, on a besoin d'un deuxième photocoupleur pour transmettre un signal d'horloge qui sert de référence pour le décodage : en effet, lorsque plusieurs bits consécutifs ont la même valeur, la ligne demeure dans le même état ("0" ou "1") et il est difficile de savoir combien de bits correspondent à cette valeur. Le signal d'horloge comporte donc 12 impulsions, dont la durée globale est de 65 μ s, en phase avec les 12 bits du signal. De plus, l'arrêt de l'horloge pendant les 15 μ s séparant deux conversions donne le signal de fin de conversion. Les divers éléments du système ont été représentés sur la figure A4 : le monostable M_1 (durée 2,7 μ s) permet d'obtenir une horloge symétrique à partir de la référence ("Strobe") fournie par le convertisseur ; le monostable M_2 est redéclenchable (durée \approx 20 μ s) et permet l'envoi par le monostable M_3 (durée 200 ns) de l'ordre de conversion 15 μ s après l'envoi du dernier bit*.

La partie basse tension du coffret comprend des circuits de remise en forme du signal et de l'horloge (bascules de Schmitt T_1 , T_2), des registres mémoires utilisés soit en registre à décalage RD pour transformer le "mot" de 12 bits "série" en mot de 12 bits "parallèle", soit en registre tampon RT pour conserver en mémoire le dernier mot reçu jusqu'à ce que le suivant soit complet, et un convertisseur digital-analogique D/A. Le point de fonctionnement et le gain des photocoupleurs sont ajustés pour que les tensions correspondant aux niveaux "0" et "1" lors du fonctionnement de l'horloge soient situées à l'extérieur des points de basculement des bascules de Schmitt (1,2 V et 1,8 V) ; les niveaux statiques sont différents car la cadence d'échantillonnage conduit à une fréquence d'horloge (180 kHz) supérieure à la fréquence de coupure des photocoupleurs. Les pulses d'horloge

* On pourrait n'utiliser qu'un seul photocoupleur en remplaçant le signal série sortant du convertisseur D/A par une série de 12 impulsions de largeur variable (par exemple "0" = impulsion étroite, "1" = impulsions large). Cependant, dans notre cas où la limitation en fréquence provient des photocoupleurs, il faudrait alors ramener la cadence d'échantillonnage à 8,5 kHz environ.

remis en forme par T_2 servent d'une part à commander l'avance du mot dans le registre à décalage (RD), d'autre part à déclencher un monostable réenclenchable M_4 (durée 7 μ s) dont la retombée à la fin du dernier bit d'horloge provoque la mise en mémoire dans le registre tampon (RT). La valeur de la tension est affichée en binaire à l'aide de 12 diodes (elle pourrait être lue directement par un système de traitement de données) et convertie en une tension analogique par le convertisseur D/A pour pouvoir être visualisée sur un oscilloscope ou une table traçante. L'ensemble du montage A/D - D/A a un gain unité.

Résultats

Comme l'ont montré les expériences, la bande passante obtenue est suffisante pour que le système puisse être utilisé sur le spectromètre Auger ou sur un spectromètre de masse quadrupolaire (RIBER Q 156) pour visualiser les spectres sur un oscilloscope. Nous avons pu ainsi, en particulier, obtenir le spectre des ions négatifs créés par collision d'ions Na^+ , de 200 eV d'énergie produits par une source à ions alcalins (cf. chap. II, § I.3.), sur les molécules de gaz résiduel (pression de base de l'ordre de 10^{-7} Torr). Nous avons ainsi pu contrôler la fidélité du montage en reliant une table traçante directement à la sortie du préamplificateur, donc à 5 kV, et une deuxième table traçante à la sortie du dispositif d'isolement : l'identité des spectres obtenus a prouvé le bon fonctionnement du système.

Bibliographie

1. C. SNOEK, R. GEBALLE, W.F. van der WEG, P.K. ROL et D.J. BIERMAN, *Physica* 31 (1965) 1553.
2. J.-F. HENNEQUIN, P. JOYES et R. CASTAING, *Compt. Rend. (Paris)* 265 (1967) 312.
3. J.-F. HENNEQUIN, *J. Physique* 29 (1968) 1053.
4. L. VIEL, N. COLOMBIE, B. FAGOT et C. FERT, *Compt. Rend. (Paris)* B 271 (1970) 239.
5. L. VIEL, B. FAGOT et N. COLOMBIE, *Compt. Rend. (Paris)* B 272 (1971) 623.
6. J.-F. HENNEQUIN et P. VIARIS de LESEGNO, *Compt. Rend. (Paris)* B 272 (1971) 1259.
7. L. VIEL, C. BENAZETH, B. FAGOT, F. LOUCHET et N. COLOMBIE, *Compt. Rend. (Paris)* B 273 (1971) 30.
8. C. BENAZETH, L. VIEL et N. COLOMBIE, *Surface Science* 32 (1972) 618.
9. P. VIARIS de LESEGNO, Thèse de 3ème cycle, Université Paris-Sud (1972).
10. P. VIARIS de LESEGNO, P. JOYES et J.-F. HENNEQUIN, *Compt. Rend. (Paris)* B 275 (1972) 93.
11. F. LOUCHET, L. VIEL, C. BENAZETH, B. FAGOT et N. COLOMBIE, *Radiation Effects* 14 (1972) 123.
12. J. MISCHLER, N. COLOMBIE et J. FERRE, *Compt. Rend. (Paris)* B 276 (1973) 381.
13. J. MISCHLER et N. COLOMBIE, *Surface Science* 40 (1973) 311.
14. N. COLOMBIE, C. BENAZETH, J. MISCHLER et L. VIEL, *Radiation Effects* 18 (1973) 251.
15. C. BENAZETH, L. VIEL et N. COLOMBIE, *Compt. Rend. (Paris)* B 276 (1973) 863.
16. J.-F. HENNEQUIN et P. VIARIS de LESEGNO, *Surface Science* 42 (1974) 50.
17. L. VIEL, Thèse, Université de Toulouse (1974).
18. T.W. HAAS, R.W. SPRINGER, M.P. HOOKER et J.T. GRANT, *Physics Letters* 47 A (1974) 317.
19. C. BENAZETH et L. VIEL, *Compt. Rend. (Paris)* B 279 (1974) 349.
20. P. VIARIS de LESEGNO et J.-F. HENNEQUIN, *J. Physique* 35 (1974) 759.
21. R.W. SPRINGER, T.W. HAAS, J.T. GRANT et M.P. HOOKER, *Rev. Sci. Instrum.* 45 (1974) 1113.
22. P. VIARIS de LESEGNO, G. RIVAIS et J.-F. HENNEQUIN, *Physics Letters* 49 A (1974) 265.
23. J. MISCHLER, Thèse, Université de Toulouse (1974).

24. J.T. GRANT, M.P. HOOKER, R.W. SPRINGER et T.W. HAAS, *J. Vac. Sci. Technol.* 12 (1975) 481.
25. J.T. GRANT et M.P. HOOKER, *Physics Letters* 54 A (1975) 167.
26. L. VIEL, C. BENAZETH et N. BENAZETH, *Surface Science* 54 (1976) 635.
27. Y.E. STRAUSSER, P.E. LUSCHER et J.S. JOHANNESSON, *The Solid Vacuum Interface*, 4th Int. Symp. Surf. Phys., Eindhoven (1976).
28. V.V. KORABLEV, N.N. PETROV et A.A. DOROZHKIN, *Soviet Tech. Phys. Letters* 2 (1976) 371.
29. N. BENAZETH, J. AGUSTI, C. BENAZETH, J. MISCHLER et L. VIEL, *Nucl. Instr. Meth.* 132 (1976) 477.
30. J. FERRANTE et S.V. PEPPER, *Surface Science* 57 (1976) 420.
31. J. FERRANTE et S.V. PEPPER, *Surface Science* 58 (1976) 613.
32. I. TERZIC, D. CIRIC et M. MATIC, *Physics Letters* 61 A (1977) 259.
33. M. NEGRE, Thèse de 3ème cycle, Université de Toulouse (1977).
34. P. VIARIS de LESEGNO et J.-F. HENNEQUIN, *Rev. Phys. Appl.* 12 (1977) 927.
35. C. BENAZETH, N. BENAZETH et L. VIEL, *Surface Science* 65 (1977) 165.
36. J. KEMPF et G. KAUS, *Appl. Phys.* 13 (1977) 261.
37. T. NARUSAWA et S. KOMIYA, 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surfaces, Vienne (1977) 1329.
38. C. BENAZETH, Thèse, Université de Toulouse (1977).
39. A.A. DOROZHKIN, G.A. KRYSOV, A.A. PETROV et N.N. PETROV, *Sov. Phys. Tech. Phys.* 23 (1978) 310.
40. A.A. DOROZHKIN, A.A. PETROV et N.N. PETROV, *Sov. Phys. Solid State* 20 (1978) 734 et 1660.
41. C. BENAZETH, N. BENAZETH et L. VIEL, *Surface Science* 78 (1978) 625.
42. R.A. POWELL, *J. Vac. Sci. Technol.* 15 (1978) 125 et 1797.
43. C. BENAZETH, N. BENAZETH, L. VIEL et C. LEONARD, *Compt. Rend. (Paris)* B 287 (1978) 253.
44. P. VIARIS de LESEGNO et J.-F. HENNEQUIN, *Surface Science* 80 (1979) 656.
45. J. MISCHLER, M. NEGRE, N. BENAZETH, D. SPANJAARD, C. GAUBERT et D. ABERDAM, *Surface Science* 82 (1979) 453.
46. J.J. VRAKING et A. KROES, *Surface Science* 84 (1979) 153.
47. K. WITTMACK, *Surface Science* 85 (1979) 69.
48. K. WITTMACK, *Physics Letters* 74 A (1979) 197.
49. S.V. PEPPER et J. FERRANTE, *Surface Science* 88 (1979) L1.
50. C. BENAZETH, N. BENAZETH, L. VIEL et C. LEONARD, *Surface Science* 88 (1979) L6.

51. A. HIRAKI, S.C. KIM, T. IMURA et M. IWAMI, Jap. J. Appl. Phys. 18 (1979) 1767.
52. A. HIRAKI, T. IMURA, M. IWAMI, S.C. KIM, K. USHITA, H. OKAMOTO et Y. HAMAKAWA, Sol. Energy Mater. 2 (1979) 125.
- 52bis. M. IWAMI, S.C. KIM, Y. KATAOKA, T. IMURA, A. HIRAKI et F. FUJIMOTO, Jap. J. Appl. Phys. 19 (1980) 1627.
53. W.A. METZ, K.O. LEGG et E.W. THOMAS, J. Appl. Phys. 51 (1980) 2888.
54. K. WITTMACK, Nucl. Instr. Meth. 170 (1980) 565.
55. N. BENAZETH, C. LEONARD, C. BENAZETH, L. VIEL et M. NEGRE, Surface Science 97 (1980) 171.
56. K.O. LEGG, W.A. METZ et E.W. THOMAS, J. Appl. Phys. 51 (1980) 4437.
57. P. VIARIS de LESEGNO, 4th Int. Conf. Surf. Science, Cannes (1980) 1213.
58. P. VIARIS de LESEGNO et J.-F. HENNEQUIN, Surface Science 103 (1981) 257.
59. J.-F. HENNEQUIN et P. VIARIS de LESEGNO, dans Physics of Ionized Gases, M. Matic ed., Boris Kidrich Institute, Belgrade (1980).
60. U. FANO et W. LICHTEN, Phys. Rev. Letters 14 (1965) 627.
61. M.E. RUDD, T. JORGENSEN, Jr. et D.J. VOLZ, Phys. Rev. 151 (1966) 28.
62. W. LICHTEN, Phys. Rev. 164 (1967) 131.
63. G.N. OGURTSOV, I.P. FLAKS, S.V. AVAKYAN et N.V. FEDORENKO, Soviet Physics JETP Letters 8 (1968) 330.
64. R.K. CACAK et T. JORGENSEN, Jr., Phys. Rev. A 2 (1970) 1322.
65. G.N. OGURTSOV, Rev. Mod. Phys. 44 (1972) 1.
66. M. BARAT et W. LICHTEN, Phys. Rev. A 6 (1972) 211.
67. J.D. GARCIA, R.J. FORTNER et T.M. CAVANAGH, Rev. Mod. Phys. 45 (1973) 111.
68. G.M. THOMSON, W.W. SMITH et A. RUSSEK, Phys. Rev. A 7 (1973) 168.
69. Q.C. KESSEL et B. FASTRUP, Case Studies in Atomic Physics 3 (1974) 137 ; voir aussi Q.C. KESSEL, E. POLLACK et W.W. SMITH, dans : Collision Spectroscopy, ed. par R.G. Cooks (Plenum Press, 1978) p. 147.
70. M.E. RUDD et J.H. MACEK, Case Studies in Atomic Physics 3 (1974) 47.
71. J. FAYETON, Thèse, Université Paris-Sud (1976).
72. P. DAHL, M. RODBRO, G. HERMANN, B. FASTRUP et M.E. RUDD, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 9 (1976) 1581.
73. N. STOLTERFOHT dans The Physics of Ionized Gases, ed. par R.K. Janev, Belgrade (1978) 93.
74. D. DOWEK, Thèse de 3ème cycle, Université Paris-Sud (1978).
75. P. JOYES, J. Physique 30 (1969) 243 et 365.
76. R.G. MUSKET et W. BAUER, Appl. Phys. Letters 20 (1972) 455.

77. W. BRANDT et G. LAPICKI, Phys. Rev. A 10 (1974) 474.
78. K.O. GROENEVELD, R. MANN, W. MECKBACH et R. SPOHR, Vacuum 25 (1975) 9.
79. H.D. HAGSTRUM, Phys. Rev. 96 (1954) 336 ; et dans : Inelastic Ion-Surface Collisions, ed. par N.H. Tolk, J.C. Tully, W. Heiland et C.W. White (Academic Press, 1977) p. 1.
80. W. SOSZKA, Surface Science 36 (1973) 48 et 74 (1978) 636.
81. M. KAMINSKY, Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces (Springer-Verlag, 1965).
82. G. CARTER et J.S. COLLIGON, Ion Bombardment of Solids (Heinemann Educational Books Ltd, 1968).
83. P.D. TOWNSEND, J.C. KELLY et N.E.W. HARTLEY, Ion Implantation, Sputtering and their Applications (Academic Press, 1976).
84. P. SIGMUND, dans : Inelastic Ion-Surface Collisions, ed. by N.H. Tolk, J.C. Tully, W. Heiland and C.W. White (Academic Press, 1977) p. 121.
85. P. SIGMUND, Phys. Rev. 184 (1969) 383 et 187 (1969) 768.
86. H.H. Andersen et H.L. Bay, Sputtering by Ion Bombardment, ed. par R. Behrish
87. J.A. DAVIES, B. DOMEIJ et J. UHLER, Arkiv. f. Fysik. 24 (1963) 377.
88. J.A. DAVIES et G.A. SIMS, Can. J. Chem. 39 (1961) 601.
89. A. HURKMANS, E.G. OVERBOSCH et J. LOS, Surface Science 62 (1977) 621.
90. M. BERNHEIM et G. SLODZIAN, Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. 24 (1976) 295.
91. V.R. DELINE, C.A. EVANS et P. WILLIAMS, Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 578.
92. R.B. WRIGHT et D.M. GRUEN, J. Chem. Phys. 72 (1980) 147.
93. E. EVERHART, G. STONE et R.J. CARBONE, Phys. Rev. 99 (1955) 1287.
94. G. RAHMAT, Thèse, Université Paris-Sud (1978).
95. B. FASTRUP et G. HERMANN, Phys. Rev. Lett. 23 (1969) 157 ; B. FASTRUP, G. HERMANN et K.J. SMITH, Phys. Rev. A 3 (1971) 1591.
96. F.W. SARIS et D. ONDERDELINDEN, Physica 49 (1970) 441.
97. V. SIDIS, M. BARAT et D. DHUICQ, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 8 (1975) 474.
98. E. EVERHART et Q.C. KESSEL, Phys. Rev. 146 (1966) 27.
99. R.K. CACAK, Q.C. KESSEL et M.E. RUDD, Phys. Rev. A 2 (1970) 1327.
100. Q.C. KESSEL et E. EVERHART, Phys. Rev. 146 (1966) 16.
101. G.M. THOMSON, P.C. LAUDIERI et E. EVERHART, Phys. Rev. A 1 (1970) 1439.
102. L.D. LANDAU, Physik Z. Sovietunion 2 (1932) 46.

103. C. ZENER, Proc. Roy. Soc. A 137 (1932) 696.
104. J. FORTNER, B.P. CURRY, R.C. DER, T.M. KAVANAGH et J.M. KHAN, Phys. Rev. 185 (1969) 164.
105. E.C.G. STÜCKELBERG, Helv. Phys. Acta 5 (1932) 369.
106. P. AUGER, J. Phys. Radium 6 (1925) 205.
107. E.H.S. BURHOP, The Auger Effect (Cambridge University Press, 1952).
108. D. CHATTARJI, The Theory of Auger Transitions (Academic Press, 1976).
109. E. CLEMENTI, IBM J. Res. Dev., 9 (1965) 2.
110. I. BERGSTROM et R.D. HILL, Arkiv Fysik 8 (1954) 21.
111. M.F. CHUNG et L.H. JENKINS, Surface Science 22 (1970) 479.
112. J.C. SLATER, Phys. Rev. 98 (1955) 1039.
113. J.A. BEARDEN et A.F. BURR, Rev. Mod. Phys. 39 (1967) 125.
114. E.J. Mc GUIRE, Phys. Rev. A 2 (1970) 273, A 3 (1971) 587 et A 5 (1972) 1043.
115. D.L. WALTERS et C.P. BHALLA, Phys. Rev. A 4 (1971) 1919 et 2164.
116. P. JOYES et J.-F. HENNEQUIN, J. Physique 29 (1968) 483.
117. P.W. PALMBERG, Anal. Chem. 45 (1973) 549 A.
118. C.R. BRUNDLE, J. Vac. Sci. Tech. 11 (1974) 212.
119. C.J. POWELL, Surface Science 44 (1974) 29.
120. C.C. CHANG, Surface Science 48 (1975) 9.
121. M.P. SEAH et W.A. DENCH, Surface and Interface Analysis, 1 (1979) 1.
122. D.R. PENN, Phys. Rev. B 13 (1976) 5248 ; J. Elect. Spect. Rel. Phen. 9 (1976) 29 et Phys. Rev. Lett. 38 (1977) 1429.
123. J.-F. HENNEQUIN, Rev. Physique Appl. 1 (1966) 273.
124. R.E. WEBER et L.F. CORDES, Rev. Sci. Inst. 37 (1966) 113.
125. H.Z. SAR-EL, Rev. Sci. Inst. 38 (1967) 1210 et 39 (1968) 533.
126. P.W. PALMBERG, G.K. BOHN et J.C. TRACY, Appl. phys. lett. 15 (1969) 254.
127. S. AKSELA, M. KARRAS, M. PESSA et E. SUONINEN, Rev. Sci. Inst 41 (1970) 351.
128. J.S. RISLEY, Rev. Sci. Inst. 47 (1971) 95.
129. C. WEBER, dans : Focusing of Charged Particles, ed. par A. SEPTIER, (Academic Press, 1967) p. 45.
130. G. SLODZIAN, communication verbale.
131. R.-L. INGLEBERT et P. VIARIS DE LESEGNO, Rev. Physique Appl., 10 (1975) 339.
132. C. LEGRESSUS, D. MASSIGNON et R. SOPIZET, Surf. Sci 68 (1977) 338.
133. V.V. AFROSIMOV, Yu. S. GORDEEV, M.N. PANOV et N.V. FEDORENKO, Sov. Phys. Tech. Phys. 9 (1965) 1248, 1256 et 1265.

134. C. SNOEK, W.F. VAN DER WEG, R. GEBALLE et P.K. ROL, *Physica* 35 (1967) 1.
135. F.W. SARIS et D.J. BIERMAN, *Phys. Lett.* 35A (1971) 199.
136. F.W. SARIS, *Physica* 52 (1971) 290.
137. G.N. OGURTSOV, VIIème ICPEAC Amsterdam, (1971) 400.
138. M.E. RUDD, B. FASTRUP, P. DAHL et F.D. SCHOWENGERDT, *Phys. Rev.* A8 (1973) 220.
139. N. STOLTERFOHT, D. SCHNEIDER et H. GABLER, *Phys. Lett.* 47A (1974) 271.
140. N. STOLTERFOHT, D. SCHNEIDER et P. ZIEM, *Phys. Rev.* A10 (1974) 81.
141. V.V. AFROSIMOV, Yu. S. GORDEEV, A.N. ZINOV'EV, D. Kh. RASULOV, et A.P. SHERGIN, *JETP Lett.*, 21 (1975) 249.
142. R.D. DUBOIS, N. STOLTERFOHT et D. SCHNEIDER, X-Ray and Inner Shell Int. Conf. (1980) Glasgow.
143. L.O. WERME, T. BERGMARK et K. SIEGBAHN, *Phys. Scr.*, 8 (1973) 149.
144. E.J. Mc GUIRE, *Phys. Rev.* A6 (1975) 1880.
145. F.P. LARKINS, *J. Phys.* B4 (1971) 1.
146. I.A. ABROYAN, M.A. EREMEEV et N.N. PETROV, *Sov. Phys. Usp.* 10 (1967) 332.
147. H.J. KLEIN, *Z. Phys.* 188 (1965) 78.
148. SLATER, *Quantum Theory of Atomic Structure* (Mac Grow-Hill Book Comp., New-York), Tome I, p. 210.
149. W.A. COGHLAN et R.E. CLAUSING, *Atomic Data* 5 (1973) 317.
150. K. WITTMACK, P. BLANK et W. WACH, *Rad. Eff.* 39 (1978) 81.
151. J. KEMPF, *Appl. Phys.* 16 (1978) 43.
152. R.A. BARAGIOLA, dans "Springer Series in Chemical Physics", éd. par E. Taglauer et W. Heiland, 17 (1981) 38.
153. M.HANSEN et K. ANDERKO, dans "Constitution of Binary Alloys" (1958) ; R.P. ELLIOTT, 1er supplément (1965) ; F.A. SHUNK, 2ème supplément (1969) Mc Graw Hill Company, New York.
154. D. BROCHARD et G. SLODZIAN, *J. Physique* 32 (1971) 185.
155. J.-L. SERAN, Thèse, Université Paris-Sud (1979).
156. J. FERRANTE, *Acta Met.* 19 (1971) 743.
157. M. NEGRE, J. MISCHLER et N. BENAZETH, *Surface Science* 107 (1981) 562.
158. P.M. HALL et J.M. MORABITO, *Surface Science* 83 (1979) 391.
159. P. BEAUCHAMP, R. TAYLOR et V. VITEK, *J. Phys.* F 5 (1975) 2017.
160. G. MASING et G. TAMMANN, *Z. Anorg. Chem.* 67 (1910) 197.
161. O.H. HENRY et H.V. CORDIANO, *Trans. AIME* 111 (1934) 319.
162. J.H. JACKSON, P.D. FROST, A.C. LOONAM, L.W. EASTWOOD et C.H. LORIG, *Trans. AIME* 185 (1949) 149.
163. D.W. LEWINSON, *Act. Met.* 3 (1955) 294.

164. C.S. BARRETT, Act. Met. 4 (1956) 528.
165. A.T. STEWART, Phys. Rev. 133 (1964) A 1651.
166. G.D. WIGNALL, J.E. ENDERBY, C.E.W. HAHN et J.M. TITMAN, Phil. Mag. 12 (1965) 433.
167. T.M. HAYES, H. BROOKS et A. BIENENSTOCK, Phys. Rev. 175 (1968) 699.
168. R.J. WEISS et W.C. PHILLIPS, Phil. Mag. 20 (1969) 1239.
169. J.E. INGLESFIELD, J. Phys. F 2 (1972) 871.
170. L.D. FIRTH, N.H.A. NOWAIRA et W. SCOTT, J. Phys F 4 (1974) L 200.
171. J.B. VAN ZYTVELD, J. Phys. F 5 (1975) 506.
172. Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 56 (1975).
173. G. BLAISE, dans "Material Characterization Using Ion Beams", ed. par J.P. Thomas et A. Cachard, Londres (1976) 143.
174. H.H. MADDEN et J.E. HOUSTON, J. Vac. Sci. Tech. 14 (1977) 412.
175. M. BARAT, D. DHUICQ, R. FRANCOIS et V. SIDIS, J. Phys. B 6 (1973) 2072.
176. R.-L. INGLEBERT, résultats non publiés.

