Production d'agrégats mixtes par pulvérisation de cibles de silicium et de silice placées dans différents environnements gazeux

Christelle Guillermier

▶ **To cite this version:**

Christelle Guillermier. Production d'agrégats mixtes par pulvérisation de cibles de silicium et de silice placées dans différents environnements gazeux. Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2000. Français. NNT : . tel-00007701

HAL Id: tel-00007701

https://theses.hal.science/tel-00007701

Submitted on 9 Dec 2004

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

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

N° d'ordre 174-2000
LYCEN - T 2000-143

Thèse

présentée

devant l'Université Claude Bernard Lyon-1
pour l'obtention du
DIPLOME de DOCTORAT
Spécialité Physique des Particules
(arrêté du 30.3.1992)

par

Christelle GUILLERMIER

Production d'agrégats mixtes par pulvérisation de cibles de silicium et de silice placées dans différents environnements gazeux

Soutenue le 7 septembre 2000
devant la Commission d'Examen

Jury :	M.	M.	Carré	
	M.	A.	Chevarier	
	M.	M.	Farizon	
	Mme	B.	Farizon	Directrice de thèse
	M.	G.	Ourisson	
	M.	D.	Simon	Rapporteur
	Mme	D.	Talbi	
	M.	A.	Van Dorsselaer	Rapporteur

Institut de Physique Nucléaire de Lyon
43, Bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier monsieur Marcel Devienne, directeur du Laboratoire de Physique Moléculaire des Hautes Energies, de m'avoir accueillie dans son laboratoire pour réaliser ce travail de thèse. Je remercie également l'équipe d'alors qui d'une manière ou d'une autre m'a soutenue.

Je tiens à remercier Guy Ourisson, professeur à l'Université de Strasbourg, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse ainsi que pour les discussions que nous avons eues.

Je suis très reconnaissante envers Michel et Bernadette Farizon du groupe IPM de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon qui ont accepté de prendre la responsabilité de cette thèse. Le soutien qu'ils m'ont accordé durant ces trois années a largement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Sans les compétences et l'efficacité de messieurs Roger Genre et Jean Martin, ingénieurs du groupe IPM, l'appareil sur lequel j'ai travaillé n'aurait sans doute pas fonctionné dans "le délai imparti". Je les remercie très chaleureusement pour le soutien et l'aide très précieuse (malgré la distance) qu'ils m'ont apportés durant ces trois années.

A mon retour de Peymeinade, j'ai trouvé en la personne de Michel Gaillard, directeur du groupe IPM, un interlocuteur d'une gentillesse et d'une disponibilité sans bornes. Je tiens à lui adresser de très vifs remerciements pour le réconfort qu'il m'a apporté lors des périodes de doutes (ô combien nombreuses !) ainsi que pour sa contribution non négligeable à la correction du manuscrit.

Fastidieux est le travail des rapporteurs. Je tiens à exprimer toute ma gratitude envers messieurs Daniel Simon et Alain Van Dorsslaer qui ont accepté de rapporter sur mon travail auprès de l'Université de Lyon.

Je souhaite par ces quelques mots remercier madame Dahbia Talbi ainsi que messieurs

Michel Carré et Alain Chevarier pour leur participation active à mon jury de thèse.

Je remercie également toutes les personnes des différents services de l'Institut de Physique Nucléaire pour leur participation, et sans lesquelles, ce travail n'aurait pu être effectué dans de bonnes conditions.

Je voudrais aussi remercier mes amis docteurs et particulièrement ceux résidant au 4 ème étage de cet institut, à savoir Gaëlle, Clotilde et Karine qui m'ont supportée et soutenue durant 1 an ! Merci tout simplement à cette équipe de choc (c'est presque trois drôles de dames) qui en plus du stress de leurs propres thèses a su me consacrer du temps quand j'en avais besoin...

Je joins à ces remerciements Franck Gobet ("mon colocataire" de bureau et de PC) qui par son enthousiasme et nos quelques chamailleries a contribué à rendre agréable la période de rédaction du manuscrit.

Enfin, je tiens à remercier tendrement Wilfried, ma famille et la tribu des "Tamalou" pour les soins moraux qu'ils m'ont prodigués durant ces trois années.

Table des matières

Introduction 5

1 Cible solide sous impact d'ions ou d'atomes rapides et changement d'état 9

1.1 Introduction 9

1.2 Les phénomènes de pulvérisation 10

1.2.1 Les grandeurs de la pulvérisation 10

1.2.2 Mécanismes d'éjection d'atomes par impact de faisceaux rapides sur une cible solide (pulvérisation physique) 11

1.2.3 Mécanismes d'éjection d'agrégats par impact de faisceaux rapides sur une cible solide et production 12

1.2.3.a Distribution en taille des agrégats produits par impact de faisceaux rapides sur des cibles solides : mise en évidence d'une loi de puissance 12

1.2.3.b Les modèles 15

1.2.4 Pulvérisation chimique et production d'agrégats mixtes 18

1.3 Conclusion 20

2 Dispositif expérimental 21

2.1 Principe de la méthode 21

2.2 Production de faisceaux d'atomes ou de molécules rapides 22

2.2.1 La source d'ions 23

2.2.2 Production d'atomes ou molécules neutres rapides 26

2.3 Le spectromètre de masse 29

2.3.1 La configuration de Nier-Johnson 29

2.3.2 Secteur électrostatique 30

2.3.3 L'électroaimant 33

2.3.3.a Propriétés optiques du secteur magnétique 33

2.3.3.b Facteur de grandissement et résolution du spectromètre 34

2.3.4 Stabilité, réglage et pilotage du spectromètre 37

2.3.4.a Réglage du secteur électrostatique et stabilité des tensions . . . 37
2.3.4.b Asservissement et balayage automatique du champ magnétique . 37
2.4 Détection et acquisition . . . 39
2.4.1 Multiplicateur d'électrons et électronique associée . . . 39
2.4.2 Acquisition pilotée par ordinateur . . . 41
2.5 Dissociation induite par collision après sélection en masse . . . 43
2.5.1 Analyse des fragments : principe de la méthode . . . 43
2.5.2 Comparaison de spectres de dissociation d'agrégats produits dans des conditions expérimentales différentes . . . 45
2.5.3 Exemple d'identification : le cas de la masse 112 . . . 48
2.6 La cible solide . . . 49
2.6.1 Extraction des ions . . . 49
2.6.2 Pureté de la cible . . . 49
2.6.3 Environnements gazeux . . . 51
2.6.4 Température de la cible . . . 52

3 Production d'agrégats d'entités élémentaires de la cible 53
3.1 Production d'agrégats Si_n^+ par bombardement d'une cible de silicium . . . 53
3.1.1 Agrégats obtenus par impact d'atomes neutres d'argon rapides sur une cible de silicium à 100K . . . 53
3.1.2 La pureté de la cible et la composition isotopique . . . 56
3.1.3 Dissociation des agrégats de silicium induite par collision avec de l'argon . 58
3.1.4 Les taux de production des agrégats Si_n^+ : observation d'une loi de puissance 60
3.1.4.a Taux de production des agrégats Si_n^+ dans les expériences Ar → Si à température ambiante . . . 61
3.1.4.b Taux de production des agrégats de silicium Si_n^+ lors des expériences Ar → Si à 100K . . . 63
3.1.4.c Comparaison avec des expériences réalisées sur des cibles de silicium par d'autres groupes . . . 65
3.1.4.d Influence de l'environnement gazeux sur la production d'agrégats Si_n^+ . . . 66
3.1.4.e Influence de la nature du projectile sur le taux de production des agrégats Si_n^+ . . . 71
3.2 Production d'agrégats Si_n^+ par bombardement d'une cible de silice (SiO_2) . . . 77
3.2.1 Pulvérisation d'une cible de silice par un faisceau d'atomes d'argon . . . 77
3.2.2 Taux de production des agrégats purs de silicium . . . 77

3.2.2.a Taux de production des agrégats Si_n^+ produits dans les expériences $Ar \rightarrow SiO_2$ 77
3.2.2.b Taux de production des agrégats Si_n^+ obtenus par bombardement d'une cible de silice placée dans différents environnements gazeux 81
3.3 Production d'agrégats $(SiO_2)_n^+$ par pulvérisation d'une cible de silice (SiO_2) . . 82
3.3.1 Taux de production des agrégats $(SiO_2)_n^+$ dans les expériences $Ar \rightarrow SiO_2$ 82
3.3.1.a Influence de l'environnement gazeux sur la production d'agrégats $(SiO_2)_n^+$ 84
3.3.1.b Influence de la nature du jet moléculaire sur la production d'agrégats $(SiO_2)_n^+$ 85
3.4 Conclusion 86

4 Taux de production des agrégats mixtes $Si_nH_p^+$ 91
4.1 Formation d'agrégats $Si_nH_p^+$ par pulvérisation de cibles de silicium en environnement d'hydrogène ou d'eau par impact d'argon 91
4.2 Taux de production des agrégats $Si_nH_p^+$ 98
4.2.1 Extraction des taux de production des agrégats $^{28}Si_nH_p^+$ par rapport aux isotopes. 98
4.2.2 Evolution du taux de production des agrégats $^{28}Si_nH^+$, $^{28}Si_nH_2^+$, $^{28}Si_nH_3^+$ 101
4.3 Formation d'agrégats mixtes $Si_nD_p^+$ par pulvérisation d'une cible de silice (SiO_2) placée dans un environnement gazeux de molécules D_2 ou d'eau (D_2O). 104
4.4 Conclusion 105

5 Production d'agrégats mixtes de silicium, d'oxygène et d'hydrogène par impact d'atomes rapides d'argon sur une cible de silicium ou de silice dans un environnement de molécules O_2, H_2O, D_2O et D_2 107
5.1 Spectres de masse des agrégats mixtes produits à partir de cibles de silicium et de silice placées dans différents environnements gazeux 107
5.1.1 Agrégats mixtes produits par impact d'argon sur une cible de silicium (Si) dans un environnement de molécules O_2. Comparaison avec les expériences sur cible de silice (SiO_2) 108
5.1.2 Agrégats mixtes produits par impact d'atomes d'argon sur des cibles de silicium et de silice placées en environnement de molécules d'eau 112
5.1.3 Agrégats mixtes produits par impact d'atomes rapides d'argon sur des cibles de silice placées en environnement de molécules D_2 121
5.2 Les agrégats mixtes $Si_nO_m^+$ 125
5.2.1 Où les trouve t'on ? 125

5.2.2 Taux de production des agrégats $Si_nO_m^+$ formés lors de différentes situations expérimentales. 127
5.2.2.a Taux de production des agrégats Si_nO^+, $Si_nO_2^+$ et $Si_nO_3^+$ . . . 130
5.2.2.b Taux de production des agrégats $Si_nO_m^+$ 134
5.3 Les agrégats $Si_nO_mH_p^+$ et $Si_nO_mD_p^+$ 146
5.3.1 Où les trouve t'on ? 146
5.3.2 Taux de production des agrégats $Si_nO_mH_p^+$ 152
5.3.2.a Taux de production des agrégats $Si_nO_mH_p^+$ avec $1 \leq n \leq 5$ 152
5.3.2.b Taux de production des familles principales formées au cours des diverses situations expérimentales explorées. 157
5.4 Conclusion 159

6 Production d'agrégats mixtes de silicium, d'oxygène et d'azote par impact de jets moléculaires N_2 et N_2O sur des cibles de silicium et de silice 163
6.1 Production d'agrégats mixtes $Si_nN_m^+$ et $Si_nN_mO_p^+$ dans différentes situations expérimentales 163
6.2 Spectres de masse des agrégats produits par bombardement par un faisceau de molécules N_2 et N_2O d'une cible de silicium 164
6.2.1 Effet d'un jet moléculaire N_2 rapide sur la pulvérisation d'une cible de silicium 164
6.2.2 Effet d'un jet de molécules N_2 rapides sur la pulvérisation d'une cible de silicium placée dans un environnement de molécules O_2 169
6.2.3 Effet d'un jet moléculaire N_2O sur la pulvérisation d'une cible de silicium 175
6.3 Spectres de masse des agrégats produits par impacts de molécules N_2 et N_2O sur une cible de silice (SiO_2) 181
6.3.1 Effet d'un jet moléculaire rapide N_2 sur la pulvérisation d'une cible de silice (SiO_2) 181
6.3.2 Effet d'un jet de molécules N_2O rapides sur la pulvérisation d'une cible de silice (SiO_2) 186
6.4 Conclusion 189

Conclusion 191

Bibliographie 195

Introduction

Le bombardement de cibles solides par des faisceaux d'atomes ou de molécules rapides ayant une énergie de quelques keV conduit à l'éjection de matière. L'analyse des espèces éjectées, notamment par spectrométrie de masse, constitue une des méthodes de caractérisation de la surface des solides. Ce type d'analyse, connu sous le nom de SIMS [1, 2] (Secondary Ion Mass Spectrometry) ou MBSA [3] (Molecular Beam Surface Analysis rebaptisé Fast Atom Bombardement) suivant que la pulvérisation est effectuée à partir d'un faisceau ionique ou d'atomes et de molécules neutres, a été développé aux alentours des années 60. Le Laboratoire de Physique Moléculaire et des Hautes Energies a eu un rôle pionnier dans le développement des faisceaux de molécules rapides.

Au delà des nombreuses applications liées à l'analyse des surfaces par la méthode FAB, le Laboratoire de Physique Moléculaire et des Hautes Energies a développé un programme de recherche plus fondamental motivé par la découverte de molécules organiques dans les nuages interstellaires [4, 5, 6].

L'abondance des espèces moléculaires dans les espaces interstellaires constitue, à l'heure actuelle, une des questions principales de l'astrochimie. Il apparaît, par ailleurs, que la diversité des espèces observées ne peut être peut seulement être expliquée à partir de la chimie en phase gazeuse. D'autres hypothèses sont proposées. Il existe dans ces espaces interstellaires des petits grains solides composés en partie de carbone et de silicium sous forme de silicate. Ces grains, situés dans l'environnement gazeux interstellaire, peuvent adsorber les différents éléments présents dans leur environnement. Ils sont, par ailleurs, soumis à de violentes ondes de chocs lors d'explosions de supernovae par exemple. Ils peuvent ainsi constituer de véritables creusets pour la synthèse de molécules. C'est dans ce cadre qu'a été conçu le programme d'expériences réalisé au laboratoire.

Il existe néanmoins une grande diversité de milieux interstellaires qui, par les caractéristiques et la nature du rayonnement, de l'environnement gazeux et des constituants du grain lui -même, peuvent être très différents. Les situations sont donc très variées et, compte-tenu de l'état actuel des recherches, nous avons choisi des configurations expérimentales simples mettant en jeu un petit nombre d'éléments, afin d'étudier comment la nature chimique de ces éléments et la manière dont ils sont apportés dans le creuset va influer sur la synthèse des molécules.

Pour cela, nous considérons une situation modèle : une cible solide de silicium ou de silice (jouant le rôle du grain) bombardée par un jet d'atomes ou de molécules neutres rapides (jouant le rôle du rayonnement cosmique), la cible pouvant être placée dans un environnement gazeux contrôlé. Le choix du silicium est lié d'une part au fait que c'est l'un des éléments présents dans les grains interstellaires, d'autre part, compte tenu de l'importance industrielle de cet élément, à l'intérêt que peut présenter l'étude de son interaction avec l'hydrogène, l'oxygène, l'eau etc...

Les différentes espèces formées, agrégats de silicium purs ou agrégats mixtes, lors du bombardement de cibles de silicium et de silice par des atomes ou des molécules neutres sont identifiées par spectrométrie de masse. Les divers faisceaux utilisés peuvent être constitués d'atomes d'argon, de molécules N_2 ou N_2O. Les cibles de silicium et de silice ont été placées dans divers environnements gazeux constitués de molécules O_2, N_2, N_2O, H_2, D_2, H_2O et D_2O. Nous avons tout d'abord étudié l'influence de la nature du projectile et de l'environnement gazeux sur la production d'agrégats purs, c'est à dire constitués uniquement d'atomes de la cible. Nous avons ensuite étendu notre étude à celle d'agrégats plus complexes formés à partir d'atomes de la cible, du projectile, mais également de l'environnement gazeux. L'influence de la température de la cible sur la formation des agrégats a également été étudiée.

Avant de présenter les résultats, nous décrivons dans le premier chapitre les différents mécanismes pouvant conduire à l'éjection de matière lors de la pulvérisation de cibles solides. Puis, nous discuterons succinctement les différents modèles, depuis les modèles généraux qui considèrent le processus de pulvérisation comme un changement d'état, transition de l'état liquide à l'état gazeux, jusqu'aux modèles de dynamique moléculaire.

Le dispositif expérimental mis en oeuvre pour mener à bien cette étude est présenté dans le chapitre 2. Nous décrivons notamment la technique de production de faisceaux d'atomes ou de molécules neutres, la cible et son dispositif de mise en froid, le spectromètre de masse ayant servi à caractériser les agrégats produits au niveau de la cible. Une méthode complémentaire d'analyse par fragmentation induite par collision sur une cible gazeuse, permettant de caractériser la nature des agrégats produits, est également exposée.

Pour étudier l'influence de la nature chimique des éléments mis en jeu et la manière dont ils sont apportés dans l'environnement de la cible, nous avons considéré l'étude de la production de "familles" d'agrégats à partir de différentes situations expérimentales.

Nous présentons, dans le chapitre 3, la production d'agrégats formés d'entités élémentaires de la cible, agrégats Si_n^+ dans le cas d'une cible de silicium et agrégats $(SiO_2)_n^+$ dans le cas d'une cible de silice, et ceci pour l'ensemble des situations expérimentales citées précédemment.

Dans les chapitres 4 et 5, nous présentons la production d'agrégats mixtes pouvant être composés d'atomes de silicium, d'oxygène et d'hydrogène par impact de faisceaux d'atomes d'argon sur des cibles de silicium et de silice placées dans les divers environnements gazeux.

Dans le chapitre 4, nous étudions plus particulièrement l'influence de la nature du gaz environnant, molécules H_2 ou H_2O, sur la production d'agrégats mixtes $Si_nH_p^+$ constitués d'atomes de silicium et d'hydrogène.

Une étude similaire est menée au chapitre 5 sur les familles d'agrégats mixtes $Si_nO_m^+$ et $Si_nO_mH_p^+$. Pour la première de ces familles, l'oxygène est amené dans l'environnement de la cible de silicium sous forme de molécules O_2, H_2O, D_2O et N_2O. Des expériences similaires sont réalisées avec une cible de silice. Nous comparons dans la seconde partie de ce chapitre les taux de production des différentes familles d'agrégats du type $Si_nO_mH_p^+$ produites lors de l'impact de faisceaux d'atomes d'argon soit sur une cible de silicium soit sur une cible de silice, placées toutes deux dans un environnement gazeux de vapeur d'eau.

Dans le dernier chapitre, nous étudions la production d'agrégats mixtes pouvant être composés d'atomes de silicium, d'azote et d'oxygène par impact de faisceaux de molécules N_2 et N_2O sur des cibles de silicium et de silice placées dans le vide ou dans un environnement d'oxygène dans le cas du silicium. Nous comparons la production des différents agrégats du type $Si_nN_m^+$ et $Si_nN_mO_p^+$.

Chapitre 1

Cible solide sous impact d'ions ou d'atomes rapides et changement d'état

1.1 Introduction

Les surfaces des solides s'érodent lorsqu'elles sont bombardées par des particules rapides. Ce phénomène connu sous le nom de pulvérisation (sputtering en anglais) fut longtemps indésirable du fait de ses effets destructeurs sur les grilles et cathodes des tubes à décharge de gaz ou dans les sources d'ions. La pulvérisation est maintenant largement utilisée dans de nombreuses applications technologiques. Parmi ces nombreuses applications, on notera en particulier la déposition de films minces sur une grande variété de substrats utilisés par l'industrie microélectronique, ainsi que la caractérisation physique et chimique des surfaces que l'on réalise à partir de l'analyse des particules éjectées (SIMS [1], FAB [3]).

Les mécanismes conduisant à l'éjection de matière lors du bombardement d'une cible solide sous impact d'ions ou d'atomes rapides ont fait l'objet d'un grand nombre d'études. La matière éjectée est, dans les cas les plus simples, constituée d'atomes mais elle peut aussi contenir des agrégats formés à partir des constituants de la cible. Les mécanismes de formation de ces derniers sont à l'heure actuelle encore mal connus. Cependant, des travaux expérimentaux très récents [7, 8] portant sur l'étude de la distribution en taille des agrégats produits par impact de faisceaux d'ions sur des cibles homonucléaires ont mis en évidence une décroissance en loi de puissance de cette distribution lorsque la taille de l'agrégat augmente. Parallèlement, plusieurs modèles ont été développés pour expliquer la production d'agrégats dans de telles conditions.

Nous présentons brièvement dans ce chapitre les mécanismes conduisant à l'émission d'atomes et d'agrégats lors de l'impact de faisceaux rapides sur des cibles solides. Les expériences et modèles récents concernant l'étude de la distribution en taille des agrégats produits sous impacts de faisceaux sont également décrits.

1.2 Les phénomènes de pulvérisation

1.2.1 Les grandeurs de la pulvérisation

Le bombardement de la surface d'une cible solide par un faisceau de particules neutres ou chargées conduit à l'éjection de constituants de la cible sous forme d'atomes, d'ions et d'agrégats neutres ou chargés. Pour caractériser le phénomène donnant lieu à l'éjection d'espèces constituées d'atomes de la cible uniquement, on utilise le terme de sputtering ou pulvérisation physique. Notons que les espèces produites sont en majorité neutres. En effet seulement quelques pour-cent des espèces éjectées le sont sous forme d'ions. Cependant sous certaines conditions expérimentales, des réactions entre les atomes de la cible et les atomes ou les ions composant le faisceau mais également avec les molécules de l'environnement gazeux peuvent avoir lieu. Ce phénomène se traduit par l'éjection d'espèces composées soit d'atomes de la cible et du faisceau soit d'atomes de la cible et de l'environnement gazeux. On parle alors de pulvérisation chimique.

Le rendement de pulvérisation défini comme le nombre d'atomes, d'agrégats ou de molécules éjectés par particule incidente est l'une des grandeurs caractéristiques de la pulvérisation le plus étudié. Ses valeurs sont généralement comprises entre 1 et 5 mais des rendements bien supérieurs (jusqu'à 100) peuvent être observés. Il faut préciser que le rendement de pulvérisation dépend des différents paramètres expérimentaux : angle d'incidence du faisceau (par rapport à la normale à la cible), état cristallin et orientation cristalline du solide, énergie de liaison des atomes constituant le solide, énergie et masse de la particule incidente. Par contre, il ne dépend pas de l'intensité du faisceau incident.

Les expériences de pulvérisation sont réalisées avec des faisceaux incidents d'énergie comprise entre 50 eV et quelques MeV. Pour une énergie inférieure à 50 eV (seuil de pulvérisation), l'énergie transférée par la particule incidente aux atomes de la cible est trop faible pour générer les processus de collision en cascade et l'éjection d'atomes. Pour des énergies supérieures à 50 eV, le rendement de pulvérisation croît de façon monotone avec l'énergie du faisceau. Le maximum est atteint pour des valeurs de l'énergie comprises entre 5 et 500 keV. Au delà, le rendement décroît car les particules incidentes pénètrent plus profondément dans le solide et déposent, par conséquent, moins d'énergie à la surface.

Le rendement de pulvérisation a été très largement étudié dans le cas de cibles différentes et pour des faisceaux incidents de nature et d'énergie diverses. L'ensemble de ces données est rassemblé dans "Sputtering by particle bombardment" édité par H.E. Rosendaal et R. Behrisch [2]. D'autres grandeurs caractéristiques de la pulvérisation ont fait l'objet d'études, notamment la dispersion en énergie et la distribution en taille des particules éjectées. C'est cette dernière grandeur qui a été l'objet de notre étude.

1.2.2 Mécanismes d'éjection d'atomes par impact de faisceaux rapides sur une cible solide (pulvérisation physique)

Dans le cas d'une pulvérisation physique, l'éjection d'atomes hors de la cible provient à la fois d'une excitation électronique et d'une excitation impulsionnelle. Ce dernier processus connu sous le nom de "knockon sputtering" [2] est dominant. Il est associé à une collision élastique de la particule incidente avec un atome du voisinage de la surface. Lors de cette collision, la particule incidente transfère une partie de son énergie et de sa quantité de mouvement à un atome de la cible qui se met alors en mouvement. Ce dernier, devenu lui-même projectile, peut transférer une partie de son énergie à un autre atome de la cible lors de collisions binaires déclenchant par là-même des collisions en cascade. Les atomes ayant subi une collision sont alors éjectés hors de la cible à condition que leur énergie soit suffisante pour vaincre les liaisons de surface. Dans ce type de mécanisme, on estime que 60% des atomes éjectés proviennent de la première couche atomique [2].

L'évolution de la collision en cascade est influencée par la structure cristalline du solide mais dépend également de la masse et de l'énergie du projectile ainsi que de l'angle d'incidence du faisceau. On distingue ainsi trois régimes différents :

- Régime simple de "knockon" (Fig. 1.1 a)) : pour des faisceaux de faible énergie, les atomes touchés par le projectile reçoivent suffisamment d'énergie pour être éjectés mais pas assez pour engendrer des collisions en cascade.
- Régime de cascade linéaire (Figure 1.1 b)) : si les particules incidentes ont une énergie de l'ordre de la dizaine de keV, les atomes mis en mouvement lors de la collision avec le projectile disposent de suffisamment d'énergie pour générer de nouvelles cascades.
- Le régime "spike" (Fig. 1.1 c)) : pour des particules incidentes d'énergie au delà de la centaine de keV, la densité d'atomes en mouvement est tellement importante qu'il est alors possible de définir un volume dans lequel les atomes sont tous en mouvement.

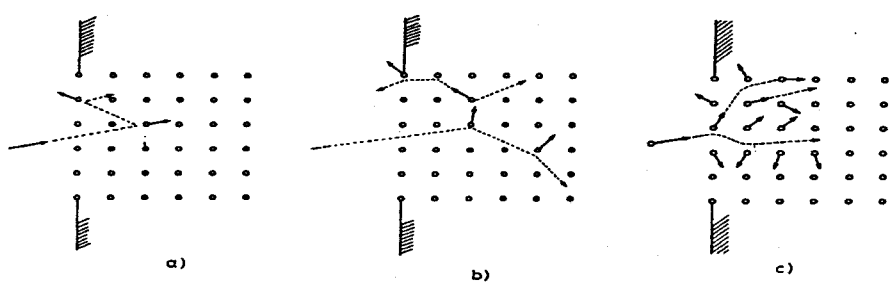

FIG. 1.1: *Régimes de pulvérisation par collisions élastiques : a) régime du simple "knockon", b) régime de cascade linéaire, c) régime "spike".*

1.2.3 Mécanismes d'éjection d'agrégats par impact de faisceaux rapides sur une cible solide et production

1.2.3.a Distribution en taille des agrégats produits par impact de faisceaux rapides sur des cibles solides : mise en évidence d'une loi de puissance

Les premiers gros agrégats produits par pulvérisation de cibles solides et pouvant contenir jusqu'à une centaine d'atomes ont pu être observés expérimentalement par I. Katakuse et al. [9] et T.M Barlak et al. [10]. La distribution en taille des agrégats (formés d'atomes de la cible) produits par impact de faisceaux rapides sur des cibles solides homonucléaires a été particulièrement étudiée au cours de ces cinq dernières années [7, 8, 11, 12, 13, 15, 16].

Le taux de production décroît rapidement avec l'augmentation de la taille n de l'agrégat. Cette décroissance peut être assimilée à une loi de puissance $n^{-\delta}$ où δ représente l'exposant de cette loi.

Nous avons regroupé dans le Tab. 1.1 les mesures réalisées par différents auteurs concernant la distribution en taille d'agrégats produits à partir de la pulvérisation de cibles homonucléaires par des faisceaux d'énergie de l'ordre de quelques keV. Dans la colonne "type d'expérience", l'annotation Xe^+(10 keV, 45°) $\rightarrow$ Si signifie que les expériences ont été réalisées par impact de faisceaux d'ions Xe^+ ayant une énergie de 10 keV avec une direction d'incidence du faisceau de 45°. La cible est ici du silicium. Nous précisons, lorsque cela a été mentionné, l'état cristallin des cibles utilisées. Nous donnons également pour chaque expérience le domaine de taille des agrégats observés (colonne "nature de l'agrégat"). Dans la dernière colonne, nous avons indiqué la valeur de δ obtenue et le domaine de taille sur lequel la loi de puissance a été observée.

Ces diverses mesures ont été réalisées aussi bien sur des agrégats chargés que sur des agrégats neutres produits lors de la pulvérisation. Ces derniers sont détectés et analysés en taille après photoionisation, celle-ci étant réalisée après éjection des agrégats.

A partir des données présentées dans le Tab. 1.1 nous pouvons faire un certain nombre de remarques :

- la décroissance en loi de puissance du taux de production quand la taille de l'agrégat augmente est observée quel que soit l'état de charge de l'agrégat étudié (neutre ou chargé), et quelle que soit la nature de la cible (métallique ou isolante).
- dans le cas des cibles de silicium et de carbone, la distribution en taille des agrégats produits lors de la pulvérisation peut être décrite par deux lois de puissance. Cette décroissance suivant deux lois de puissance n'est pas observée par exemple pour les agrégats d'argent. Remarquons que le silicium et le carbone appartiennent à la même colonne 14 du tableau périodique comme d'ailleurs le germanium (cependant dans les données disponibles pour

le germanium, la région de masse correspondant à la deuxième loi de puissance n'a pas été explorée). Il a été montré par des calculs théoriques que les agrégats de carbone, silicium et germanium de type covalent ne possédaient pas de structures géométriques compactes. Notamment, une transition de la structure de ces agrégats a été mise en évidence : les agrégats de silicium et germanium possèdent des structures de type "prolate" jusqu'à la taille 27 pour Si et jusqu'à la taille 40 pour Ge. Pour des tailles supérieures, ces agrégats se réarrangent en structures à géométrie beaucoup plus sphérique "oblate" [17].

- Les valeurs des exposants dépendent du type de matériau utilisé mais également de la nature de l'ion incident. La production d'agrégats contenant un nombre important d'atomes semble en effet favorisée (l'exposant de la loi de puissance est plus faible) lorsque le faisceau utilisé est constitué d'ions moléculaires plutôt que d'ions atomiques de masses et d'énergies équivalentes.

  La dépendance de la valeur de l'exposant δ avec la nature cristalline de la cible est également observée. Les résultats regroupés dans le Tab. 1.1 nous permettent en effet de constater que les valeurs des exposants, obtenus dans le cas d'agrégats C_n^- pour $1 \leq n \leq 8$, sont différentes suivant que ces agrégats sont produits à partir de la pulvérisation d'une cible de carbone amorphe ou d'une cible de graphite. Par ailleurs, il apparaît que la distribution en taille des agrégats C_n^- produits à partir de carbone amorphe, peut être décrite à partir d'une seule loi de puissance alors que deux lois sont nécessaires pour décrire cette distribution lorsque les agrégats C_n^- sont produits à partir de graphite.

  Iyer et al. [12] en a déduit que les agrégats sont éjectés tels quels hors de la cible et que la formation de ces agrégats à partir de la recombinaison d'atomes éjectés lors de la pulvérisation est très peu probable. Toujours selon ces auteurs, la différence des valeurs des exposants δ obtenues dans le cas de cibles de graphite et de cibles de carbone amorphes peuvent être expliquées par le fait que les énergies de liaisons des atomes du solide sont différentes pour chacun de ces matériaux. Les fortes énergies de liaison (cas du graphite) sont corrélées à des valeurs faibles du coefficient δ alors que, pour de plus faibles énergies de liaison (cas du carbone amorphe), la valeur de δ est supérieure à celle du cas précédent. Il faut cependant noter que les résultats concernant le carbone sont obtenus avec un faisceau de césium qui peut réagir avec ce matériau pour former des agrégats constitués d'atomes de la cible et du faisceau. Ceci pourrait avoir une influence sur la valeur de l'exposant (pulvérisation chimique).

  Un comportement différent est observé pour le germanium. On constate en effet dans ce cas que les valeurs des exposants obtenues dans le cas de cibles de germanium cristallines (<100> et <111>) et amorphes sont quasiment identiques.

Auteurs	*Type d'expérience*	*Nature de l'agrégat*	*Loi de puissance $n^{-\delta}$: valeur de l'exposant δ*
Wittmaack et al. [7]	Xe^+(10 keV, 45°)→ Si	Si_n^+ taille 2 à 8	taille 2 à 6 (δ=2,6), taille 6 à 8 (δ=7,8)
Yamamoto et al. [11]	SF_5^+(4 keV, 25°)→ Si(100)	Si_n^+ taille 1 à 8	taille 1 à 8 (δ=1,8)
	SF^+(4 keV, 25°)→ Si(100)	Si_n^+ taille 1 à 6	taille 1 à 6 (δ=2,8)
	F^+(4 keV, 25°)→ Si(100)	Si_n^+ taille 1 à 6	taille 1 à 6 (δ=3,4)
	Xe^+(4 keV, 25°)→ Si(100)	Si_n^+ taille 1 à 3	taille 1 à 3 (δ=6,8)
Iyer et al. [12]	Cs^-(7 keV, 45°)→ Graphite	C_n^- taille 1 à 18	taille 1 à 8(δ=3,3),taille 8 à 18 (δ=10,3)
	Cs^-(7 keV, 45°)→ Carbone amorphe	C_n^- taille 1 à 18	taille 1 à 18 (δ=5,3)
Heinrich et al. [13]	Ar^+(5 keV, 45°)→ Ge (<100>) cristalline)	Ge_n taille 1 à 6	taille 1 à 6 (δ=6,6)
	Ar^+(5 keV, 45°)→ Ge (<100> amorphe)	Ge_n taille 1 à 6	taille 1 à 6 (δ=6,3)
	Ar^+(5 keV, 45°)→ Ge (<111> cristalline)	Ge_n taille 1 à 6	taille 1 à 6 (δ=6,5)
	Ar^+(5 keV, 45°)→ Ge (<111> amorphe)	Ge_n taille 1 à 6	taille 1 à 6 (δ=6,4)
Colla et al. [15]	Ar^+(5 keV, 45°)→ Cu (polycristallin)	Cu_n taille 1 à 8	taille 1 à 8 (δ=6,7)
Wucher et al. [8]	Ar^+(5 keV, 45°)→ Ag (polycristallin)	Ag_n taille 1 à 18	taille 1 à 18(δ=5,3)
	Ar^+(5 keV, 45°)→ Al (polycristallin)	Al_n taille 1 à 11	taille 1 à 11(δ=7,7)
	Ar^+(5 keV, 45°)→ Nb (polycristallin)	Nb_n taille 1 à 10	taille 1 à 10(δ=8,1)
	Ar^+(5 keV, 45°)→ Ta polycristallin)	Ta_n taille 1 à 9	taille 1 à 9(δ=8,5)

TAB. 1.1: *Valeurs de l'exposant de la loi de puissance observée pour le taux de production d'agrégats (neutres ou chargés) produits par impact de faisceaux d'ions ou d'ions moléculaires sur des cibles solides de natures différentes.*

Ainsi, le comportement en loi de puissance de la distribution en taille des agrégats composés uniquement d'atomes de la cible (dans le cas de cibles homonucléaires) semble constituer un phénomène général observé dans de nombreuses expériences de pulvérisation.

Par ailleurs, Th.J. Colla et al. [15] et A. Wucher et al. [8] ont montré que la valeur de l'exposant δ peut être aussi corrélée au rendement total de pulvérisation : les valeurs des exposants δ augmentent en effet lorsque le rendement total de pulvérisation (défini plus haut) diminue comme on peut le constater sur la Fig.1.2 dans le cas d'exposants δ obtenus pour des agrégats neutres de métaux.

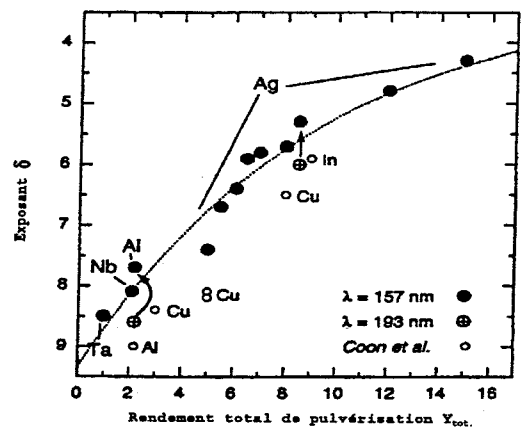

FIG. 1.2: *Exposant δ de la loi de puissance observée pour le taux de production d'agrégats neutres métalliques en fonction du rendement total de pulvérisation [8].*

1.2.3.b Les modèles

Le mécanisme de production d'agrégats par pulvérisation d'une cible solide demeure un phénomène encore mal compris. Il faut en effet prendre en compte la manière de déposer l'énergie dans la cible, le mécanisme d'éjection des agrégats, ainsi que la dynamique propre des agrégats formés qui une fois éjectés de la cible peuvent eux-mêmes évaporer des atomes. Cette dernière étape peut conduire à l'observation de singularités notamment l'observation de nombres magiques dans la distribution en taille. Ces singularités sont spécifiques de la nature de l'agrégat. Au delà de ces spécificités, la description de distributions par une loi de puissance fait apparaître un comportement universel qui a suscité l'utilisation de modèles généraux pour tenter d'expliquer la situation particulière de la production d'agrégats par pulvérisation. Il faut noter que la production d'agrégats de différentes tailles par pulvérisation peut être regardée comme un changement d'état entre un état "liquide" et un état "gazeux". L'observation d'agrégats de différentes tailles correspond, dans ce modèle, à des fluctuations de densité dans la phase gazeuse.

Deux modèles ont notamment été appliqués pour décrire cette production d'agrégats par pulvérisation. Il s'agit du modèle de percolation de Dunlap et al. [18] et du modèle de H. Urbassek [19] à caractère thermodynamique. Ces deux modèles prédisent une dépendance en loi de puissance du taux de production relatif des agrégats. Notons cependant que dans ces deux descriptions, la valeur de l'exposant δ est fixée aux environs de 2 par la physique sous-jacente à ces modèles. Or les valeurs des exposants δ obtenues expérimentalement varient bien au delà de cette valeur comme on peut d'ailleurs le constater dans le Tab. 1.1. Néanmoins, le modèle de H. Urbassek est en accord avec les résultats expérimentaux de Iyer et al. sur la variation de la valeur de δ avec l'énergie de liaison du solide, δ diminuant quand l'énergie de liaison augmente.

B.I Dunlap et al. ont décrit la distribution en taille des agrégats produits notamment lors de la pulvérisation d'une cible de CsI à partir d'un modèle de type percolation. Celui-ci impose comme contrainte que chaque liaison du réseau cristallin de la cible soit brisée avec une certaine probabilité β. Notons que ce modèle prédit un comportement critique; c'est la transition de phase de percolation. Il existe en effet une valeur β_c critique pour laquelle la distribution en taille des agrégats décroît suivant une loi de puissance. Cette décroissance est exponentielle dans le cas où $\beta \neq \beta_c$.

Le point de départ du modèle thermodynamique (H. Urbassek) consiste à supposer qu'un équilibre thermodynamique local est établi dans un petit volume du solide bombardé. En effet, quand un ion ou atome incident ayant une énergie de quelques keV rencontre une cible solide, il transmet une partie de son énergie et de sa quantité de mouvement via des collisions en cascade aux atomes de la cible. Une petite surface située autour du point d'impact est alors pulvérisée et des atomes et agrégats de petite taille sont alors éjectés environ une picoseconde après l'impact. La thermalisation du volume dans lequel ont eu lieu les collisions en cascade survient quelques picosecondes après. Selon H. Urbassek, la production d'agrégats de taille plus importante peut être expliquée d'un point de vue thermodynamique à partir de ce moment là. Lorsque ce volume se refroidit, l'état du système peut atteindre la région de coexistence des phases gazeuse et liquide du diagramme d'état. Les agrégats sont alors formés soit par nucléation soit par fragmentation du système, suivant que sa température est supérieure ou inférieure à une température critique T_c. Notons qu'au point critique, c'est à dire pour des températures et des pressions pour lesquelles les énergies de liaisons entre particules sont juste compensées par leurs énergies cinétiques, une large distribution en taille d'agrégats produits peut alors être observée. La distribution en taille des agrégats attendue est alors similaire à celle prédite par le modèle de la goutte liquide proposé par Fisher [20] : autour de la température critique la distribution en taille des agrégats suit une loi de puissance dont l'exposant est de 2,33. Cette température critique T_c correspond à la transition de phase du second ordre pour un système de taille infinie.

Une des limitations de cette description est la nécessité de passer par ce point critique pour observer la loi de puissance. Or, la relaxation de la zone de l'impact peut être envisagée par d'autres chemins. Il faut prendre en compte les travaux récents sur les changements d'état dans les systèmes de taille finie. En effet, l'existence d'un comportement critique (loi de puissance) même lors des changements d'état du premier ordre a été prédit pour ces systèmes [21]. La zone chauffée par l'impact étant limitée (environ 3×10^3 Å^2 sur une épaisseur de 10 Å) ces résultats sur les systèmes de taille finie sont tout à fait pertinents et permettent de mieux comprendre la grande variété de situations pour lesquelles sont observées ces distributions en loi de puissance.

I.S. Bitensky [22] met en oeuvre un autre type de description. Il traite de l'émission des agrégats comme des processus initiés par des ondes de choc. Le bombardement d'une cible solide conduit à la formation et à l'émergence d'ondes de chocs à la surface du solide suite à la formation de pics de haute densité d'énergie dus aux collisions en cascade. Dans le mouvement corrélé au front de l'onde de choc, un groupe d'atomes peut acquérir une énergie cinétique considérable sans que leurs liaisons soient pour autant brisées. La génération d'une onde de choc est obtenue pour une énergie cinétique critique des atomes du solide qui constitue le paramètre libre de cette théorie. Les taux de production des agrégats sont calculés à partir des équations de l'hydrodynamique. Cette théorie prédit une décroissance en loi de puissance du taux de production dont l'exposant peut prendre pour valeur $\frac{7}{3}$ et $\frac{5}{3}$.

La possibilité de réaliser des programmes de simulation de dynamique moléculaire [23] permet une autre approche pour décrire la pulvérisation. Dans ces simulations, le mécanisme de production des agrégats est réalisé en deux temps :

- La formation et la nature des agrégats qui peuvent être identifiés au dessus de la surface de l'échantillon immédiatement après l'impact (1ps après) sont déterminées par des calculs de dynamique moléculaire. Ces agrégats contiennent une certaine quantité d'énergie interne et sont par conséquent le plus souvent instables à l'échelle de temps nécessaire à la détection expérimentale.
- Sur un intervalle de temps de quelques centaines de picosecondes, l'étude de la fragmentation et de la décomposition unimoléculaire de ces agrégats métastables est réalisée grâce à un post-processeur de dynamique moléculaire. Les produits de fragmentation obtenus à l'issu de ce laps de temps peuvent être comparés aux données expérimentales.

Notons que la nature du projectile ainsi que la structure cristalline de la cible sont prises en compte dans la simulation. Ces calculs utilisent des potentiels à plusieurs corps décrivant les interactions entre les atomes de la cible. Les potentiels utilisés sont de type ZBL et EAM (Embedded atom method) et sont ajustés de façon à reproduire les propriétés du solide considéré. Néanmoins, ces types de potentiel ont tendance à surestimer l'énergie de dissociation des dimères

formés lors de la pulvérisation. Ceci n'est pas le cas du potentiel CEM (Corrected Effective Medium) qui prend en compte en plus des propriétés du solide, celles des dimères.

A notre connaissance, ces simulations n'ont pour le moment été appliquées qu'au cas de l'étude d'agrégats produits à partir de cibles métalliques, notamment d'argent [23], d'or [14] et de cuivre [15]. Dans ce dernier cas, les valeurs des exposants des lois de puissance semblent relativement bien reproduites. Les simulations de Th.J. Colla montrent en particulier que les trimères et agrégats plus lourds arrachés à la cible de cuivre sont métastables et relaxent par décomposition séquentielle en moins d'une nanoseconde après leur production. Cet auteur montre également que le temps de formation des agrégats de taille n augmente avec n, le temps de formation étant déterminé lorsque le dernier atome de l'agrégat n'est plus soumis à aucune interaction avec la cible. Selon Th.J. Colla, l'augmentation du temps de formation avec la taille n de l'agrégat peut être expliquée par la vitesse plus faible à laquelle se déplacent les gros agrégats.

L'ensemble de ces modèles laisse supposer que les agrégats sont éjectés "tels quels" lors de la pulvérisation. Les modèles de combinaison atomique ou de multiples collisions [24, 25] décrivent quant à eux la probabilité de formation d'agrégats comme le produit de probabilités d'émissions statistiques indépendantes des constituants atomiques de la cible. Pour ces modèles, si les temps et les vitesses d'émission sont corrélés de façon appropriée, l'énergie interne d'un ensemble constitué de n atomes pulvérisés doit rester inférieure à l'énergie de liaison de l'agrégat formé de n constituants. Ces modèles prédisent une décroissance exponentielle du taux de production des agrégats quand la taille de ces agrégats augmente plutôt qu'une décroissance en loi de puissance. Cependant ces modèles reproduisent correctement les taux de production des dimères et trimères formés à partir d'une cible métallique.

1.2.4 Pulvérisation chimique et production d'agrégats mixtes

Comme nous l'avons mentionné au début de ce chapitre, des agrégats mixtes peuvent être formés à partir de la pulvérisation d'une cible solide lors de différentes situations expérimentales. Dans ce paragraphe, nous nous limiterons aux études réalisées à partir de cibles de silicium ou de silice placées dans différents environnements gazeux et pulvérisées par des faisceaux d'atomes inertes ou de molécules.

La cible bombardée par un faisceau d'atomes de gaz rare peut être placée dans un environnement gazeux ; les molécules du gaz environnant peuvent être adsorbées à la surface de l'échantillon et des agrégats mixtes formés d'atomes de la cible et d'atomes du gaz environnant sont alors observés.

De nombreuses études expérimentales concernant la nature des agrégats mixtes produits lors de la pulvérisation de cibles de silicium en environnement gazeux de molécules d'oxygène

(O_2) notamment ont été réalisées [26, 27, 28, 29]. Ces travaux montrent en particulier l'influence de l'énergie des atomes ou des ions constituant le faisceau incident sur le taux de production des agrégats mixtes formés, ainsi que l'influence de la quantité d'oxygène introduite et par conséquent du taux d'oxydation de la cible de silicium sur le taux de production de ces agrégats. Les travaux de C.E Richter et al. [26] ont permis de mettre en évidence la production d'agrégats mixtes $Si_nO_m{}^+$ constitués, pour les plus gros observés, de 5 atomes de silicium et 9 atomes d'oxygène. De la même façon, WR. Creazy et al. [37] ont étudié la formation d'agrégats mixtes à partir de la pulvérisation de cibles de silicium par des faisceaux d'atomes de gaz rare, la cible étant placée dans divers environnements gazeux tels que D_2, H_2O, O_2, NH_3, NO, CH_4. Cette étude a permis en particulier de montrer que la formation d'agrégats mixtes est liée à la réactivité de la cible de silicium avec les différents gaz. Ainsi, WR. Creasy et al. ont montré qu'aucun agrégat mixte (constitué d'atomes de la cible et du gaz environnant) n'est formé lorsque la cible est placée dans certains de ces environnements gazeux. C'est le cas notamment des environnements gazeux de molécules D_2 et CH_4. En revanche, la production d'agrégats mixtes a été observée par Creasy lorsque la cible de silicium est placée dans des environnements de molécules H_2O, O_2, NO, CH_4, NH_3. Dans ce dernier cas, il s'avère que les agrégats mixtes produits lors de la pulvérisation sont différents de ceux formés par réactions d'agrégats $Si_n{}^+$ avec un gaz NH_3. Ceci met en évidence que la production d'agrégats mixtes par pulvérisation de cibles solides placées dans différents environnements gazeux est liée à la réactivité du gaz environnant avec la surface de la cible et se fait en particulier par adsorption des molécules du gaz sur la surface.

Il est à noter que l'adsorption des molécules sur la surface de la cible ne se fait pas de la même façon suivant la nature du gaz environnant considéré. Plusieurs études sur l'adsorption de molécules O_2 [30, 37] et H_2O [30, 32, 33, 34, 35] sur des surfaces de silicium montrent que cette adsorption s'effectue de façon dissociative. Ainsi, l'oxygène moléculaire partiellement dissocié à la surface du silicium tend à former un pont entre deux atomes de silicium de cette surface alors que l'eau est adsorbée dissociativement en un groupement OH et un atome H sur les liaisons pendantes de surface. Dans ce dernier cas, les agrégats mixtes formés peuvent être constitués d'atomes de silicium et d'oxygène ou d'atomes de silicium, oxygène et hydrogène [37]. Dans la plupart de ces études, les régions des masses explorées pour ces agrégats mixtes n'excèdent généralement pas 160 uma.

Il est également possible de produire des agrégats mixtes par impact sur une cible solide de faisceaux de molécules ou d'atomes et d'ions de nature différente de celle des gaz rares, les atomes, ions ou molécules constituant le faisceau pouvant être implantés sur quelques couches atomiques dans le solide. On peut trouver dans la littérature de nombreux travaux portant sur la production de petits agrégats mixtes à partir notamment de la pulvérisation de cibles diverses [1] dont le silicium [31, 26, 27] par des faisceaux d'ions $O_2{}^+$.

La pulvérisation de cibles de silice par des faisceaux d'atomes ou d'ions de gaz rare conduit également à la formation d'agrégats mixtes. Ils sont cependant différents de ceux obtenus à partir d'une cible de silicium placée dans un environnement gazeux de molécules O_2 comme ceci a pu être observé par Benninghoven et Richter [26, 27] notamment. Cet aspect sera détaillé dans le chapitre 5.

De même que dans le cas d'une cible homonucléaire, il reste très difficile de savoir si les agrégats ou les ions polyatomiques formés sont éjectés tels quels ou s'ils sont issus de processus de recombinaison des différentes espèces arrachées . A ce jour, il semblerait cependant qu'aucune mise en évidence expérimentale n'ait permis de trancher cette délicate question.
C'est dans ce cadre que se situe notre travail : sur un même dispositif, nous avons considéré un ensemble de situations expérimentales afin d'obtenir des informations sur la nature des processus.

1.3 Conclusion

Des atomes et des agrégats, ioniques ou neutres, sont produits lors de la pulvérisation d'une cible solide par un faisceau d'atomes ou de molécules dont l'énergie peut être comprise 50 eV et quelques centaines de keV.

La distribution en taille des agrégats produits à partir de la pulvérisation d'une cible homonucléaire présente une décroissance suivant une loi de puissance $n^{-\delta}$ avec la taille n de l'agrégat. Ce comportement a pu être observé pour des cibles de natures variées, et des faisceaux différents. Cette dépendance en loi de puissance fait apparaître un comportement universel qui pourrait être relié à un changement d'état dans un système de taille finie. Les modèles thermodynamique et de percolation prédisent un tel comportement. Par ailleurs, les simulations de dynamique moléculaire apparaissent comme des outils puissants pour prendre en compte toutes les spécificités des diverses expériences. Ces simulations mettent aussi en évidence des lois de puissance pour la distribution en taille des agrégats éjectés.

En tout état de cause, les exposants δ restent une manière empirique efficace pour caractériser les différentes situations expérimentales que nous avons explorées.

Chapitre 2

Dispositif expérimental

Les recherches menées au Laboratoire de Physique Moléculaire et des Hautes Energies sont liées à l'étude de la synthèse de molécules ou d'agrégats par bombardement de cibles solides par des faisceaux d'atomes ou de molécules rapides. Les molécules synthétisées sont analysées par spectrométrie de masse. Nous présentons dans ce chapitre le dispositif expérimental : la production de faisceaux de molécules ou d'atomes neutres rapides, le conditionnement de la cible solide, le spectromètre de masse et le système de détection.

2.1 Principe de la méthode

Lors de l'interaction d'un faisceau d'atomes ou de molécules rapides neutres ou chargés, avec une cible solide, l'énergie déposée provoque l'éjection d'atomes ou d'agrégats composés d'atomes de la surface de la cible. L'utilisation de faisceaux moléculaires et d'environnement gazeux différents autour de la cible permet de produire des molécules complexes chargées et neutres. Diverses situations expérimentales ont été explorées au laboratoire, afin de comprendre quelle pouvait être l'influence de l'apport des différents constituants sur la synthèse de molécules complexes. Nous nous sommes attachés plus particulièrement à l'étude des ions moléculaires positifs produits par bombardement de cibles de silicium et de silice par des jets rapides d'atomes et de molécules neutres rapides. Ceux-ci présentent l'intérêt de ne pas induire de phénomènes de charge lors de l'utilisation de cibles isolantes comme la silice, contrairement aux faisceaux d'ions rapides. Ces phénomènes de charge, mentionnés par plusieurs auteurs [36], perturbent en effet l'extraction des ions hors de la cible. Le dispositif expérimental permettant une telle étude est représenté sur la Fig. 2.1. Le faisceau de particules neutres est obtenu dans l'enceinte source par échange de charge d'un faisceau d'ions rapides avec un gaz. La polarisation de la cible à 10 kV permet d'extraire des ions atomiques et moléculaires positifs ainsi que des agrégats chargés positivement. L'analyse en masse des différentes espèces produites est ensuite effectuée par un spectromètre de masse double focalisant. Cette analyse peut être complétée par l'analyse des fragments résultant de la collision des ions moléculaires ou agrégats avec une cible gazeuse.

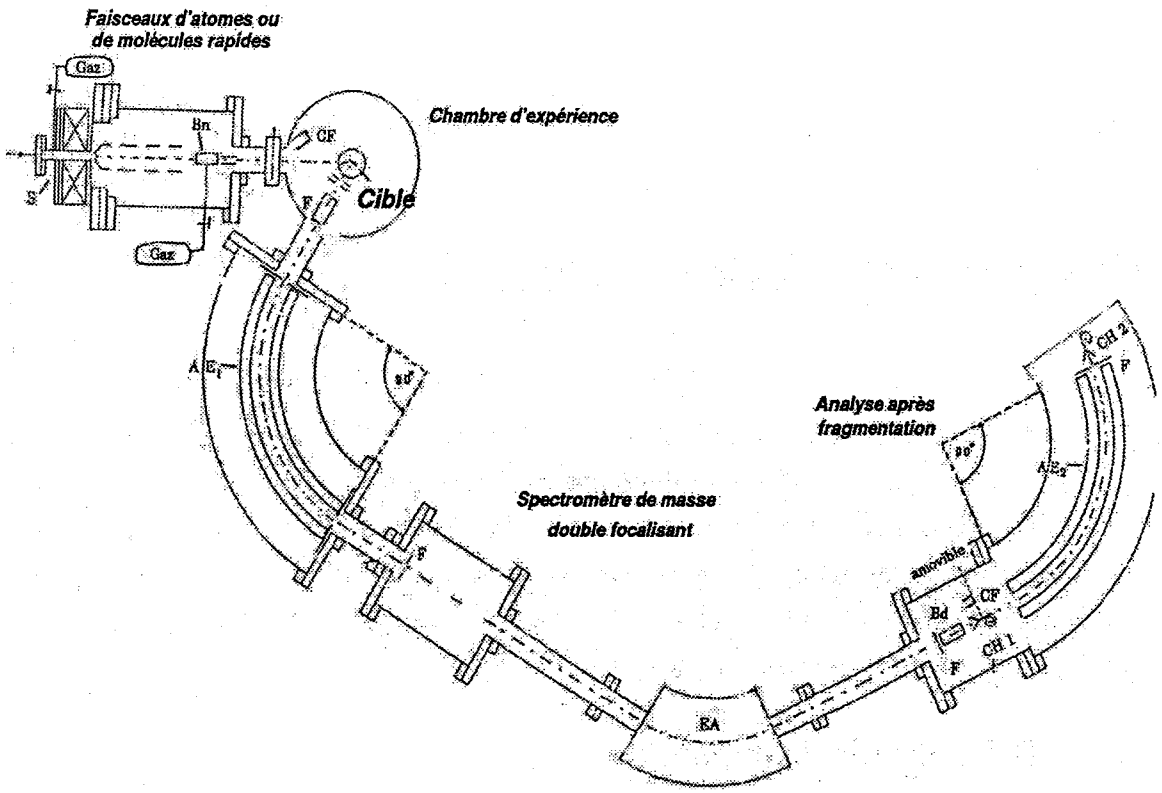

FIG. 2.1: *Schéma du dispositif expérimental.*

Le secteur électrostatique disposé après le spectromètre de masse est utilisé pour l'analyse en masse des fragments. Des plaques de mesures amovibles, disposées entre l'analyseur électrostatique et l'analyseur magnétique puis après celui ci, facilitent la mise au point des différents réglages. Enfin, des systèmes de détection amovibles de type multiplicateur d'électrons sont situés en sortie du spectromètre de masse et du deuxième analyseur électrostatique.
Ces différentes parties vont être successivement décrites dans les paragraphes suivants.

2.2 Production de faisceaux d'atomes ou de molécules rapides

La production de faisceaux d'atomes ou de molécules neutres est effectuée en trois étapes que nous allons décrire successivement : production d'ions à partir d'un gaz, accélération et focalisation des ions ainsi produits, neutralisation des ions rapides par échange de charge.

2.2.1 La source d'ions

La source que nous utilisons est représentée dans la Fig. 2.2. C'est une source à bombardement électronique dont le principe de fonctionnement est basé sur l'ionisation d'un gaz par des électrons accélérés sous quelques dizaines de volts.

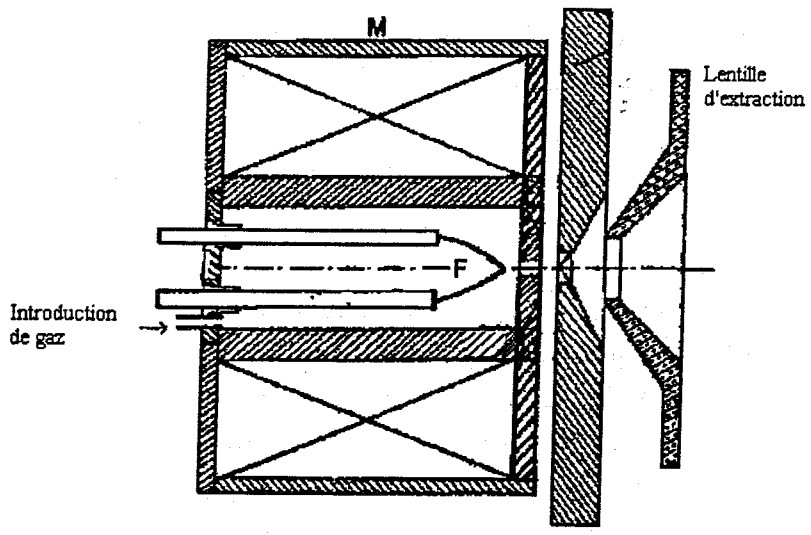

FIG. 2.2: *La source d'ions.*

La chambre d'ionisation de la source est constituée d'un compartiment cylindrique entouré d'une bobine. Un filament de tungstène de 1mm de diamètre placé sur un support isolant, est introduit à l'intérieur du compartiment. On notera dans la Fig. 2.2 la position du filament F. Il est habituellement positionné plus près de l'entrée de la chambre d'ionisation dans une source standard de ce type.

Le filament est porté à un potentiel V_0 inférieur de quelques dizaines de Volts au potentiel de la source. Le filament de tungstène, chauffé par le passage d'un courant d'une dizaine d'ampères, émet des électrons qui sont extraits du matériau puis accélérés par la différence de potentiel V_0. Un système de régulation en puissance de l'alimentation du filament assure la constance du courant électronique émis malgré l'usure du filament. L'érosion subie par le filament va dépendre très fortement de la nature du gaz utilisé. Ainsi, la production de jets moléculaires contenant de l'oxygène réduit considérablement la durée de vie du tungstène, et de tels faisceaux n'ont pas pu être produits de manière stable au laboratoire, à l'exception des faisceaux moléculaires de N_2O. Le gaz est introduit directement dans la chambre d'ionisation au moyen de tubes en inox préalablement purgés. Dans l'ensemble de la chambre, il règne un vide de 1×10^{-7} Torr lorsqu'aucun gaz n'est introduit. Le taux d'impureté dans les gaz utilisés est

d'environ 2 ppm en H_2O et de 2 ppm en O_2. Pour l'extraction des faisceaux, le compartiment cylindrique est porté à un potentiel V_{ext} de +12kV. L'extrémité du cylindre est séparée du système de focalisation des ions par une plaque percée d'un orifice de 2 mm de diamètre par lequel transitent les espèces ioniques. Une lentille reliée à la masse et située à la sortie de la chambre d'ionisation permet l'extraction et l'accélération des ions formés dans la source. Les ions monochargés extraits sont des ions positifs d'énergie 12 keV. La bobine entourant le cylindre source est parcourue par un courant d'environ 6 A et génère dans la chambre d'ionisation un champ magnétique axial de quelques centaines de Gauss. Le mouvement hélicoïdal qu'il impose aux électrons émis par le filament permet d'une part d'optimiser le rendement d'ionisation des atomes ou molécules du gaz, d'autre part, de réduire la divergence angulaire du faisceau d'ions produit.

La focalisation du faisceau d'ions est assurée par son passage au travers de 4 lentilles portées à des potentiels appropriés, placées à la suite de la lentille d'extraction suivant la disposition présentée sur Fig. 2.3. Le réglage de ces différents potentiels est effectué de manière à ce que la quantité d'ions mesurée sur la cible soit maximale. Les valeurs des potentiels sont typiquement de l'ordre de 0,85 V_{ext} pour les lentilles L1 et L3 et de 0,6 V_{ext} pour L4. La lentille L2 est polarisée à seulement quelques centaines de volts. Des plaques de centrage permettent de corriger la trajectoire du faisceau à la sortie des lentilles.

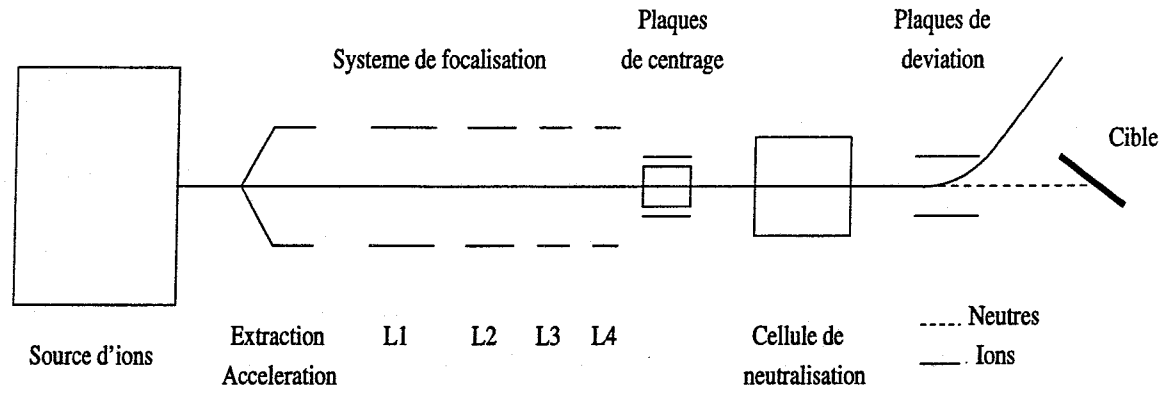

FIG. 2.3: *Système d'extraction, de focalisation et de neutralisation du faisceau.*

En l'absence de gaz d'échange de charge dans la cellule de neutralisation (Fig. 2.3), le faisceau peut être envoyé directement sur la cible. Celle-ci étant installée sur un support isolé, elle peut être utilisée pour évaluer l'intensité du faisceau d'ions primaires. L'intensité mesurée est en fait la somme du courant dû aux ions incidents et du courant d'électrons secondaires extraits du matériau lors de l'impact des ions sur la cible. Cette émission secondaire dépend très fortement de la nature de la cible, mais également de la nature et de l'énergie des ions incidents. Cette mesure ne peut donc être utilisée qu'à titre indicatif pour les réglages du faisceau et l'étalonnage

de la source. L'intensité du faisceau peut également être mesurée par déviation des ions dans une cage de Faraday placée dans l'enceinte contenant la cible.

La configuration actuelle de l'appareil ne permet pas de déterminer la composition du faisceau à la sortie de la source. Néanmoins, on peut obtenir une estimation de la composition du faisceau grâce aux valeurs des sections efficaces d'ionisation obtenues notamment sur l'argon par R. Freund et al. [38] ainsi que sur le diazote par H. Straub et al. [39]. Ces sections efficaces d'ionisation d'un gaz par des électrons d'énergie 70 eV sont présentées dans le Tab. 2.1.

Gaz	Ions	$\sigma(10^{-16} cm^2)$
Ar	Ar^+	2,6
	Ar^{2+}	0,13
N_2	N_2^+	1,88
	$N^+ + N_2^{2+}$	0,55
	N^{2+}	0,000181
N_2O	N_2O^+	1,87
	NO^+	0,81
	N_2^+	0,3
	N^+	0,25
	O^+	0,16

TAB. 2.1: *Section efficace d'ionisation des gaz Ar, N_2 et N_2O par des électrons d'énergie 70 eV.*

En régime linéaire, ces mesures montrent que 95% des ions produits par ionisation d'argon par des électrons d'énergie 70 eV sont des ions monochargés, les 5% restant sont des ions doublement chargés. Ces derniers ont une énergie deux fois plus grande que les ions monochargés. Le faisceau d'ions produit à partir d'un gaz de diazote comprend quant à lui environ 70% d'ions N_2^+ et 30% d'ions N^+, les doublement chargés (N_2^{2+}) ne constituant que 10% de la section efficace totale $\sigma(N^+ + N_2^{2+})$ [40]. Les sections efficaces d'ionisation du gaz N_2O par des électrons d'énergie 70 eV obtenues par I. Iga et al. [41] montrent que seulement 50% des ions produits le sont sous la forme N_2O^+.

L'intensité i du courant ionique attendue dans ce type de source dépend du courant électronique i_e, de la section efficace σ d'ionisation des atomes ou des molécules, de la longueur utile l du parcours des électrons ainsi que de la densité n d'atomes ou de molécules. Le courant i a pour expression :

$$i = n.\sigma.l.i_e$$

Dans notre dispositif, l est de 4 mm, et le courant électronique i_e émis de l'ordre de 300 mA. La dépendance du courant électronique en fonction de la quantité de gaz introduit est représentée sur la Fig. 2.4 pour des énergies d'électrons variant de 50 à 80 eV. Le cas considéré ici est celui de l'ionisation d'un gaz d'argon et le courant ionique est mesuré sur la cible.

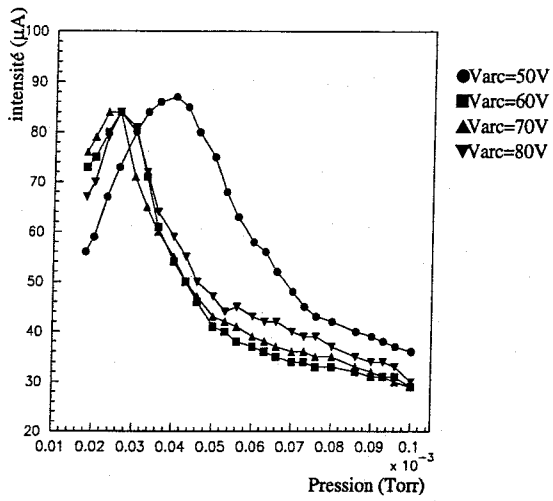

FIG. 2.4: *Intensité d'ions produits en fonction de la pression du gaz pour différentes tensions d'accélération des électrons.*

On constate que l'intensité maximale pouvant être atteinte est de l'ordre de 80 μA et ne dépend pas de l'énergie des électrons. Il faut noter que dans cette gamme d'énergie les sections efficaces d'ionisation prennent quasiment les mêmes valeurs [42]. La quantité d'ions mesurée passe par un maximum pour une pression de gaz dans la source de $2{,}6\times10^{-5}$ Torr pour des électrons dont l'énergie varie de 50 à 70 eV, et de 4×10^{-5} Torr pour ceux d'énergie égale à 80 eV. Au delà de ces valeurs, la décroissance du courant ionique est liée à l'augmentation du nombre de chocs entre atomes rendant ainsi plus probables les phénomènes d'échanges de charge. Les espèces neutres ainsi créées dans la source ne sont pas extraites et le nombre d'ions diminue jusqu'à atteindre un équilibre. Nous utiliserons ici des électrons d'énergie 70 eV car la quantité de gaz à introduire pour obtenir un courant maximal est légèrement plus faible que dans les autres cas. Dans de telles conditions, la densité de molécules introduites est de 8×10^{11} mol/cm^3. La section efficace d'ionisation de l'argon étant de l'ordre de 3×10^{-16} cm^2 on peut donc estimer l'intensité du faisceau d'ions donnée par la formule précédente à environ 30 μA. La différence entre les valeurs calculées et mesurées provient du fait que l'intensité mesurée sur la cible prend en compte, en plus du courant ionique, le courant des électrons éjectés lors de l'impact du jet ionique sur la cible. L'intensité mesurée est par conséquent la somme du courant ionique et du courant d'électrons secondaires.

2.2.2 Production d'atomes ou molécules neutres rapides

Le faisceau d'atomes ou de molécules neutres rapides est obtenu par échange de charge avec un gaz du faisceau d'ions rapides produit dans la source. Le faisceau d'ions traverse une cellule d'échange de charge constituée par un cylindre percé de deux orifices de 5 mm de diamètre.

Le gaz de neutralisation est amené de l'extérieur de l'enceinte vers la cellule d'échange de charge par un capillaire en quartz placé perpendiculairement au faisceau d'ions incidents.

Dans le volume correspondant à l'intersection du faisceau et de la cible gazeuse, se produit donc la réaction suivante :

$$\overrightarrow{A^+} + B \rightarrow \overrightarrow{A} + B^+$$

Les ions rapides qui n'ont pas été neutralisés sont déviés à leur sortie de la chambre à collision par un champ électrique.

Afin d'évaluer la composition des faisceaux de neutres produits nous avons utilisé les valeurs connues des sections efficaces de transfert de charge résonnant. Les valeurs des sections efficaces obtenues par Y. Kaneko et al. [43] dans le cas de l'échange de charge entre des ions Ar^+ et Ar^{2+} avec de l'argon ainsi que celles obtenues par H. Keyrandish et al. [44] dans le cas du transfert de charge entre des ions de type $N_2{}^+$ et N^+ avec de l'air (80% de N_2) sont présentées dans le Tab. 2.2.

Neutres	$\sigma(10^{-16} cm^2)$
$Ar^+ + Ar \rightarrow Ar + Ar^+$	16
$Ar^{2+} + Ar \rightarrow Ar + Ar^{2+}$	4,1
$N^+ + N_2 \rightarrow N + N_2{}^+$	4,9
$N_2{}^+ + N_2 \rightarrow N_2 + N_2{}^+$	10,5

TAB. 2.2: *Sections efficaces σ_{10} de neutralisation des ions Ar^+, Ar^{2+}, N^+, $N_2{}^+$, par échange de charge.*

Ces valeurs ont été obtenues pour des ions monochargés Ar^+ d'énergie 12 keV et des ions Ar^{2+} d'énergie 25 keV. Les sections efficaces concernant l'azote ont été obtenues pour des énergies de collision de 15 keV.

L'ensemble des valeurs de sections efficaces d'ionisation par bombardement électronique et de neutralisation par échange de charge avec un gaz, obtenues pour l'argon et pour l'azote, nous permet de faire quelques estimations sur la composition des faisceaux de particules neutres produits.

Dans le cas de l'argon, les sections efficaces d'ionisation et de neutralisation nous permettent de déduire qu'à la sortie de la cellule d'échange de charge, le faisceau d'atomes neutres est constitué de 98% d'atomes d'argon d'énergie 12 keV et de 2% seulement d'atomes d'argon d'énergie 24 keV. Ces derniers sont produits par neutralisation par échange de charge d'ions Ar^{2+}. Nous avons en effet montré au paragraphe précédent que la quantité d'ions argon doublement chargés obtenus par ionisation électronique d'un gaz d'argon est de seulement 5% et que le rapport des sections efficaces de neutralisation des processus $Ar^+ + Ar \rightarrow Ar + Ar^+$ et $Ar^{2+} + Ar \rightarrow Ar + Ar^{2+}$

était d'environ 4.

En ce qui concerne le faisceau d'azote, la section efficace d'échange de charge de l'ion N^+ avec l'air reste inférieure d'un facteur 2 à celle de $N_2{}^+$ avec de l'air. Cependant, à notre connaissance, les canaux de neutralisation conduisant à la dissociation de N_2 n'ont jamais été mesurés. Il est donc difficile dans ce cas comme dans celui de N_2O de déterminer la composition du faisceau de particules neutres produites à partir d'un gaz de molécules N_2 et N_2O.

Le rendement de production d'espèces neutres dépend également de la quantité de gaz introduit dans la chambre de collision. Nous présentons dans la Fig. 2.5 l'évolution de l'intensité d'un faisceau (en échelle logarithmique) d'atomes d'argon produits par échange de charge d'un faisceau d'ions Ar^+ d'énergie 12 keV avec un gaz d'argon en fonction de la pression dans la cellule d'échange de charge. L'intensité du faisceau d'atomes est mesurée sur une cible d'aluminium. L'intensité mesurée est celle des électrons secondaires émis par la cible lors de son interaction avec le faisceau de particules neutres.

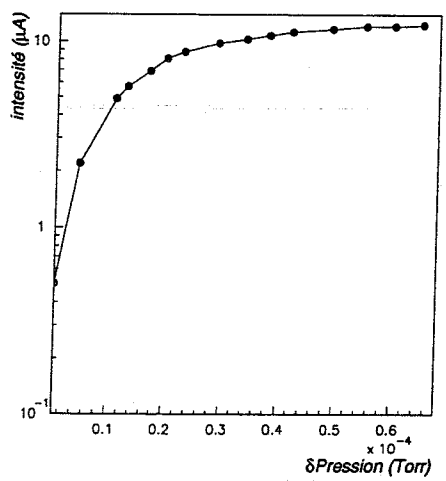

FIG. 2.5: *Production d'atomes d'argon neutres par échange de charge.*

La production d'atomes neutres d'argon augmente très rapidement quand la quantité de gaz d'échange de charge augmente. Nous constatons par ailleurs que la quantité d'atomes neutres produits n'évolue plus au delà d'une certaine densité de gaz neutralisant, de l'ordre de 2×10^{12} mol/cm^3 environ, dans la cellule d'échange de charge. C'est dans ces conditions expérimentales de pression ($0{,}8\times10^{-4}$ Torr) qu'a été produit l'ensemble des faisceaux d'atomes neutres d'argon utilisés.

2.3 Le spectromètre de masse

Un certain nombre d'espèces neutres ou chargées sont produites lors de l'impact d'un jet d'atomes ou de molécules neutres avec une cible solide. L'objet de ce travail a consisté à étudier plus particulièrement les ions moléculaires chargés positivement produits lors de telles interactions et pour des situations expérimentales variées. L'extraction des ions positifs est obtenue en portant la cible à un potentiel V_0 de 10 kV. Le dispositif mis en place pour caractériser ces ions moléculaires est un spectromètre de masse. Ce dispositif consiste en l'association d'un secteur à champ électrostatique et d'un secteur magnétique, suivant la configuration de Nier-Johnson.

2.3.1 La configuration de Nier-Johnson

Ce spectromètre de masse associant un secteur électrostatique et un secteur magnétique suivant la configuration de Nier-Johnson, permet de réaliser la double focalisation [45, 46] :

- la focalisation en direction, nécessaire pour réduire la divergence angulaire du faisceau ionique issu de la cible,
- la focalisation en vitesse, imposée par la dispersion énergétique des ions.

Le schéma de ce type de spectromètre est présenté dans la Fig. 2.6.

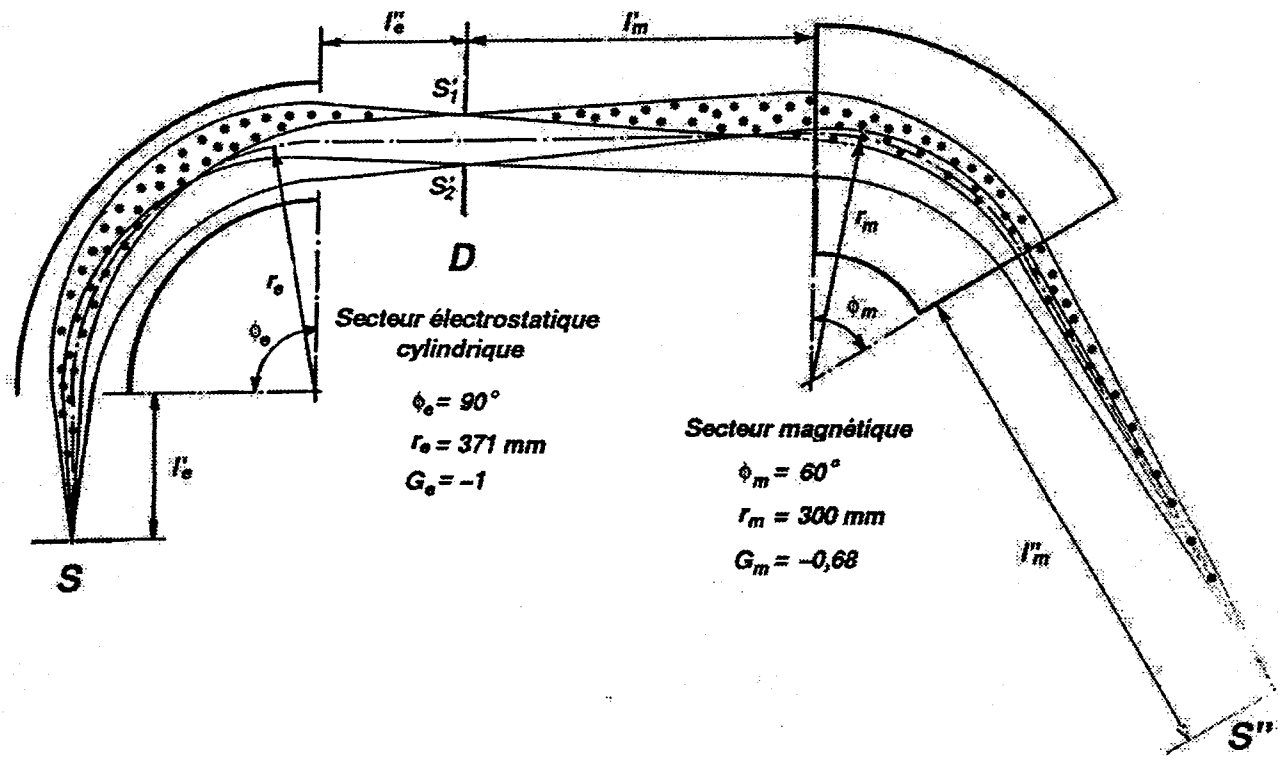

FIG. 2.6: *Spectromètre de masse dans la configuration de Nier-Johnson.*

Le principe de fonctionnement d'un tel appareil peut être décrit à partir des lois de l'optique ionique. On définit pour le spectromètre de masse un point objet et un point image. Les caractéristiques du point image vont dépendre des spécificités propres du point objet ainsi que du système optique (le spectromètre) permettant de réaliser l'image. Le point source du spectromètre est défini par une fente de largeur 1mm et de hauteur 1cm, positionnée à une distance l'$_e$ de l'entrée du secteur électrostatique. Les espèces moléculaires d'énergie 10 keV présentes dans le faisceau ont des masses différentes et une dispersion en énergie de l'ordre de quelques eV. Le spectromètre va donner du point source (multimasse, non monoénergétique), autant d'images dans le plan S" qu'il y a de masses dans le faisceau d'ions.

Les propriétés de focalisation et de dispersion des secteurs électrostatique et magnétique, qui sont analogues à celles des lentilles et du prisme en optique classique, sont utilisées pour la conception d'un spectromètre de masse de haute résolution comme nous allons le montrer dans les paragraphes suivants.

2.3.2 Secteur électrostatique

Le secteur électrostatique utilisé dans le dispositif est caractérisé par son rayon moyen r_e de 371mm, et un angle ϕ_e de 87,5° délimité par les faces d'entrée et de sortie du secteur ; la distance d séparant les deux électrodes est de 30 mm.

Entre l'électrode extérieure positive et l'électrode intérieure négative règne un champ électrostatique E radial dirigé vers le centre de courbure et d'intensité E telle que :

$$E = \frac{V_{el}}{d}$$

Un ion de masse m de charge q et de vitesse v_0 (d'énergie cinétique E_c), pénétrant perpendiculairement à la face d'entrée du secteur électrostatique, décrira une trajectoire circulaire de rayon r_e si la force centrifuge qu'il subit est équilibrée par la force générée par le champ électrique. Le rayon de cette trajectoire est donné par :

$$r_e = \frac{2E_c}{qV_{el}} \times d$$

La valeur de V_{el} est fixée de telle manière que les ions d'énergie cinétique $E_c = qV_0$ suivent la trajectoire de rayon moyen caractérisée par un potentiel nul. Les ions d'énergie supérieure à E_c seront moins déviés alors que ceux d'énergie inférieure le seront plus. A leur sortie, perpendiculairement à la plaque de champ de fuite du secteur électrostatique, les ions suivent une trajectoire rectiligne. Par conséquent, le secteur électrostatique disperse en énergie un faisceau incident non monoénergétique. Cette propriété est analogue, mais à un degrés moindre, à celle du prisme de l'optique qui disperse un pinceau de lumière en fonction de la longueur d'onde.

L'analyseur électrostatique possède également des propriétés de focalisation directionnelle pour un faisceau parallèle de largeur S composé d'ions monoénergétiques tout comme le fait

une lentille pour un pinceau lumineux. Les rayons ioniques composant un tel faisceau convergent au point focal F du secteur situé sur la trajectoire de rayon moyen. Une étude des trajectoires des ions dans un secteur électrostatique de rayon r_e et d'angle ϕ_e réalisée par Herzog, a montré que le secteur électrostatique se comportait comme un secteur magnétique de rayon $\frac{r_e}{\sqrt{2}}$ et d'angle $\sqrt{2}\phi_e$ pour des ions de même énergie. Nous utilisons cette équivalence dans le schéma de la Fig. 2.7 afin de présenter certaines grandeurs intrinsèques du secteur électrostatique employé.

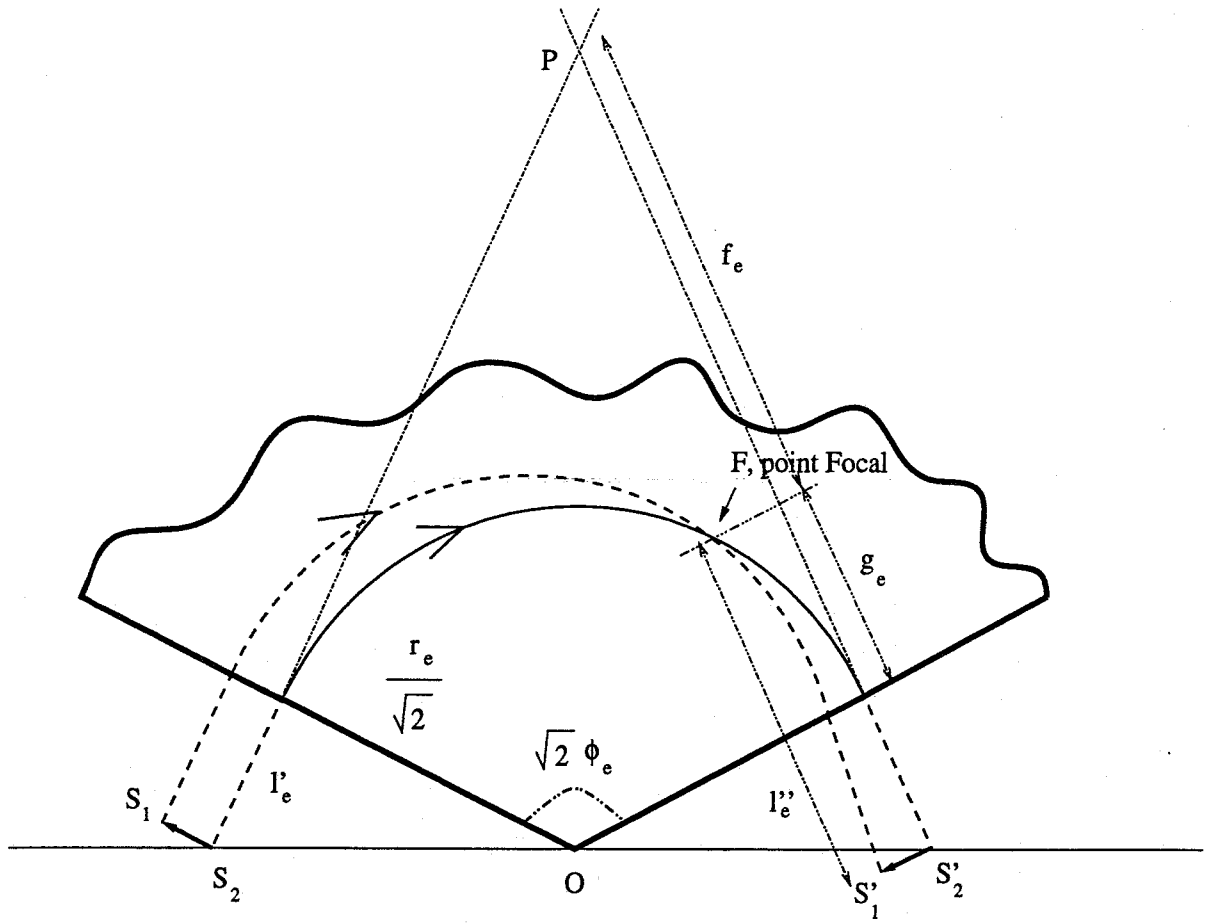

FIG. 2.7: *Construction du point image par le secteur électrostatique.*

Comme en optique classique, nous traçons deux rayons parallèles issus de chacune des extrémités d'une fente de largeur ΔS définie par les points S_1 et S_2 et placée une distance l'_e perpendiculairement à la face d'entrée du secteur. Les deux rayons convergent au foyer image F situé à la distance g_e de la sortie du secteur. La distance séparant le point principal P, défini comme le point de rencontre des trajectoires rectilignes prolongées, du point focal F correspond à la distance focale f_e du secteur. L'image $S'_1S'_2$ de la fente S_1S_2 est située dans le plan image à une distance l''_e de la sortie de l'électrostatique et telle que S_2, S'_2, et O, centre du secteur électrostatique, soient alignés.

L'expression des distances f_e et g_e est donnée, en fonction de l'angle ϕ_e et du rayon r_e du secteur, par :

$$g_e = \frac{r_e}{\sqrt{2}} \times cotg\sqrt{2}\phi_e \qquad f_e = \frac{r_e}{\sqrt{2}sin\sqrt{2}\phi_e}$$

Ces distances prennent les valeurs algébriques g_e= -199,69 mm et f_e= 329,69 mm. Elles représentent des grandeurs intrinsèques du secteur électrostatique que nous avons utilisé. Les positions relatives de l'objet et de l'image satisfont la relation des lentilles :

$$(l'_e - g_e)(l''_e - g_e) = f^2$$

Plus particulièrement dans notre dispositif, l'objet et l'image sont disposés de façon symétrique avec l''_e=l'_e= 130 mm.

On définit également l'expression du facteur de grandissement du secteur électrostatique G_e comme le rapport de la taille de l'image sur celle de l'objet. L'expression de G_e est donnée en fonction de l'_e, l''_e, f_e, g_e par :

$$G_e = -\frac{l''_e - g_e}{f_e} = -\frac{f_e}{l'_e - g_e}$$

Dans notre dispositif, G_e= -1. Par conséquent, l'image possède la même taille que l'objet et elle est renversée par rapport à celui ci.

Le cas idéal du faisceau monoénergétique nous a permis d'introduire les propriétés de focalisation d'un secteur électrostatique ainsi que certaines grandeurs caractéristiques de notre analyseur. Considérons maintenant le cas plus réaliste de notre faisceau non monoénergétique de faible ouverture angulaire, défini par une fente de largeur 1mm. L'analyseur électrostatique va donner de la fente source, autant d'images de largeur 1mm qu'il y a d'énergies différentes dans le faisceau. Ces images sont situées dans le plan image, parallèlement à la face de sortie du secteur et à la distance l''_e de celui ci comme définie précédemment. Un diaphragme D peut être placé dans le plan des images afin de limiter une bande d'énergie étroite (Fig. 2.6). La distance mesurée perpendiculairement au rayon moyen et séparant les images d'énergie E_c et $E_c + \delta E_c$ est exprimée à partir de V_0 et δV par :

$$D(\frac{\delta V}{V_0}) = \frac{1}{2}\frac{\delta V}{V_0} \times [r_e(1 - cos(\sqrt{2}\phi_e)) + \sqrt{2} \times l''_e sin(\sqrt{2}\phi_e)]$$

Nous n'avons pas mesuré la dispersion en énergie des ions produits, dans le cadre de cette étude. Néanmoins de nombreux travaux s'accordent à montrer que cette dispersion est de l'ordre de la dizaine d'eV.

Les différentes images constituées chacune d'ions monoénergétiques mais multi-masses, vont servir d'objets pour le secteur magnétique (ϕ_m, r_m) dont la face d'entrée est perpendiculaire au rayon moyen.

2.3.3 L'électroaimant

2.3.3.a Propriétés optiques du secteur magnétique

Le secteur magnétique utilisé ici est caractérisé par un rayon moyen de courbure r_m= 300 mm et par un angle de déviation ϕ_m= 60°. Il se comporte vis à vis de la grandeur quantité de mouvement comme le secteur électrostatique se comporte vis à vis de l'énergie. En effet, un secteur magnétique possède des propriétés de focalisation directionnelle pour des ions de même quantité de mouvement, ainsi que la propriété de disperser en masse mais également en énergie. Une utilisation astucieuse de cette dernière permet la focalisation en vitesse comme nous le verrons un peu plus loin.

Rappelons tout d'abord qu'une particule de masse m, de charge q, et de vitesse v_0, soumise à un champ magnétique d'induction B perpendiculaire à sa direction initiale, décrit une trajectoire circulaire dont le rayon r est donné par l'expression :

$$r_m = \frac{m.v_o}{q.B}$$

Exprimé en fonction du potentiel d'extraction V_0 des ions secondaires, il s'écrit :

$$r_m = \frac{\sqrt{2V_0}}{B}.\sqrt{\frac{m}{q}}$$

Compte tenu de la valeur de V_0 et de la valeur du champ magnétique pouvant être atteinte (22000 Gauss), un tel électroaimant permet d'accéder à des masses de 2086 uma. Les ions de masse plus petite que m décrivent une trajectoire de plus petit rayon alors que ceux de masse plus grande vont subir une déviation plus faible. En pratique, on fait défiler les différentes masses suivant la direction de rayon moyen par un balayage de l'induction magnétique .

Le secteur magnétique focalise un faisceau parallèle constitué d'ions de même quantité de mouvement issus d'une fente objet située sur la trajectoire de rayon moyen. Dans ce cas, les rayons ioniques convergent au point focal F du secteur magnétique et l'on exprime les distances f_m ainsi que g_m (analogues aux distances f_e et g_e) par :

$$g_m = r_m \times cotg\phi_m \qquad f_m = \frac{r_m}{sin\phi_m}$$

Compte tenu des caractéristiques de notre secteur, ces deux grandeurs ont pour valeur g_m= 173,2 mm et f_m= 346,4 mm.

Le point objet du secteur magnétique est constitué de l'ensemble des images données par le secteur électrostatique comme définies précédemment. l'_m et l''_m caractérisent les distances du point objet et image aux faces d'entrée et de sortie du secteur magnétique. Ces distances sont liées par la relation des lentilles. L'objet et l'image, sont dans notre dispositif, disposés de façon asymétrique et nous allons montrer qu'il est possible d'obtenir la focalisation en énergie en choisissant la distance l'_m de façon appropriée.

La distance D séparant les images correspondant aux potentiels d'accélération V_0 et $V_0+\delta$V caractérise cette dispersion et s'exprime par

$$D(\frac{\delta V}{V_0}) = \frac{1}{2}\frac{\delta V}{V_0} \times [r_m(1 - cos\phi_m) + l''_m sin\phi_m]$$

Lorsque l'on considère la dispersion en masse, on trouve une expression analogue en remplaçant $\frac{\delta V}{V_0}$ par $\frac{\delta M}{M}$. La dispersion en énergie induite par un secteur magnétique a pour conséquence de dégrader la résolution du spectromètre de masse. Cependant, le secteur magnétique possède également la propriété inverse : des points objets constitués d'ions de même masse, d'énergies différentes, et dispersés suivant la relation précédente dans le plan objet du secteur magnétique, sont focalisés au même point dans le plan image. L'utilisation de cette propriété suggérée par Aston permet d'obtenir un spectromètre de masse de haute résolution par association des secteurs électrostatique et magnétique. Le secteur électrostatique est positionné de telle façon que sa dispersion en énergie compense exactement celle de la dispersion en moment cinétique du secteur magnétique.

2.3.3.b Facteur de grandissement et résolution du spectromètre

Les conditions de double focalisation ont été appliquées au cas du spectromètre construit au laboratoire. Pour obtenir la focalisation en énergie, il est nécessaire que la dispersion en énergie D'_m du secteur magnétique calculée dans l'espace objet soit égale à la dispersion en énergie du secteur électrostatique D''_e dans l'espace image. Cette condition se traduit par la relation suivante :

$$D'_m(\frac{\delta V}{V_0}) = D''_e(\frac{\delta V}{V_0})$$

Cette condition impose la valeur de la distance l'_m du plan image du secteur électrostatique à l'entrée du secteur magnétique. Nous déduisons de cette égalité que la focalisation des énergies est réalisée pour l'_m= 683 mm dans notre dispositif. La position du plan image du secteur magnétique, caractérisée par sa distance l''_m à la sortie de celui ci, est calculée par la formule des lentilles. Le grandissement du secteur magnétique est donné par la relation utilisée pour le secteur électrostatique et a pour valeur G_m= -0,68.

Le facteur de grandissement G de notre spectromètre est défini comme le produit du grandissement du secteur électrostatique par le grandissement du secteur magnétique. Dans notre cas, $G = 0,68$.

Par conséquent le spectromètre donnera d'une fente de largeur 1mm constituée d'ions d'énergies et de masses différentes, autant d'images de largeur 0,68mm qu'il y a de masses dans le faisceau issu du point source. Chacune de ces images est constituée d'ions de mêmes masses mais de vitesses différentes.

Le pouvoir de résolution de ce type de spectromètre est défini comme le rapport $\frac{M}{\delta M}$, δM représentant la largeur exprimée en unité de masse atomique du pic de masse M. Cette

résolution dépend de la largeur S de la fente d'entrée du spectromètre, de la largeur C de la fente limitant l'entrée du collecteur au point image et du facteur de grandissement du spectromètre. Elle s'exprime par :

$$\frac{M}{\delta M} = \frac{1}{2}.\frac{r_m(1+|G|)}{G.S+C}$$

Le rapport $\frac{M}{\delta M}$ étant constant, la largeur du pic de masse M augmente avec la masse. La largeur des fentes utilisées est relativement importante et telle que S=C= 1 mm. Ceci permet une bonne luminosité. Dans ces conditions, le calcul indique une valeur de $\frac{M}{\delta M}$ de 150. De nombreux réglages effectués sur l'appareil nous ont permis d'obtenir une résolution expérimentale de 400 uma.

Nous présentons dans la Fig. 2.8 un exemple des spectres de masses obtenus avec ce spectromètre. Ces spectres linéarisés en masse représentent l'ensemble des ions moléculaires, de masses comprises entre 0 et 280 uma (spectre a)) et de masses comprises entre 230 et 424 uma (spectre b)), obtenus par impact d'un faisceau d'argon sur une cible de silice. Nous constatons que la largeur des pics augmente avec la masse et qu'ils sont bien résolus jusqu'aux masses 420-421. Cette résolution est suffisante dans le cadre de notre étude portant sur la formation d'agrégats mixtes de petites tailles. De plus, l'intensité des pics décroît rapidement avec l'augmentation de la masse comme on peut l'observer sur le spectre b) de la Fig. 2.8.

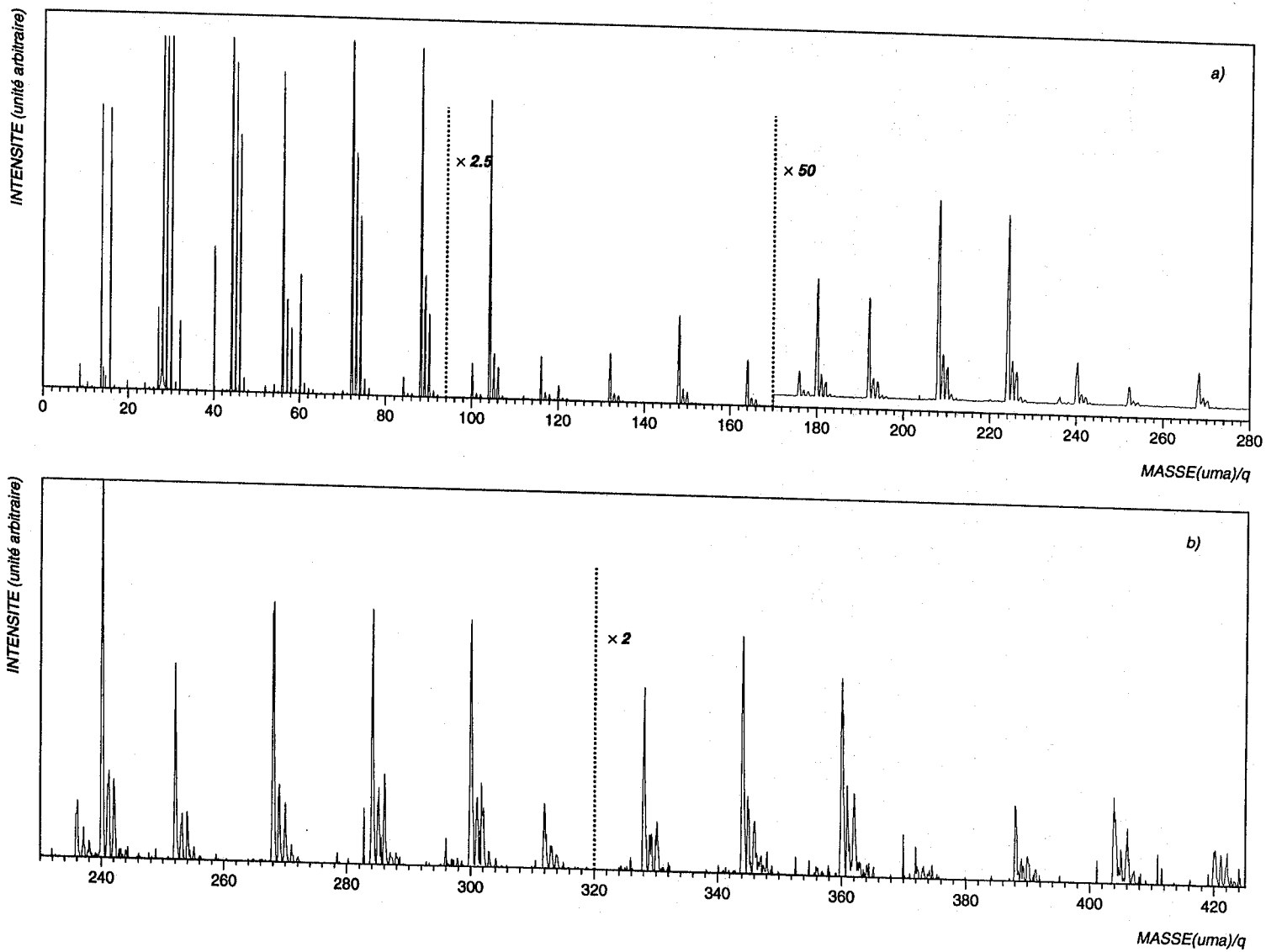

FIG. 2.8: *Spectres de masse obtenus par impact d'un faisceau d'atomes d'argon sur une cible de silice (SiO_2) : a) région de masse comprise entre 0 et 280 uma, b) région de masse comprise entre 230 et 425 uma.*

2.3.4 Stabilité, réglage et pilotage du spectromètre

2.3.4.a Réglage du secteur électrostatique et stabilité des tensions

Le secteur électrostatique est placé à l'intérieur d'une enceinte à vide dans laquelle la pression du gaz résiduel est maintenue à 1×10^{-7} Torr au moyen d'une pompe turbomoléculaire.

Un système de molettes permet de déplacer le secteur de l'extérieur et de le positionner dans l'enceinte. Pour limiter les effets de champ de fuite, des plaques reliées à la masse ont été installées sur les parties extérieures des faces d'entrée et de sortie du secteur. Ces plaques font entre elles un angle ϕ_e de 90°. Le faisceau incident pénètre perpendiculairement à la face d'entrée et sort perpendiculairement à la face de sortie.

Les électrodes sont alimentées par deux sources de tensions indépendantes, l'électrode extérieure étant portée à un potentiel positif $\frac{+V_{el}}{2}$ l'autre étant alimentée par une tension négative $\frac{-V_{el}}{2}$. La stabilité des sources de tension est de 0.01%/heure. Un asservissement électronique permet de contrôler la valeur des tensions sur chacune des électrodes avec une précision de 0,01%. L'asservissement des électrodes de l'analyseur électrostatique est également assuré par un module qui compare en permanence les valeurs des tensions sur chacune des électrodes et corrige le décalage pouvant survenir entre elles deux.

2.3.4.b Asservissement et balayage automatique du champ magnétique

L'électroaimant est constitué de deux bobines équipées d'un enroulement permettant la régulation de flux. Les bobines sont alimentées par un générateur de courant continu stabilisé et réglable entre 100 mA et 100 A. La gamme de champ magnétique ainsi généré varie de 0 à 22200 Gauss. L'alimentation est stabilisée de façon à ce que le courant de sortie soit précis à $\pm\ 10^{-5}$ A à 100 A. Un shunt refroidi en température et de résistance 10 mΩ permet d'effectuer une régulation en intensité par rapport à une consigne en courant donnée.

Un module d'asservissement associé à une sonde de Hall assure la stabilité du champ de l'aimant. Le principe de la régulation est décrit dans la Fig. 2.9.

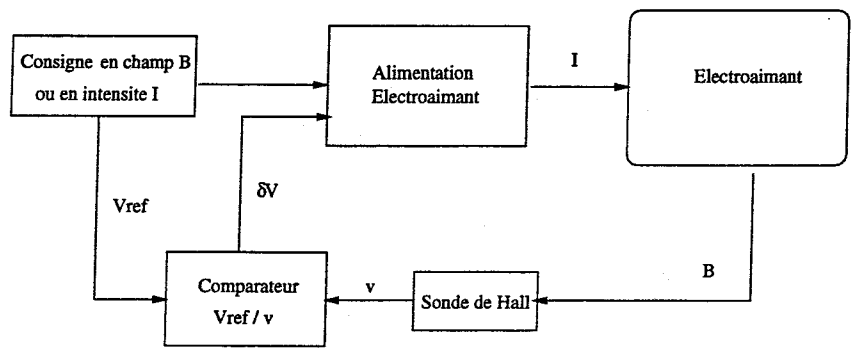

FIG. 2.9: *Principe de régulation du champ magnétique par sonde de Hall.*

Le principe de régulation utilisé est le suivant : une consigne en champ B ou en intensité est imposée à l'alimentation stabilisée de l'électroaimant et une tension de référence est envoyée au module régulateur de champ. L'alimentation stabilisée délivre un courant, proportionnel à la consigne imposée à l'électroaimant. Le champ magnétique ainsi généré est mesuré par une sonde de Hall. La tension aux bornes de la sonde est ensuite confrontée à la tension de référence et un signal de correction est envoyé vers l'alimentation stabilisée si nécessaire. La sonde de Hall est régulée en température et alimentée en courant stabilisé. Elle est également utilisée en tant que mesure de champ grâce à la courbe d'étalonnage donnée par le constructeur.

Nous avons réalisé un module électronique, qui, associé au module de commande en champ ainsi qu'aux alimentations des électrodes de l'analyseur électrostatique (AE_2), permet d'effectuer un balayage automatique du champ tout en conservant un contrôle manuel de AE_2. Un commutateur permet de passer en commande manuelle de champ ou en défilement automatique de AE_2. Une tension variable de 0 à 10 V, de pas élémentaire 0,6 mV, délivrée par la carte d'acquisition MCS (cf. 2.4.2) est fournie au module électronique qui convertit ce signal en une rampe 0-1 V adaptée au module de commande en champ et aux alimentations du secteur électrostatique.

Afin de tester le bon fonctionnement du système de balayage automatique, nous avons contrôlé la linéarité du courant débité par l'alimentation stabilisée (en mesurant la tension aux bornes du shunt) en fonction de la rampe de commande automatique délivrée par la carte MCS. L'alimentation stabilisée de l'électroaimant étant sécurisée par une limitation en courant, une consigne en courant minimum doit être appliquée si l'on veut pouvoir utiliser la gamme de champ maximale disponible. Les courbes obtenues sont reportées sur la Fig. 2.10 pour différentes consignes en courant.

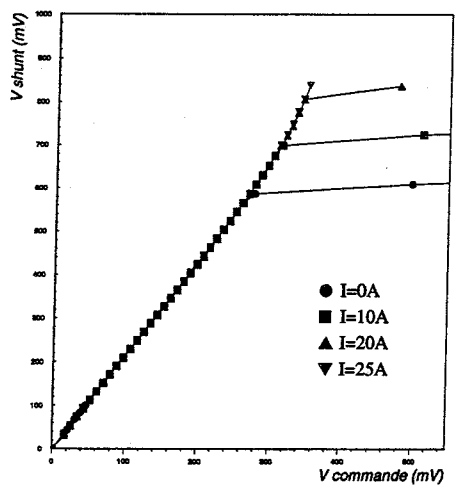

FIG. 2.10: *Réponse en tension de l'alimentation stabilisée à une rampe en tension MCS.*

Nous vérifions bien que la tension mesurée aux bornes du shunt est quasiment linéaire avec la tension délivrée par la carte MCS au module de commande sur une rampe de 0 à 350 mV et pour une consigne en intensité de 25 A imposée à l'alimentation stabilisée. En dessous de cette valeur, la gamme de champ magnétique accessible décroît avec les valeurs de consigne en courant envoyées à l'alimentation stabilisée.

Le courant fourni par l'alimentation stabilisée étant bien linéaire avec la rampe en tension MCS, le champ magnétique doit donc l'être également. C'est ce que nous vérifions en constatant sur la Fig. 2.11 que la tension aux bornes de la sonde de Hall d'asservissement est bien linéaire pour une tension de la rampe inférieure à 8 V.

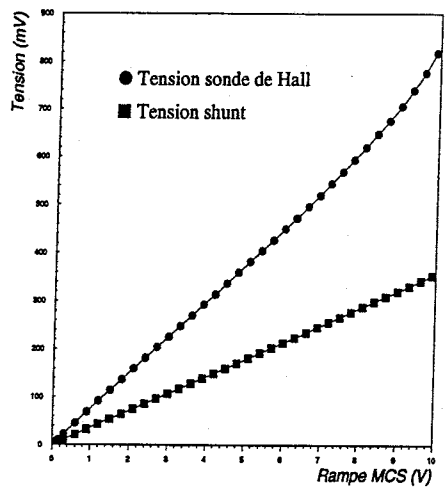

FIG. 2.11: *Étude de la linéarité de la tension aux bornes du shunt et de la sonde de Hall.*

2.4 Détection et acquisition

2.4.1 Multiplicateur d'électrons et électronique associée

Les ions moléculaires traversent la cellule de collision B_d (voir Fig. 2.1) et sont collectés à la sortie de celle-ci, située à 4 cm du point image du spectromètre de masse, par un channeltron. Ce détecteur se présente sous la forme d'une collerette de forme conique de diamètre 1 cm, prolongée par un tube en spirale dont la paroi interne, recouverte d'un matériau à haute résistivité (600 MΩ), possède des propriétés d'émission secondaire. La polarisation du channeltron est telle que la collerette est portée à un potentiel de -2000 V et l'extrémité du tube à -200 V. Un ion entrant dans le channeltron rencontre la paroi et provoque l'émission d'électrons secondaires lesquels déclenchent une nouvelle émission. Il se produit ainsi une avalanche de charges qui libère en sortie du multiplicateur un grand nombre d'électrons. La réponse d'un multiplicateur tubulaire à un ion incident est une impulsion de charge.

Notre dispositif expérimental est équipé de deux channeltrons. Le premier se trouve à la sortie de l'électroaimant. Il est amovible de façon à pouvoir être remplacé par une cage de Faraday lors des réglages du faisceau. Le deuxième est placé à la sortie du second secteur électrostatique. Ce dernier fonctionne en sortie ouverte et l'impulsion de charge est dans ce cas collectée au moyen d'une plaque de cuivre reliée à l'électronique de traitement du signal.

Deux systèmes électroniques de traitement du signal ont été réalisés : le mode dit de "courant", et le mode dit de "comptage".

Dans le premier, le courant électronique sortant du channeltron est converti en une tension proportionnelle à la valeur du signal d'entrée, et la tension maximale pouvant être atteinte en sortie de l'amplificateur opérationnel réalisant la conversion est de 10 V pour une valeur du signal d'entrée de 500 nA. Un convertisseur tension fréquence transforme ensuite la tension en signaux TTL(amplitude 5 V) de fréquence proportionnelle à l'amplitude de la tension d'entrée. Le compteur de la carte d'acquisition dont nous parlerons un peu plus loin est alors incrémenté à chaque impulsion TTL pénétrant dans la carte.

Le mode dit de "comptage" d'impulsions est utilisé pour de faibles courants d'entrée. Chaque ion pénétrant dans le channeltron va créer une impulsion de charge à sa sortie. Celle-ci est convertie en une impulsion en tension de quelques centaines de mV en sortie d'un préamplificateur, puis envoyée vers un discriminateur. Celui ci délivre une impulsion TTL pour toute impulsion dépassant un seuil fixé. La hauteur du signal de seuil est fixée de telle manière que le bruit de fond ne soit pas pris en compte.

Nous présentons dans la Fig. 2.12 la comparaison de deux spectres réalisés en courant puis en comptage dans le cas où le signal à détecter est très faible.

Le rapport signal sur bruit est considérablement amélioré en fonctionnement de "comptage". En effet le pic de masse correspondant à l'agrégat Si_{11}^{+} n'est pas détecté en mode de "courant" alors qu'il l'est en mode de "comptage".

L'intensité des faisceaux d'ions pénétrant dans le channeltron varie de plusieurs ordres de grandeur et dépend de la gamme en masse balayée. Les spectres de masse dit primaires des ions de masse comprise entre 1 et 320 uma ont été réalisés en courant et en comptage. Cependant, les courants des espèces de faible masse sont très importants et donnent lieu à des empilements d'impulsions rendant le mode comptage totalement inadapté. Celui ci est par contre beaucoup plus sensible et efficace pour des courants d'ions très faibles. Il sera aussi utilisé pour l'acquisition des données correspondant à des spectres dans le domaine de masse allant de 220 à 500 uma et pour les spectres de dissociation qui sont présentés dans le paragraphe suivant. On peut réaliser des spectres primaires en utilisant soit le channeltron positionné en sortie de l'électroaimant soit celui situé après le deuxième secteur électrostatique.

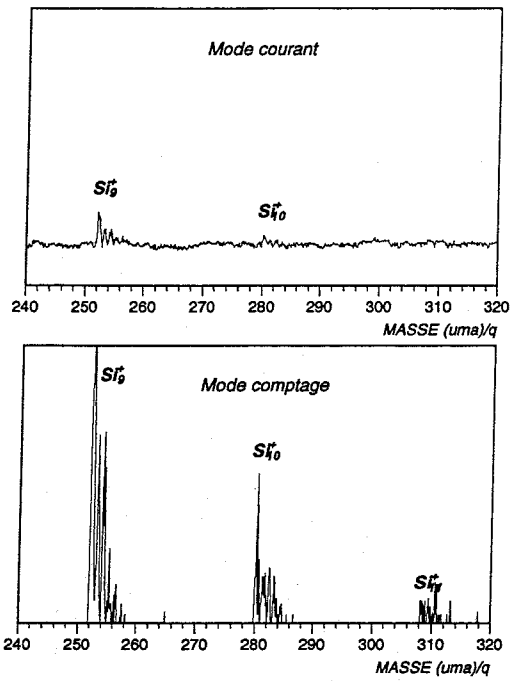

FIG. 2.12: *Comparaison mode "courant" et mode "comptage".*

2.4.2 Acquisition pilotée par ordinateur

La Fig. 2.13 résume les différentes fonctions réalisables par la carte Multi Channel Scaler (MCS) et dont certaines ont déjà été explicitées précédemment (rampe automatique de 0 à 10 V).

Cette carte comporte 8192 canaux dans lesquels sont incrémentés les signaux TTL entrant dans la carte pendant un temps d'acquisition donné. Le nombre de canaux ainsi que le temps de comptage passé sur chaque canal sont fixés par l'utilisateur. Une horloge interne permet l'avance automatique des canaux et la synchronisation avec le générateur de rampe.

Le défilement de la rampe de 0 à 10 V s'effectue en 16384 incréments. L'avance du champ magnétique entre 0 et 22000 G s'effectue donc à raison de 1,22 Gauss par incrément. Sur cette gamme de champ, si l'on utilise les 8192 canaux disponibles, un canal contient donc deux incréments de champ et l'on perd alors de l'information. En pratique, le domaine de masse considéré nécessite un balayage du champ de 0 à 8000 G. Dans ces conditions, le nombre de canaux utilisés pour l'acquisition d'un spectre primaire est fixé de façon à ce qu'un canal d'acquisition représente un incrément de champ. Le nombre de canaux utilisés est de 6554 dans cette configuration. Les spectres de dissociation, quant à eux, sont réalisés sur 8192 canaux à raison cette fois de deux incréments par canal.

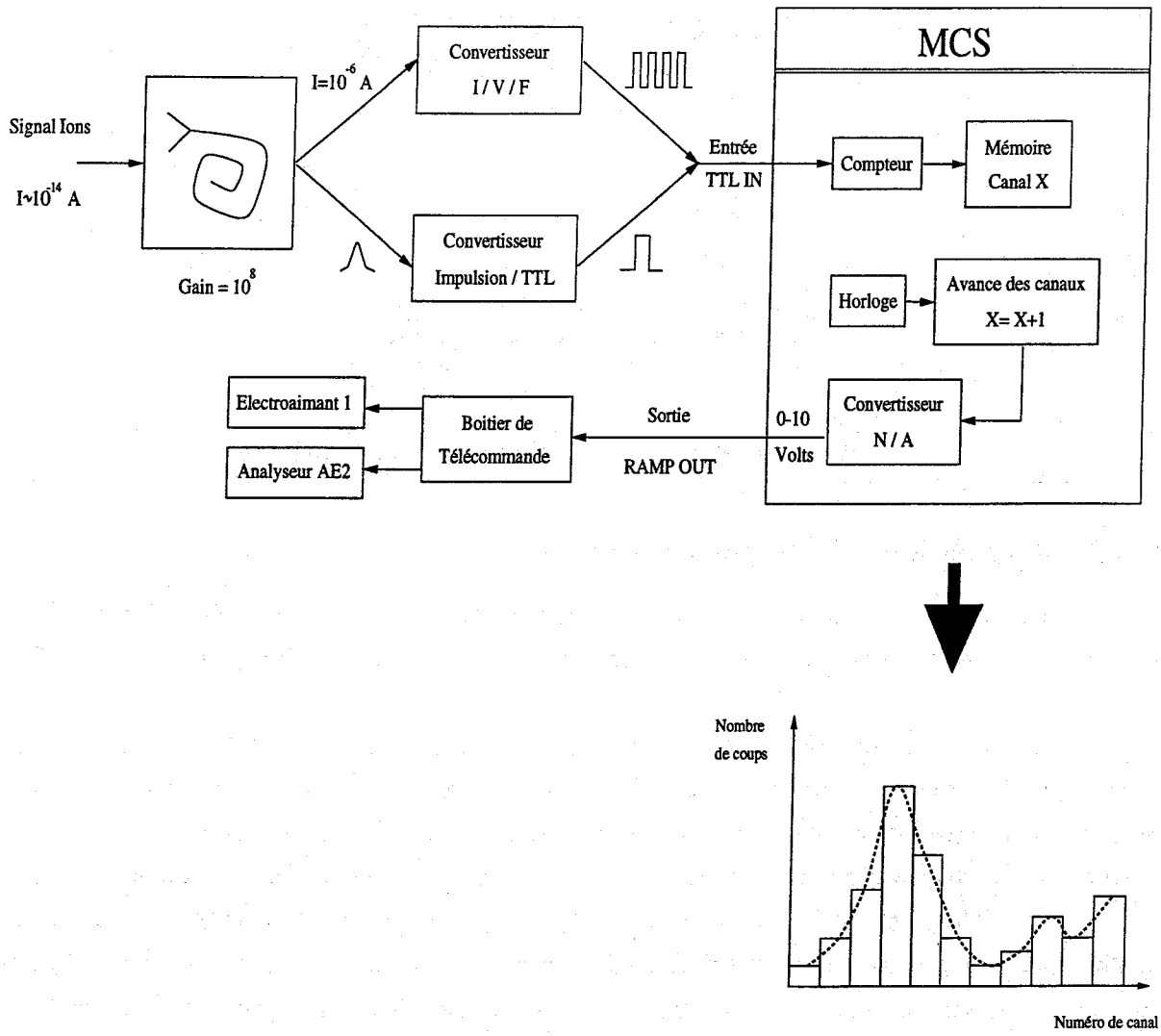

FIG. 2.13: *Détection et acquisition.*

La réalisation du spectre en masse des espèces produites au niveau de la cible, ou spectre "primaire", est effectuée par un balayage automatique linéaire du champ magnétique. Ce champ étant proportionnel à $\sqrt{M}$, la distance séparant deux masses diminue donc quand la masse augmente. L'acquisition se fait en $\sqrt{M}$. Un programme informatique a été élaboré afin d'obtenir des spectres dont l'abscisse dépend linéairement de la masse. La calibration des spectres est réalisée à partir de celui obtenu lors de la pulvérisation d'une cible de silicium par un faisceau d'argon. Les pics de masse observés pour ce dernier correspondent aux agrégats de silicium purs Si_n^+.

2.5 Dissociation induite par collision après sélection en masse

2.5.1 Analyse des fragments : principe de la méthode

Le spectromètre de masse permet de connaître la masse des différents ions produits par impact d'un jet moléculaire sur une cible solide. Connaissant la nature des atomes mis en jeu lors de cette interaction il est alors possible de déterminer la formule chimique brute de l'espèce ionique correspondant à une masse donnée. Cependant il peut arriver qu'à un pic de masse donnée correspondent différentes formules brutes.

On procède donc à une seconde analyse qui consiste à réaliser le spectre en masse des fragments provenant de la collision des ions moléculaires correspondant à ce pic de masse sur une cible gazeuse d'argon.

Ces ions (ions parents) pénètrent dans une cellule de collision, notée B_d dans la Fig. 2.1, dans laquelle ils vont être dissociés par collision avec des atomes d'argon. La cellule de collision est une boîte cylindrique de longueur 4 cm et de diamètre 2 cm dont les fentes d'entrée et de sortie ont pour largeur 1 mm. L'entrée de la cellule de collision est située au point image du spectromètre. Le gaz est amené par un capillaire et le débit est fixé de façon à ce que la fraction d'ions du faisceau incident transmis soit d'environ 70%. Les ions non dissociés et les fragments de ceux qui ont interagi avec la cible d'argon sont alors envoyés vers un secteur électrostatique cylindrique de rayon moyen r_e= 200 mm, d'angle 90° et d'épaisseur d= 16 mm. Le spectre de masse des fragments (ions fils) est réalisé par un balayage du champ électrostatique. Le principe d'une telle analyse est présenté ci dessous.

Les ions fils de masse m_i, issus de la collision de l'ion parent de masse M_0 avec la cible gazeuse d'argon, vont parcourir la trajectoire de rayon moyen r_e du secteur électrostatique, pour des valeurs du champ électrique E_i telles que :

$$qE_i = \frac{m_i v^2}{r_e}$$

L'ion "parent" quant à lui, traverse le secteur pour une valeur du champ E_0 connue. Les ions fils de masses m_i possèdent la même vitesse que l'ion parent. Par conséquent on obtient une relation

de proportionnalité entre les masses et les potentiels électriques qui s'exprime par :

$$\frac{M_0}{E_0} = \frac{m_i}{E_i}$$

Un balayage du champ électrique nous permet donc de caractériser l'ensemble des ions fragments issus de la collision.

Comme nous l'avons souligné au paragraphe précédent, les faisceaux en sortie du spectromètre de masse double focalisant sont constitués d'ions de mêmes masses mais d'énergies légèrement différentes. Nous présentons dans la Fig. 2.14 les spectres de dissociation des ions parents de masse 84 (Si_3^+) obtenus dans des conditions expérimentales différentes.

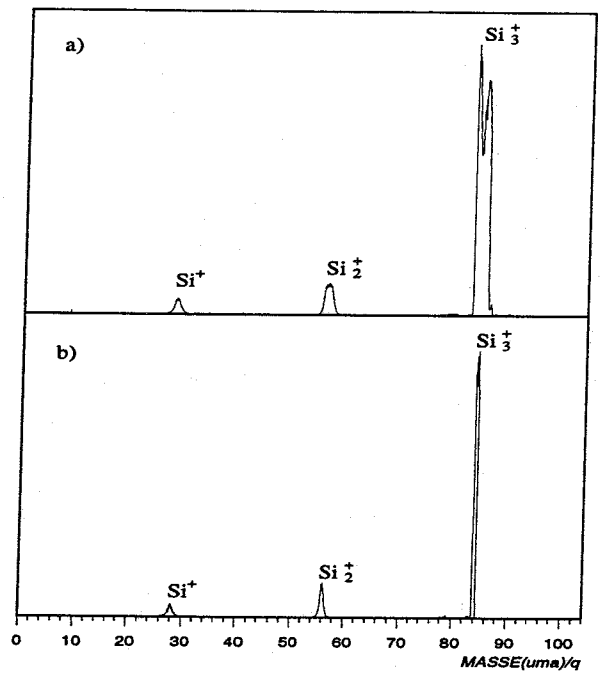

FIG. 2.14: *Dissociation de la masse 84 : a) sans diaphragme, b) avec un diaphragme de 1mm.*

Le spectre a) a été réalisé sans diaphragme et le spectre b) est obtenu avec diaphragme de largeur 1 mm. Celui ci est positionné dans le plan image du secteur électrostatique (AE1) du spectromètre double focalisant. Ce diaphragme permet de réaliser une fenêtre en énergie à la sortie de AE1, sur les ions moléculaires et agrégats extraits hors de la cible avec une certaine dispersion en énergie. Comme attendu, la résolution du spectre de dissociation dépend fortement de la dispersion en énergie des ions parents. Nous constatons que les pics de dissociation sont nettement plus fins dans le spectre b) avec diaphragme que dans le spectre a). L'ensemble des dissociations a été réalisé avec le diaphragmme D d'ouverture 1 mm, la résolution maximale atteinte pour ce type de spectres étant de l'ordre de 140 environ.

La dissociation des ions permet d'accéder à deux types d'informations :

- Connaître la nature des différents ions moléculaires ou agrégats présents dans un pic de masse donnée.
- Obtenir des informations sur les structures de ces ions et pouvoir les confronter avec des données théoriques obtenues notamment par les calculs ab initio.

Ces deux aspects sont illustrés dans le paragraphe suivant.

2.5.2 Comparaison de spectres de dissociation d'agrégats produits dans des conditions expérimentales différentes

Nous présentons dans la Fig. 2.15 les spectres de dissociation des ions de masse 132 produits à partir de deux situations expérimentales différentes.

Dans un cas, l'ion de masse 132 est formé lors la pulvérisation par un faisceau d'argon, d'une cible de silicium placée dans un environnement gazeux de molécules O_2 ; dans l'autre cas il est produit par pulvérisation d'une cible de silice (sans environnement gazeux). Dans ces expériences le pic de masse 132 correspond à l'agrégat $Si_3O_3^+$ et il n'y a pas de confusion possible.

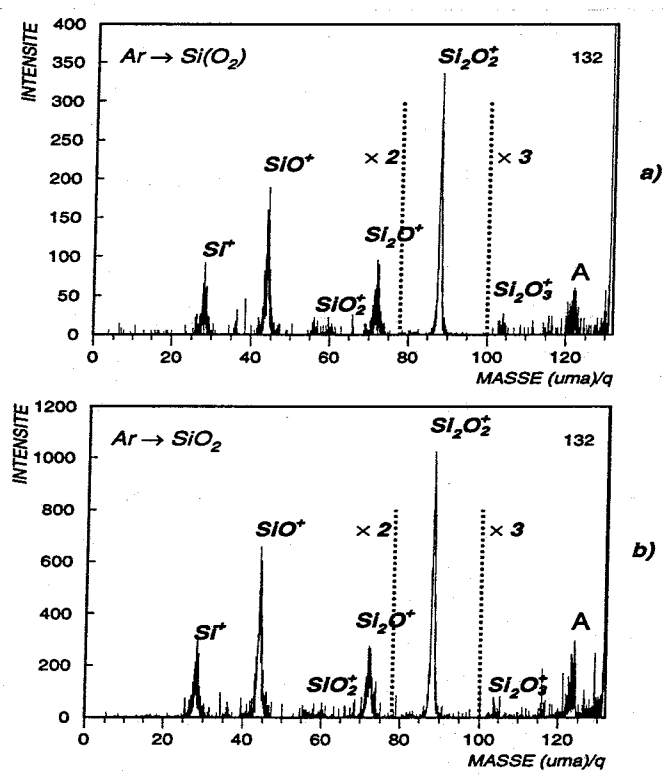

FIG. 2.15: *Dissociation des agrégats mixtes de masse 132 produits à partir de deux situations expérimentales différentes : a) $Ar \rightarrow Si(O_2)$, b) $Ar \rightarrow SiO_2$.*

Les spectres présentent plusieurs pics correspondant aux différents fragments possibles. Le petit pic de forme particulière repéré par A dans la partie droite du spectre est un artefact expérimental vraisemblablement lié à un problème d'optique ionique que nous n'avons pu ni expliquer ni complètement éliminer. On notera que les pics correspondant aux différents fragments apparaissent, les uns par rapport aux autres, avec des abondances relatives variées. Ces abondances relatives ont pu être reliées par certains auteurs à la structure de l'ion fragmenté [47, 48, 49, 50]. Les spectres présentés dans la Fig. 2.15 sont identiques et mettent en évidence que les ions $Si_3O_3^+$ produits dans des conditions expérimentales très différentes possèdent néamoins la même structure géométrique. Ou bien, pour le moins, la composition en différents isomères est sensiblement la même.

Il nous est possible de comparer les spectres de dissociation avec des résultats existant dans la littérature. Nous présentons à titre d'exemple dans la Fig. 2.16 les spectres de dissociation des ions moléculaires de masses 88 et 98 produits au laboratoire (Fig. 2.16 a)) par impact d'un faisceau d'argon sur une cible de silicium placée dans un environnement gazeux de molécules O_2 (masse 88), puis par impact d'un faisceau de molécules N_2 sur une cible de silicium (masse 98). Notons que ces spectres sont identiques à ceux obtenus précédemment au laboratoire par F.M. Devienne et al. [5] dans des conditions similaires mais sur un autre dispositif expérimental. L'amélioration de la sensibilité de détection permet l'observation du pic de masse correspondant au fragment doublement ionisé Si_2O^{2+} (masse 36 dans le spectre de dissociation de l'agrégat mixte de masse 88) dont le rapport de branchement est particulièrement faible.

Nous présentons également (Fig. 2.16 b)) les spectres de dissociation des agrégats $Si_2O_2^+$ (masse 88) et Si_3N^+ (masse 98) produits lors d'expériences réalisées par N. Goldberg et al. [47, 48] mais en phase gazeuse. Dans les deux laboratoires, les dissociations sont réalisées avec des épaisseurs de cible correspondant à un taux de transmission de 75%. Par contre nous utilisons une cible d'argon alors que N. Golberg et al. ont utilisé de l'hélium. De plus l'énergie des ions est légèrement différente. N. Goldberg a montré que les canaux de fragmentation des ions $Si_2O_2^+$ et Si_3N^+ observés sur les spectres b) sont en très bon accord avec des calculs de structure de type ab initio ainsi qu'avec les énergies relatives des différents canaux de dissociation calculées pour ces deux types d'ions. Les mêmes canaux de dissociation sont observés dans les deux expériences (synthèse par FAB et en phase gazeuse). Pour la dissociation de $Si_2O_2^+$ les intensités relatives des fragments observées sont similaires excepté le cas du fragment Si_2O^+ (masse 72) dont le rapport de branchement mesuré dans notre expérience est inférieur à celui observé par N. Golberg. Par contre, des différences importantes sont néanmoins constatées dans le cas de la dissociation de l'agrégat Si_3N^+ (masse 98) pour laquelle les intensités relatives des pics des fragments de masse 28 et 56 sont inversées. La forte intensité du pic de masse 28 obtenu au laboratoire pourrait être expliquée par la présence d'ions moléculaires N_2^+ dans ce pic.

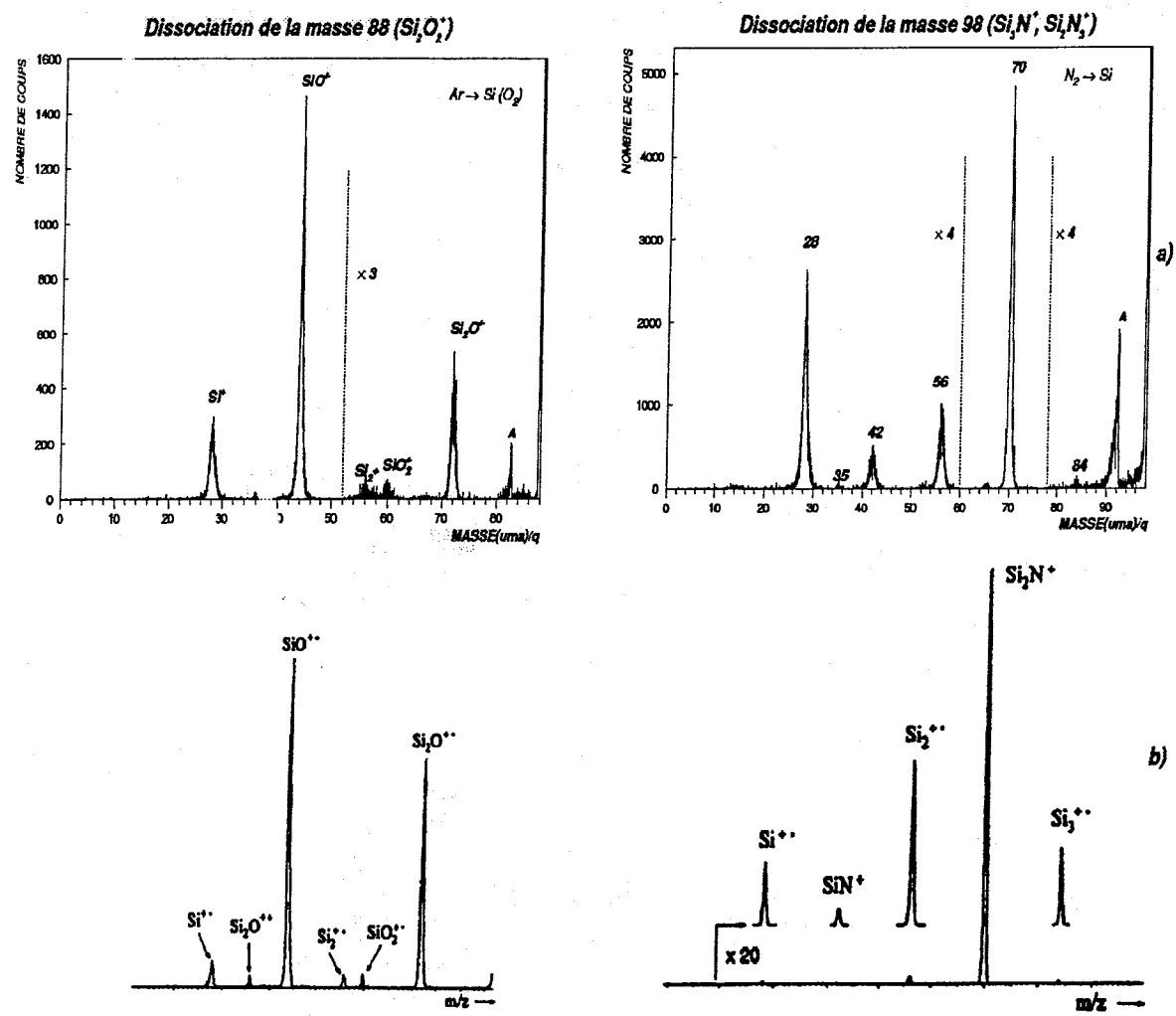

FIG. 2.16: *Dissociation, induite par collision sur une cible gazeuse, des agrégats mixtes de masses 88 ($Si_2O_2^+$) et 98 (Si_3N^+) : a) produits au laboratoire lors des expériences de pulvérisation Ar → Si(O2) et N_2 → Si, b) produits par Goldberg et al [47, 48] en phase gazeuse.*

Le pic de masse 98 pourrait par conséquent contenir non seulement des ions Si_3N^+ mais également des ions $Si_2N_3^+$. L'utilisation de faisceaux d'azote isotopique permettrait de conclure. La nette dominance du fragment Si_2N^+ (masse 70) est cependant observée dans les deux expériences.

2.5.3 Exemple d'identification : le cas de la masse 112

Nous présentons dans la Fig. 2.17 les spectres de dissociation des ions de masse 112 obtenus lors de deux situations expérimentales différentes. Les pics correspondant aux ions de masse 112 sont observés sur les spectres de masse des ions moléculaires obtenus par bombardement d'une cible de silicium par un faisceau d'argon mais également dans ceux obtenus par impact d'azote sur une cible de silicium. Or dans cette dernière situation il y a ambiguïté : le pic de masse 112 peut correspondre à deux espèces d'ions moléculaires différentes : Si_4^+ et $Si_3N_2^+$.

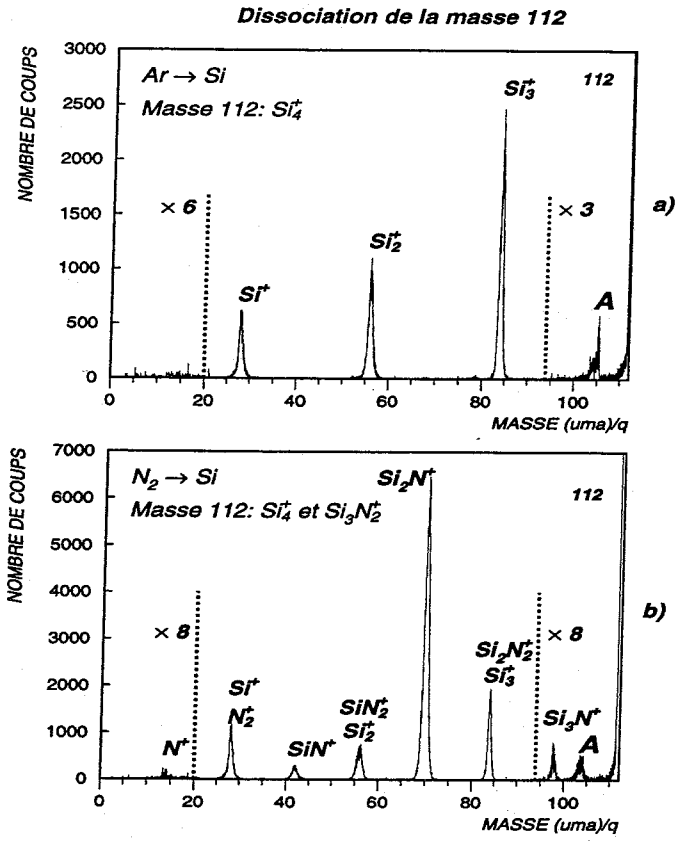

FIG. 2.17: *Dissociation des agrégats de masse 112 produits à partir de deux situations expérimentales différentes : a) $Ar \rightarrow Si$, b) $N_2 \rightarrow Si$.*

Nous constatons que les spectres de masse des fragments issus de la dissociation induite par collision des ions moléculaires de masse 112 sur une cible gazeuse sont différents pour les deux situations expérimentales envisagées. Certains fragments de masse 42, 70 et 98 présents dans le spectre de dissociation obtenu lors des expériences $N_2 \rightarrow$ Si ne sont pas observés sur celui obtenu lors des expériences Ar → Si. Ces fragments sont la signature expérimentale de la présence de l'agrégat $Si_3N_2^+$. La production de ce type d'agrégat montre qu'il semble y avoir vraisemblablement implantation d'atomes d'azote du faisceau dans la cible de silicium. Ils co-

existent vraisemblablement avec des agrégats de silicium purs Si_4^+ dans le pic de masse 112. Cependant, nous ne pouvons pas déterminer dans quelles proportions sont produites ces deux espèces.

2.6 La cible solide

2.6.1 Extraction des ions

Dans notre dispositif expérimental, la zone d'impact visible après bombardement de la cible solide par un faisceau de particules neutres couvre environ 60% de la surface de la cible soit environ 0,6 cm^2. De nombreuses espèces neutres ou chargées sont produites lors de l'impact d'un faisceau d'atomes ou de molécules neutres rapides sur une cible solide. Nos travaux portent sur l'étude des ions moléculaires positifs ainsi produits. Les ions sont extraits de la cible polarisée à un potentiel V_0 de +10 kV puis accélérés jusqu'à la lentille d'extraction portée à la masse. Un système de lentilles électrostatiques permet de focaliser le faisceau ainsi extrait. Ce système est complété par une électrode cylindrique portée à un potentiel positif et entourée de deux plaques percées de fentes de largeurs 1mm. L'ensemble ainsi formé joue le rôle d'une lentille de Einzel. Les ions secondaires ainsi extraits pénètrent dans le spectromètre de masse avec une énergie cinétique $E_c = qV_0$. La dispersion en énergie des ions quittant la cible est de l'ordre d'une dizaine d'électron-volts.

Les cibles, disposées sur un porte-échantillons, sont introduites dans la chambre à vide perpendiculairement au plan de déviation du spectromètre de masse.

La direction du faisceau de particules neutres incidentes est contenue dans le plan de déviation du spectromètre et fait un angle θ de 60° par rapport à la normale à la cible.

Cet angle peut être modifié par rotation du porte-échantillons perpendiculairement au plan de l'appareil. Néanmoins, nous nous sommes attachés à rester dans une configuration telle que θ soit égale à 60° ± 5° sur l'ensemble des expériences réalisées.

2.6.2 Pureté de la cible

Les cibles solides utilisées sont des cibles polycristallines avec une pureté, de 99,9% pour la silice, et de 99,999% pour le silicium. Cependant, la surface de ces matériaux peut être contaminée par des molécules du gaz environnant. Le silicium en particulier s'avère être très sensible à la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère et même à celle contenue dans le gaz résiduel bien que présente en faible quantité. Il est donc parfois nécessaire de décaper la cible par bombardement ionique. Nous présentons dans la Fig. 2.18 les spectres de masse des ions moléculaires produits par impact d'un jet d'atomes neutres d'argon sur une pastille de silicium neuve puis sur une pastille de silicium décapée. Sur le premier spectre nous observons en plus des agrégats de silicium purs une grande quantité d'agrégats mixtes constitués d'atomes de silicium,

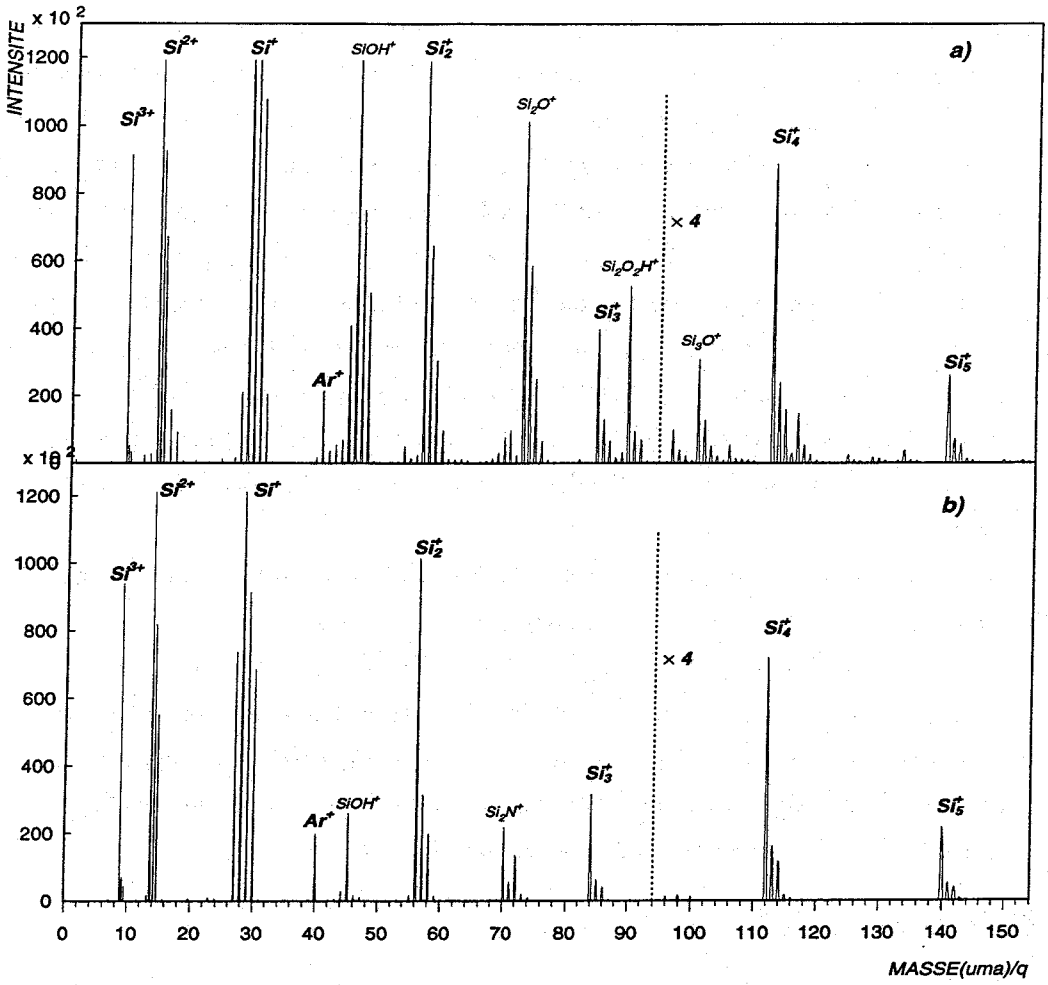

FIG. 2.18: *Spectres de masse des espèces produites lors du bombardement par un faisceau d'argon, d'une cible de silicium : a) en cours de décapage, b) après décapage.*

d'oxygène et d'hydrogène. Ces espèces sont formées à partir de molécules d'eau adsorbées à la surface du silicium. Par conséquent, ce spectre nous renseigne sur l'état de propreté de la surface de la cible. La durée de décapage d'une cible dépend de l'état de contamination de la surface ainsi que de la qualité du vide. Le décapage consiste à bombarder la cible de silicium par un faisceau d'atomes ou d'ions de gaz rares (n'interagissant pas avec la cible) jusqu'à obtenir un état de surface "propre". La surface est considérée comme "propre" lorsque le spectre de masse des ions moléculaires ressemble au spectre b) de la Fig. 2.18. Sur ce spectre, la quantité d'agrégats mixtes produits composés d'atomes de silicium, d'oxygène et d'hydrogène est négligeable et on observe essentiellement les agrégats de silicium pur.

Un spectre de contrôle de l'état de propreté de la cible, obtenu par impact d'atomes d'argon sur la cible de silicium, est réalisé avant chaque expérience.

2.6.3 Environnements gazeux

Une partie de notre étude a consisté à étudier la formation d'agrégats mixtes à partir d'une cible placée dans différents environnements gazeux. Les gaz utilisés sont N_2, N_2O, O_2, H_2, D_2, H_2O et D_2O. Ces différents environnements gazeux sont introduits dans l'enceinte cible via des tubes en inox préalablement purgés. Les quantités d'impuretés présentes dans ces différents gaz sont inférieures à 3 ppm. La quantité de gaz introduite est mesurée à partir de la pression du gaz résiduel et de celle obtenue après introduction de gaz.

L'utilisation de vapeur d'eau en environnement gazeux autour de la cible a nécessité la mise au point d'un dispositif dont le principe est le suivant. Un récipient de quelques cm^3 contenant de l'eau déminéralisée préalablement dégazée à l'aide d'une trompe à eau, est plongé dans un Dewar contenant un mélange de glace carbonique et d'acétone. La température du bain ainsi obtenue est de l'ordre de -70°C. L'ensemble, constitué par le récipient et la trompe à eau, est relié de façon hermétique au reste du système d'introduction de gaz de l'enceinte cible et différentes vannes installées sur le circuit permettent un pompage indépendant des différentes parties. Lorsque tout le volume d'eau est transformé en glace et que celle ci atteint la température de -70°C, la pression de vapeur à l'équilibre est alors de 5×10^{-2} Torr. L'ouverture de la micro-vanne, isolant l'enceinte cible sous vide du circuit d'introduction d'eau, provoque une dépression au dessus de la glace qui va alors sublimer. Une jauge Pirani, placée en aval de la microvanne régulant le débit de vapeur d'eau dans l'enceinte cible, permet de mesurer la pression de vapeur. Une élévation de la température de la glace permet d'augmenter la quantité de vapeur produite. Nous avons ainsi travaillé à des pressions de vapeur d'environ 1 Torr en aval de la microvanne. Ceci est suffisant pour introduire 2 à 3×10^{-5} Torr de vapeur d'eau dans l'enceinte contenant la cible. Ce système est également utilisé pour produire de la vapeur de D_2O.

Dans la suite du document, ne sont précisés que les environnements gazeux différents du gaz résiduel. De plus, l'écriture symbolique Ar $\rightarrow$ Si(H_2O) signifie qu'une cible de silicium

placée dans un environnement de molécules H_2O est bombardée par un faisceau d'atomes d'argon rapides.

2.6.4 Température de la cible

Afin d'étudier l'effet de la température de la cible sur la production d'espèces moléculaires, l'enceinte d'expérience a été équipée d'un dispositif de mise en froid (doigt froid) fonctionnant sur le principe de détente et de compression d'un gaz d'hélium. La cible étant portée à un potentiel de 10 kV, le contact avec le doigt froid est assuré via une céramique de nitrure d'aluminium d'épaisseur 5mm choisie pour ses caractéristiques d'isolant électrique et de bon conducteur thermique. La température minimale pouvant être atteinte est de 10 K. Un élément de chauffe sous forme de circuit imprimé souple de puissance maximale 25 watt a été monté sur le doigt froid et assure ainsi la régulation de la température entre 10 et 325 K. La température est mesurée au moyen d'un capteur diode en silicium préalablement étalonné.

La température de la cible à laquelle nous avons travaillé est de 100K. En présence du faisceau de particules neutres incidentes la puissance alors apportée à la cible est de l'ordre de 40 milliwatts. Ceci est négligeable par rapport à la puissance absorbée par la tête froide et l'on peut considérer que la température de la cible reste stabilisée aux alentours de 100K pendant toute la durée des expériences. Il faut souligner que la mise en route du système de refroidissement dans l'enceinte sous vide induit un effet de pompage cryogénique et provoque sur le doigt froid la condensation des molécules d'eau présentes dans le gaz résiduel.

Chapitre 3

Production d'agrégats d'entités élémentaires de la cible

Différentes sortes d'atomes, de molécules et d'agrégats sont produits lors de l'impact de faisceaux d'atomes ou de molécules neutres rapides sur des cibles de silicium ou de silice. Des agrégats monochargés Si_n^+ ont toujours été observés pour chacune de ces cibles quelle que soit la situation expérimentale considérée. Dans ce chapitre nous présentons les mesures de taux de production des agrégats Si_n^+ pour différentes situations expérimentales. Nous étudions ensuite la production d'agrégats moléculaires de type $(SiO_2)_n^+$ produits à partir d'une cible de silice de stœchiométrie SiO_2.

3.1 Production d'agrégats Si_n^+ par bombardement d'une cible de silicium

3.1.1 Agrégats obtenus par impact d'atomes neutres d'argon rapides sur une cible de silicium à 100K

L'impact d'atomes neutres d'argon (d'énergie 12 keV) sur une cible de silicium à la température de 100K provoque l'éjection d'atomes et de petits agrégats de silicium Si_n^+ de la surface de la cible. L'angle entre la direction du faisceau incident et la normale à la cible est de 60°.

Nous présentons dans la Fig. 3.1 a) le spectre de masse des agrégats de charge positive ainsi obtenus pour des masses comprises entre 0 et 300 uma. Le spectre des agrégats dont les masses sont comprises entre 208 et 400 uma est représenté sur la Fig. 3.1 b). Ce dernier a été réalisé en mode de "comptage" comme précisé dans le Chap. 2.

La taille n des agrégats Si_n^+ produits par pulvérisation d'une cible de silicium varie de 1 à 11. Malgré la sensibilité de détection offerte par le mode de "comptage", les agrégats de taille $n \geq 12$ n'ont pu être détectés. On remarque que le taux de production décroît quand la taille n de l'agrégat augmente.

Pour chaque agrégat de taille n, on observe un ensemble de pics de masse n×28+1, n×28+2, etc...Ces pics correspondent aux agrégats de taille n formés d'atomes de silicium isotopique : ^{28}Si, ^{29}Si et ^{30}Si. Notons que ces pics pourraient être également dus à la production d'agrégats constitués d'atome de silicium et d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène comme nous le verrons au chapitre suivant.

On notera également la présence des ions doublement et triplement chargés Si^{2+} et Si^{3+} sur le spectre a). Des pics apparaissent aux masses 40, 45, et 72 : celui de masse 40 correspond à l'ionisation d'atomes d'argon du faisceau incident. Les pics de masse 45 et 72 attestent quant à eux la présence d'ions moléculaires $SiOH^+$ et Si_2O^+. Ces ions sont vraisemblablement formés par réaction de la cible de silicium avec la vapeur d'eau présente dans le gaz résiduel de la chambre d'expérience.

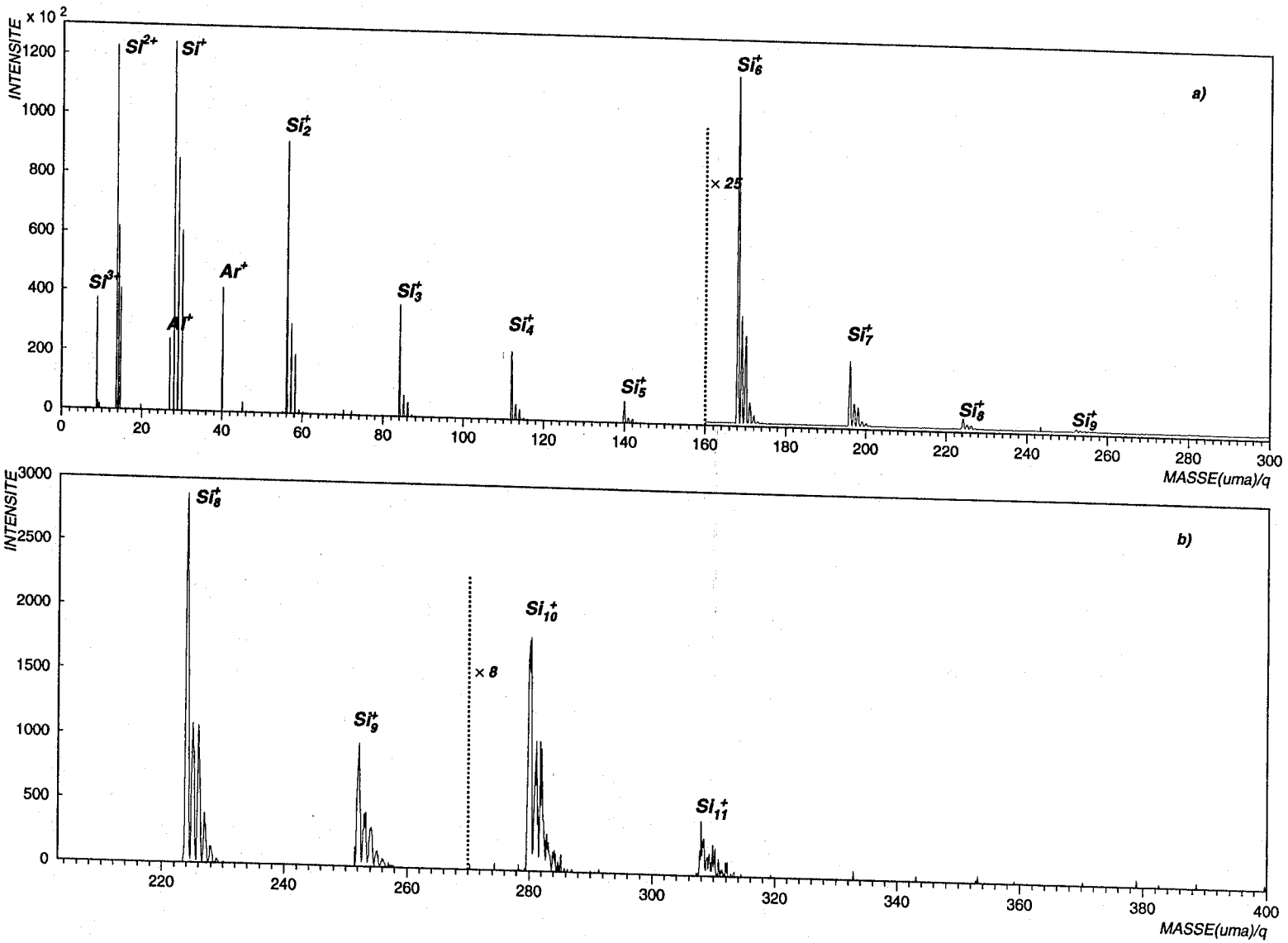

FIG. 3.1: *Spectres de masse des agrégats obtenus par bombardement d'une cible de silicium de température 100K par un faisceau d'atomes d'argon d'énergie 12 keV : a) masses comprises entre 0 à 300 uma, b) masses comprises entre 208 et 400 uma.*

3.1.2 La pureté de la cible et la composition isotopique

Les spectres réalisés par impact d'argon sur des cibles de silicium pour une faible pression du gaz résiduel font apparaître pour chaque taille d'agrégats Si_n^+ un ensemble de pics de masse nx28, nx28+1, nx28+2, nx28+3 etc... La contribution isotopique pour un agrégat de taille n donnée peut être estimée, compte tenu des conditions expérimentales, à partir d'une loi multinomiale prenant en compte les abondances naturelles des différents isotopes. La probabilité d'obtenir (^{28}Si×r), (^{29}Si×s), (^{30}Si×t) dans un agrégat de taille n=r+s+t est donnée par :

$$P((^{28}Si \times r), (^{29}Si \times s), (^{30}Si \times t)) = \frac{(r+s+t)!}{r!s!t!}.P_{28}^{r}.P_{29}^{s}.P_{30}^{t}$$

ou P_{28}, P_{29}, P_{30} représentent les abondances isotopiques naturelles du silicium, respectivement 92,23%, 4,67% et 3,10%.

Dans la Fig. 3.2 a) nous avons représenté la contribution isotopique calculée pour les tailles d'agrégats comprises entre 1 et 9. Les abondances sont normalisées à l'ensemble des pics d'une famille de taille n donnée. Compte tenu du choix de normalisation, la distribution calculée présente une décroissance du pic de base de chaque famille (pic correspondant à l'agrégat composé de silicium 28 uniquement) quand la taille de l'agrégat augmente. En effet, la probabilité d'avoir un atome de silicium de masse atomique différente augmente quand le nombre de constituants dans l'agrégat augmente.

Dans la Fig. 3.2 b) sont représentées suivant la même procédure de normalisation les abondances mesurées des agrégats de silicium obtenus par impact d'un faisceau d'argon sur une cible de silicium maintenue à une température 100K. Elles sont mesurées à partir de l'intégrale du pic de masse. Les distributions calculées et expérimentales présentent une grande similitude.

Pour améliorer la comparaison, nous avons représenté dans la Fig. 3.2 c), le rapport R de la valeur expérimentale sur la valeur calculée pour chaque taille d'agrégat. Un rapport de 1 indique que le pic observé peut être interprété à partir de la contribution des différents isotopes. Pour quelques agrégats nous observons des rapports légèrement supérieurs à 1, ce qui indiquerait la présence d'hydrogène. Mais, nous observons aussi des valeurs inférieures à 1. Les fluctuations liées à la statistique doivent aussi être considérées. Cependant, les résultats présentés sur la Fig. 3.2 c) indiquent un bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées. De plus, les dissociations des pics de masse 29, 30, 57, 58, 85, 86 confirment que ces pics sont d'origine purement isotopique.

L'ensemble de ces résultats nous permettent de mettre en évidence les conditions de propreté de l'expérience, conditions qui nous permettront d'étudier la production d'agrégats constitués d'atomes de silicium et d'hydrogène dans le chapitre suivant.

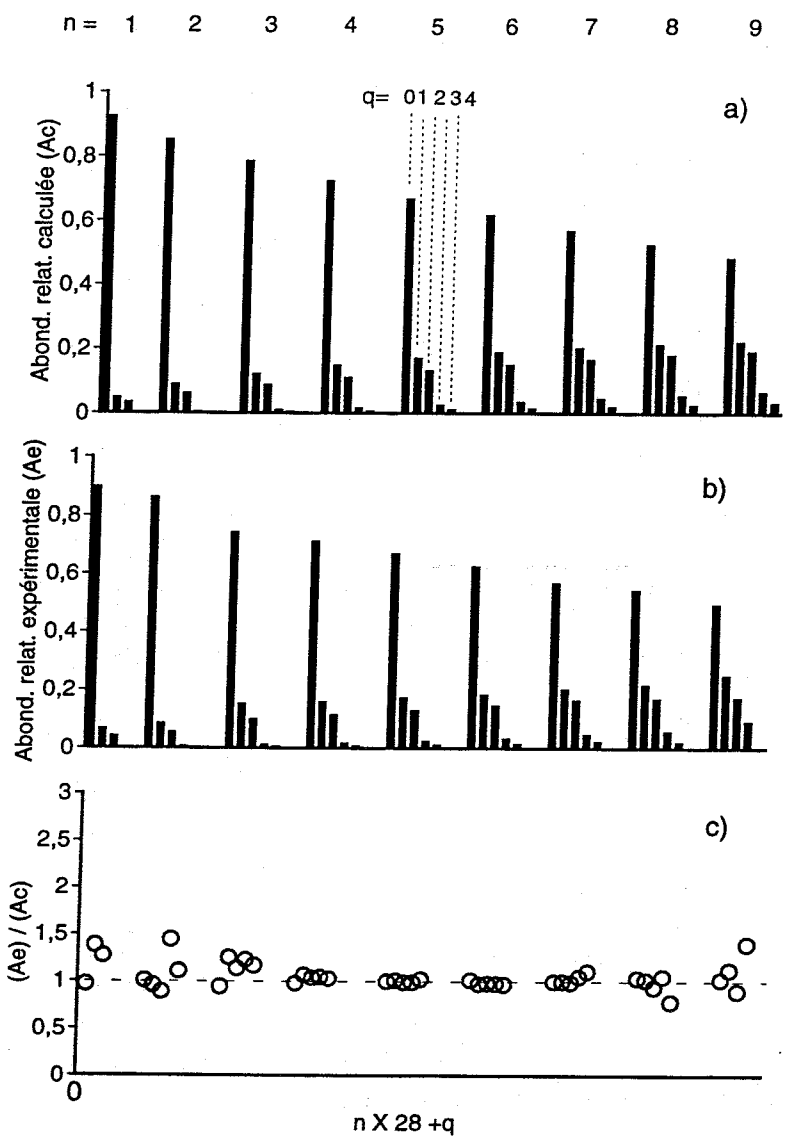

FIG. 3.2: *a) Contribution isotopique calculée (A_c), b) Contribution isotopique expérimentale (A_e), c) Rapport des deux contributions ($\frac{A_e}{A_c}$).*

3.1.3 Dissociation des agrégats de silicium induite par collision avec de l'argon

La dissociation d'agrégats de silicium par interaction avec une cible gazeuse d'argon a été réalisée pour les agrégats dont les tailles sont comprises entre 2 et 8. Après sélection en masse par le secteur magnétique, les agrégats rencontrent une cible gazeuse dans la cellule de collision B_d (Chap. 2, Fig. 2.1). La quantité de gaz introduite est telle qu'environ 30% des agrégats incidents sont dissociés. La quantité d'ions incidents est mesurée, après son passage dans la cellule de collision B_d, sur le channeltron situé derrière le dernier secteur électrostatique.

Nous présentons sur la Fig.3.3 ces spectres de dissociation.

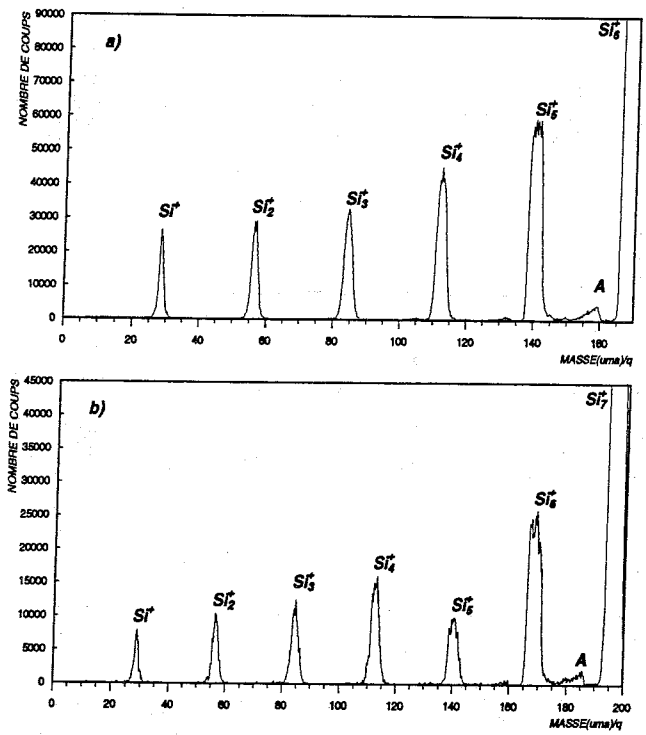

FIG. 3.3: *Spectres de dissociation par interaction avec une cible gazeuse d'argon (70% d'ions transmis) a) de l'agrégat Si_6^+, b) de l'agrégat Si_7^+.*

Toutes les tailles de fragments sont présentes dans les spectres de dissociation des agrégats Si_6^+ et Si_7^+. On notera cependant des différences dans les taux de production relatifs des fragments issus de la dissociation de ces deux agrégats. Dans le cas de l'agrégat Si_7^+, l'intensité du fragment de taille 5 est inférieure à celles des tailles 4 et 6. Ceci n'est pas observé dans le spectre de dissociation de l'agrégat Si_6^+. Les canaux de dissociation conduisant à la production d'une seul fragment chargé Si_4^+ semblent être privilégiés :

$Si_7^+ \rightarrow Si_4^+ +$ somme des fragments neutres de masse totale égale à 3×28.

De nombreuses études sur la fragmentation des agrégats de silicium ont été menées ces dernières années. Celles-ci ont permis d'obtenir de nombreuses informations sur les structures des agrégats. L.A. Bloomfield et al. [49] ainsi que M.F. Jarrold et al. [51] ont déterminé les rapports de branchements R_q^n de dissociation induits respectivement par photofragmentation et par collision avec une cible gazeuse. On définit le rapport de branchement de dissociation R_q^n de la manière suivante :

$$R_q^n = \frac{N_q(Si_q^+)}{\sum_{q=1}^{n-1} N_q(Si_q^+)}, \quad q < n$$

ou $N_q(Si_q{}^+)$ représente le nombre de coups dans le pic de masse q×28 associé à l'agrégat $Si_q{}^+$. Nous présentons dans la Fig. 3.4 les rapports de branchements de dissociation des agrégats de silicium de tailles 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 que nous avons obtenu, ainsi que ceux de L.A. Bloomfield et al. [49] et de M.F. Jarrold et al. [51] pour les tailles 6, 7 et 8.

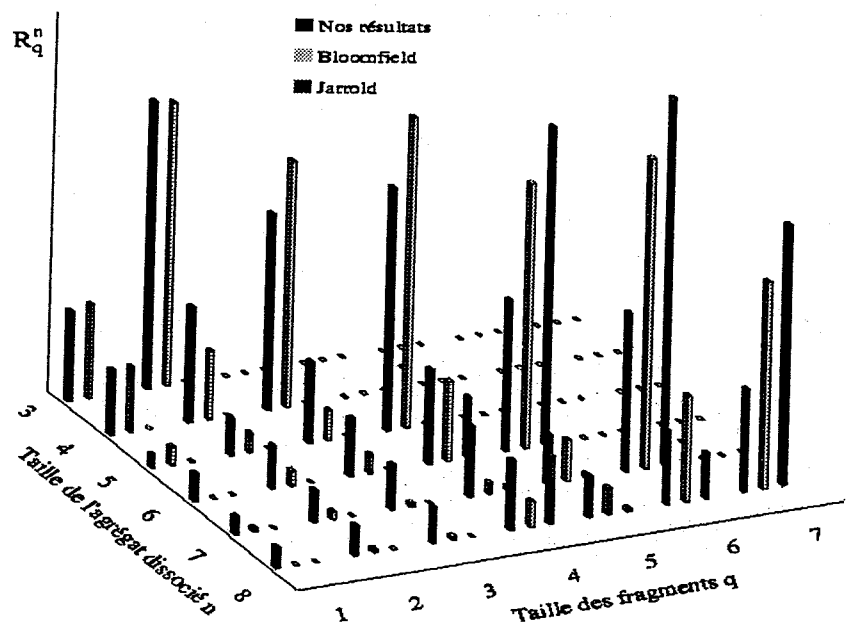

FIG. 3.4: *Rapports de branchement de la fragmentation des agrégats $Si_n{}^+$ par collision à 12 keV sur une cible gazeuse d'argon (nos résultats), par photofragmentation (Bloomfield [49]), et par collision sur cible d'argon à 5 eV dans le centre de masse (Jarrold [51]).*

Les rapports de branchement de dissociation des agrégats de silicium obtenus par M.F. Jarrold et al. [51], induite par collision sur une cible d'argon à 5 eV dans le centre de masse, présentent certaines similitudes avec ceux obtenus par L.A. Bloomfield et al. [49] par photofragmentation (photon d'énergie 6,4 eV).

On constate que la dissociation des agrégats de silicium de taille n= 3, 4, 5 et 6 présente une augmentation du rapport de branchement quand la taille du fragment augmente. Les taux de production des fragments de taille (n-2) que nous obtenons pour la fragmentation de ces agrégats sont un peu plus élevés que ceux obtenus par Bloomfield et le rapport de branchement des fragments de taille (n-1) est un peu moins élevé dans notre cas. Les rapports de branchement de dissociation de l'agrégat Si_7^+ obtenus par Bloomfield et Jarrold montrent que cette dissociation s'effectue principalement par perte d'un atome de silicium. Nous observons également cet effet. Néanmoins, on notera que, dans ce cas, l'intensité du fragment de taille 5 est inférieure à celle du fragment de taille 4. Cet effet commence à être observé par Bloomfield et al. et Jarrold et al. pour la dissociation d'agrégats de taille au minimum égale à 8.

Par ailleurs, des calculs d'orbitales moléculaires réalisés par Raghavachari et al. [52] montrent que l'énergie nécessaire pour induire le processus de fragmentation $Si_n^+ \rightarrow Si_{n-1}^+ + Si$ pour les agrégats Si_4^+ et Si_6^+ est nettement supérieure à celle calculée pour les agrégats de taille voisine.

D'un point de vue théorique, les structures des agrégats Si_n^+ ont été étudiées par divers auteurs [52, 53, 54]. Les structures les plus stables des agrégats de silicium Si_n^+ de taille n comprise entre 3 et 10, obtenues par des calculs de fonctionnelle de la densité, sont représentées sur la Fig. 3.5.

Le groupe de symétrie correspondant est indiqué entre parenthèses à côté du nombre d'atomes dans l'agrégat. Les structures proposées pour les agrégats Si_4^+ et Si_6^+ sont de type losange et on observe une bipyramide trigonale pour Si_6^+. Ces structures semblent conférer à ces agrégats une plus grande stabilité que celles de leurs voisins.

3.1.4 Les taux de production des agrégats Si_n^+ : observation d'une loi de puissance

Les spectres réalisés par impact d'argon sur des cibles de silicium, à température ambiante ainsi que pour une température de 100K, font apparaître une décroissance du taux de production des agrégats de silicium quand la taille de l'agrégat augmente.

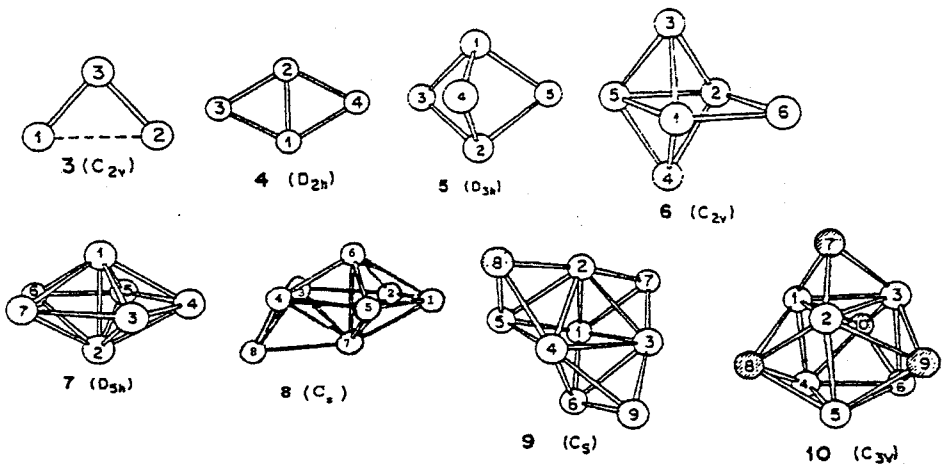

FIG. 3.5: *Structures les plus stables des agrégats de silicium Si_n^+ de petite taille calculées par Liu et al. [53] et par AA. Shartsburg et al. [54].*

3.1.4.a Taux de production des agrégats Si_n^+ dans les expériences Ar → Si à température ambiante

Nous avons reporté dans la Fig. 3.6, le taux de production relatif des agrégats Si_n^+ en fonction de la taille n de l'agrégat, en échelle log-log, pour des valeurs de n comprises entre 1 et 10. Ces agrégats sont produits par pulvérisation par un faisceau d'atomes d'argon d'une cible de silicium à température ambiante. Les abondances sont mesurées à partir de l'intégrale des pics des masses considérées. Le taux de production des agrégats Si_n^+ est normalisé à l'abondance de Si_2^+ et non pas à celle de Si^+ en raison de la trop forte intensité de ce dernier qui a pour effet d'induire une saturation du détecteur. L'agrégat de taille 11 a été détecté, mais nous ne l'incluons pas dans ces courbes en raison du trop faible taux de comptage pour ce pic. Les taux de production relatifs varient de plusieurs ordres de grandeur en fonction de la taille de l'agrégat considéré.

Dans ce diagramme log-log, deux régions de décroissances linéaires sont observées : l'une pour les tailles comprises entre 2 et 6, l'autre pour les tailles comprises entre 6 et 10.

Nous avons effectué cette analyse pour différentes expériences réalisées pour certaines à plusieurs mois d'intervalle. Nous représentons sur la Fig. 3.7 le taux de production relatif des agrégats Si_n^+ en fonction de la taille n de l'agrégat en échelle log-log pour différents fichiers de données.

Les points obtenus pour les différentes expériences montrent une bonne reproductibilité.

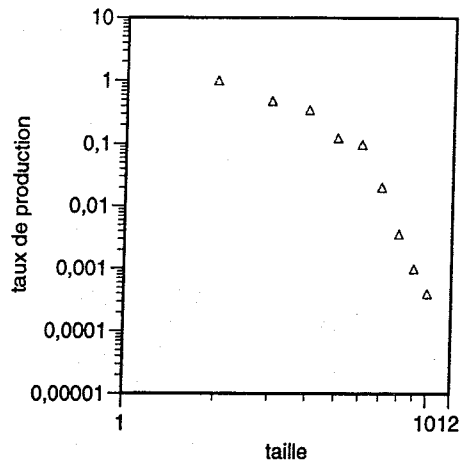

FIG. 3.6: *Représentation en échelle log-log du taux de production relatif des agrégats Si_n^+ en fonction de la taille n pour l'expérience $Ar \rightarrow Si$ à température ambiante.*

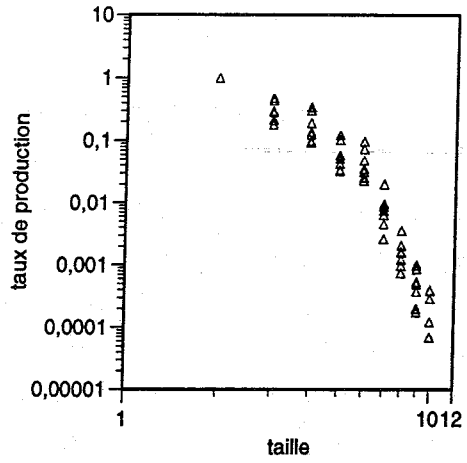

FIG. 3.7: *Représentation en échelle log-log du taux de production des agrégats Si_n^+ en fonction de la taille n. Ces agrégats sont produits lors d'expériences $Ar \rightarrow Si$ réalisées à température ambiante et à plusieurs mois d'intervalle.*

Nous avons calculé la valeur moyenne du taux de production relatif pour chaque taille d'agrégat à partir des fichiers précédents. Nous avons reporté dans la Fig. 3.8 cette valeur moyenne en fonction de la taille.

Nous constatons que le taux de production décroît linéairement en échelle logarithmique suivant deux lois associées aux deux régions de décroissance. Ces deux lois sont en échelle log-log des lois de puissance en $n^{-\bar{\delta}}$ ou n représente la taille de l'agrégat et $\bar{\delta}$ la pente de la droite observée dans chaque région de décroissance. Le coefficient $\bar{\delta}$ est de 2,8 dans la région en taille comprise entre 2 et 6 et de 10,5 dans celle comprise entre 6 et 10. Les taux de production des tailles 4 et 6 semblent présenter une légère déviation par rapport aux autres points.

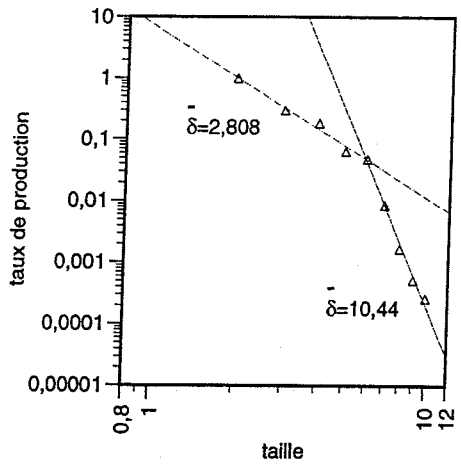

FIG. 3.8: *Représentation en échelle log-log de la valeur moyenne du taux de production des agrégats Si_n^+ en fonction de la taille n de l'agrégat pour l'expérience Ar → Si à température ambiante.*

Nous pouvons, à partir des mesures reportées dans la Fig. 3.7, déterminer la barre d'erreur sur la valeur de l'exposant δ obtenue à partir de chaque fichier de données. Cette erreur a été évaluée à ± 20%. Elle comprend notamment les erreurs systématiques et statistiques.

Dans le paragraphe suivant, nous présentons cette analyse dans le cas d'expériences réalisées pour une température de la cible de 100K.

3.1.4.b Taux de production des agrégats de silicium Si_n^+ lors des expériences Ar → Si à 100K

Sur la Fig. 3.9, nous avons représenté en échelle log-log le taux de production relatif des agrégats Si_n^+ en fonction de la taille n, n étant compris entre 1 et 10, pour différents jeux de données. Ces expériences ont été réalisées pour une température de la cible de 100K. On notera là aussi la bonne reproductibilité des expériences.

Nous constatons de plus que la dispersion du taux de production semble moins importante pour une température de 100K qu'à température ambiante. Les dispersions plus grandes observées à température ambiante pourraient en partie être attribuées à une plus forte pression résiduelle dans la chambre d'expérience.

Comme précédemment, nous pouvons calculer la valeur moyenne du taux de production sur les jeux de données précédents pour chaque taille n d'agrégat. Le taux de production relatif moyen est reporté sur la Fig. 3.10 en fonction de la taille n de l'agrégat.

Les exposants des lois de puissance peuvent être extraits des données obtenues à 100K. On obtient ainsi une valeur de l'exposant $\bar{\delta}$ de 2,33 pour les tailles 2 à 6 et une

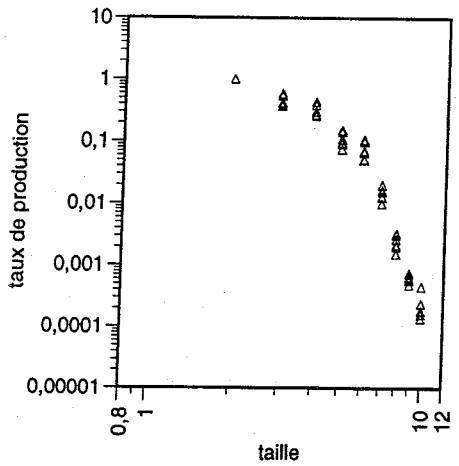

FIG. 3.9: *Taux de production des agrégats de silicium Si_n^+ en fonction de la taille n pour différents jeux de données (en échelle log-log). Ces agrégats sont produits lors des expériences $Ar \rightarrow Si$ pour une température de 100K.*

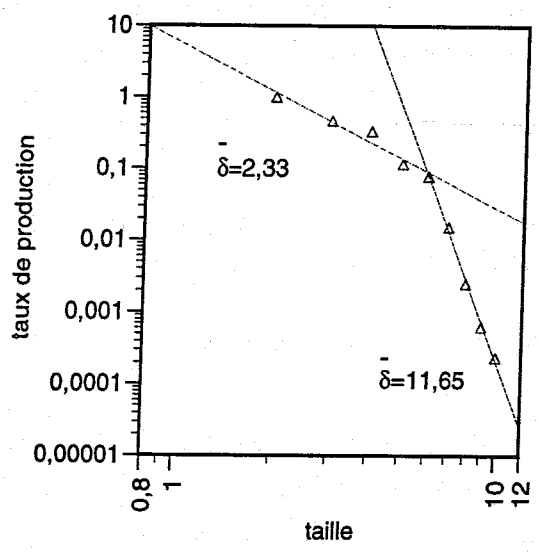

FIG. 3.10: *Taux de production relatifs moyens des agrégats de silicium Si_n^+ en fonction de leur taille en échelle log-log. Expérience : $Ar \rightarrow Si$, à une température de 100K.*

valeur de $\bar{\delta}$ de 11,65 pour les tailles 6 à 10. Au delà du caractère général de la loi de puissance, nous observons là aussi la singularité des tailles 4 et 6. Il est à rappeler (Fig. 3.5) que justement les structures des agrégats Si_4^+ et Si_6^+ sont plus stables que celles des agrégats voisins.

Les résultats obtenus avec plusieurs jeux de données nous permettent de déterminer une barre d'erreur de mesure (tenant compte des erreurs statistiques et systématiques) de l'ordre de $\pm$ 10% sur la valeur de l'exposant δ obtenue à partir d'un seul fichier de données. Notons que la

plupart des expériences présentées dans ce travail ont été réalisées pour une température de la cible de 100K. Par conséquent, la barre d'erreur sur les valeurs des exposants δ obtenus à partir d'un seul jeu de données et présentées dans les chapitres suivants, sera prise égale à $\pm$ 10%.

Les valeurs obtenues à température ambiante et à 100K sont du même ordre de grandeur. Elles diffèrent cependant de +20% pour les tailles 2 à 6 et de -12% pour les tailles 6 à 10 (en comparant les expériences à température ambiante avec celles réalisées à 100K). Ainsi, on constate que la température de la cible a une influence sur la production des agrégats de silicium qui n'est pas équivalente suivant la taille des agrégats produits [55].

Par ailleurs, le comportement avec une brisure de pente observée sur les Fig. 3.8 et 3.10 n'a été observé à notre connaissance qu'une seule fois dans l'expérience de I. Iyer et al. (ref Chap. 1, Tab. 1.1), sur des agrégats C_n^-. Dans ces expériences, les agrégats C_n^- sont produits par bombardement d'une cible de graphite par des ions négatifs Cs^-. La brisure de pente n'est cependant pas observée dans le cas d'une cible de carbone amorphe.

3.1.4.c Comparaison avec des expériences réalisées sur des cibles de silicium par d'autres groupes

Divers travaux portant sur l'étude des agrégats de silicium produits par impact de faisceaux d'atomes ou d'ions sur une cible solide de silicium ont été réalisés ces dernières années. L'étude du taux de production des agrégats de silicium en fonction de la taille a notamment été effectuée par K.Wittmaack et al. [7] ainsi que par H.Yamamoto et al. [11]. Nous présentons dans la Fig. 3.11 la comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par ces deux auteurs.

Les ions secondaires sont produits par impact de faisceaux de Xe^+ d'énergie 10 keV suivant un angle d'incidence de 45° par rapport à la normale d'une cible solide de silicium dans le cas des expériences réalisées par K.Wittmaak [7]. H.Yamamoto [11] a utilisé quant à lui un faisceau d'ions Xe^+ d'énergie 4 keV dont l'angle d'incidence par rapport à la normale à la cible est de 25°. Nous avons également reporté sur cette figure nos points expérimentaux obtenus à partir d'un faisceau d'atomes neutres d'argon d'énergie 12 keV sous une incidence de 60°. Les taux de production sont présentés en échelle log-log pour des tailles n d'agrégats comprises entre 2 et 8 pour Wittmaack [7], entre 2 et 6 pour Yamamoto [11] et entre 2 et 10 pour nos points expérimentaux.

Il existe un très bon accord entre nos résultats expérimentaux et ceux obtenus par K.Wittmaack bien que les projectiles utilisés différent par leur état de charge et par leur masse et que l'angle d'incidence du faisceau soit également quelque peu différent. Lors de précédents travaux, Wittmaack a étudié l'influence de certains paramètres expérimentaux tels que l'angle d'incidence du faisceau, la masse et l'énergie du projectile, sur le taux de production des agrégats de silicium. Il a ainsi pu montrer qu'il existait une faible dépendance du taux de production relatif des agrégats de silicium de taille n>2 avec la masse et l'énergie du projectile incident dans le cas

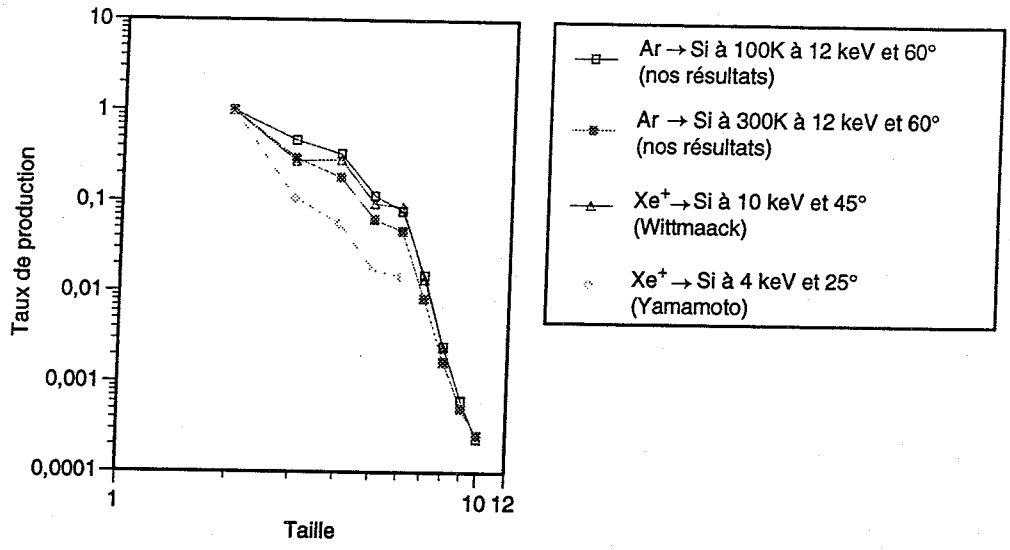

FIG. 3.11: *Taux de production relatifs des agrégats Si_n^+ produits lors d'expériences de pulvérisation d'une cible de silicium par des faisceaux d'atomes d'argon d'énergie 12 keV et d'angle d'incidence 60° (nos résultats), d'ions xénon d'énergie 10 keV et d'angle d'incidence 45° (Wittmaack), d'ions xénon d'énergie 10 keV et d'angle d'incidence 25° (Yamamoto).*

de faisceaux composés d'atomes ou d'ions de gaz rares. En revanche, le taux de production des agrégats dépend de l'angle que fait le faisceau incident avec la normale à la cible. Wittmaack a en effet montré que ce taux présentait une décroissance plus importante pour un angle d'incidence de 0° que pour un angle de 45°. Ceci pourrait expliquer la décroissance plus importante du taux de production observé par H.Yamamoto.

Cependant, au delà des différences, les résultats de Wittmaack et Yamamoto mettent en évidence une décroissance du taux de production en loi de puissance comme nous l'observons également. Au delà de ce comportement, on peut repérer également la singularité des agrégats de taille 4 et 6.

3.1.4.d Influence de l'environnement gazeux sur la production d'agrégats Si_n^+

La cible de silicium a été placée successivement dans différents environnements gazeux tels que N_2, N_2O, O_2, H_2, H_2O afin d'étudier leur influence sur la production d'agrégats. Les pressions partielles des différents gaz introduits sont de 5 ; 4,6 ; 4,8 ; 1 et $0{,}6\times10^{-5}$ Torr, respectivement pour H_2, N_2, N_2O, H_2O et O_2. Ces expériences ont été réalisées pour une température de la cible de 100K exceptées celles nécessitant l'utilisation d'un environnement de molécules H_2O qui, du fait de problèmes d'isolation électrique, ont été réalisées à température ambiante.

Les spectres de masse des ions moléculaires produits par impact d'argon sur une cible de silicium placée dans les environnements gazeux cités précédemment sont présentés sur la Fig. 3.12.

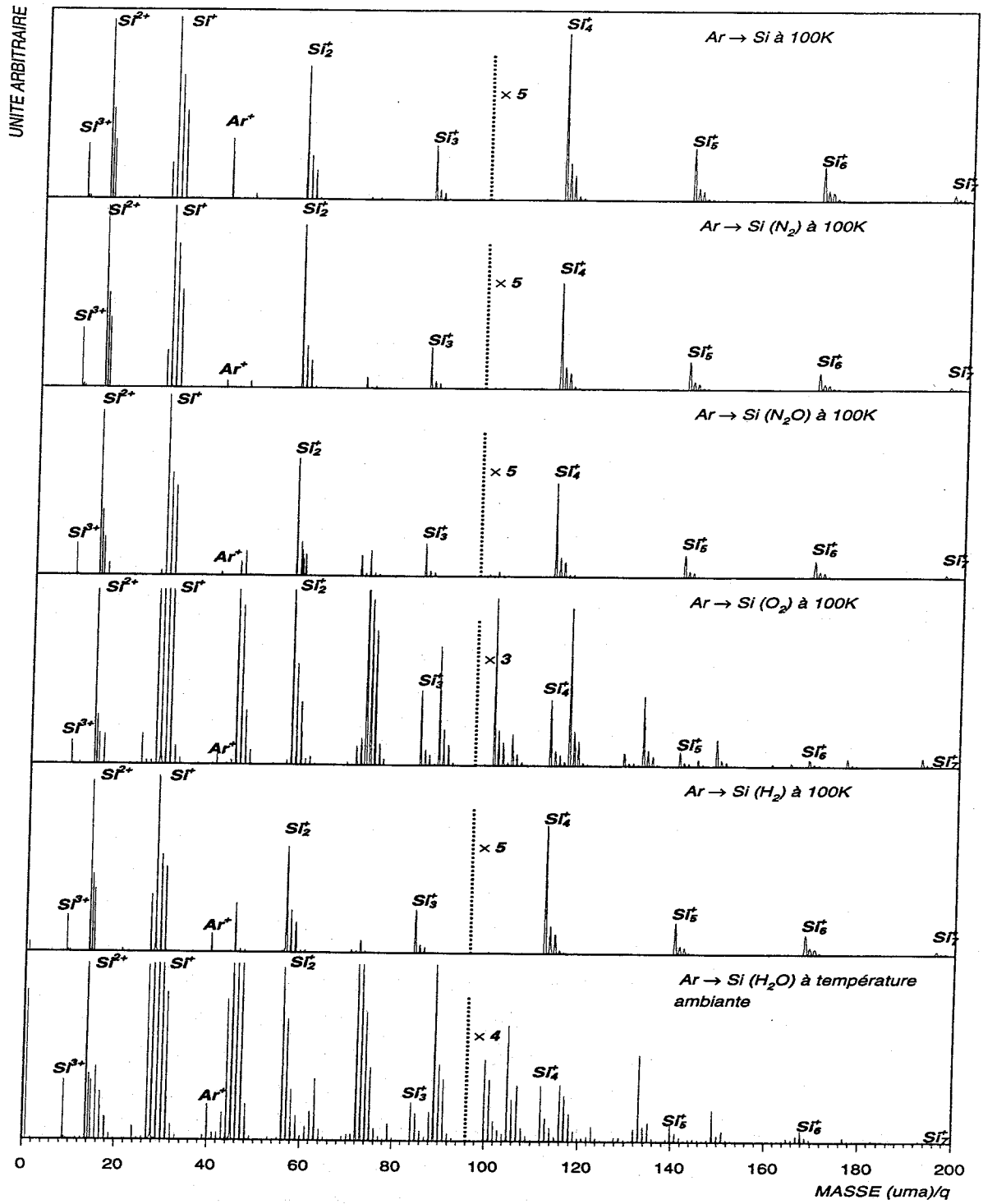

FIG. 3.12: *Spectres de masse des agrégats obtenus par bombardement par un faisceau d'atomes argon rapides d'une cible de silicium placée dans les environnements gazeux suivants : gaz résiduel, N_2, N_2O, O_2, H_2 à 100K et H_2O à température ambiante.*

Lorsque la cible est placée dans un environnement de molécules H_2, N_2 et N_2O, les seuls ions moléculaires présents dans les spectres sont des agrégats purs de silicium. Il n'y a pas de production d'agrégats mixtes. Par contre, on constate que de nombreuses espèces apparaissent en plus des agrégats de silicium purs dans le cas où la cible de silicium est placée en environnement de molécules H_2O et O_2. Dans ces deux cas, nous observons en plus des agrégats purs de silicium, des espèces de type $Si_nO_m^+$ et $Si_nO_mH_p^+$ dont nous parlerons plus amplement dans les chapitres suivants.

Cependant, la production d'agrégats mixtes pose des problèmes de séparation. En effet, pour les environnements de molécules H_2O et O_2, la production d'agrégats $Si_nO_m^+$ et $Si_nO_mH_p^+$ liée a l'adsorption des molécules de ces différents gaz sur la surface de la cible ne permet pas d'extraire le taux de production de certains agrégats purs de silicium. C'est le cas notamment du pic de masse 196 dont la présence peut être attribuée à l'agrégat Si_7^+ mais également à l'ion moléculaire $Si_3O_7^+$ de même masse. La présence de ce dernier dans le pic de masse 196 a d'ailleurs été mise en évidence lors de la dissociation des agrégats de masse 196.

Pour ces raisons, il ne nous a pas été possible, dans le cas de ces environnements gazeux, d'extraire les taux de production des agrégats purs de silicium de taille supérieure à 7 et seuls sont reportés les taux de production des agrégats Si_n^+ dont la taille est comprise entre 1 et 6.

Nous avons reporté dans la Fig. 3.13 le taux de production, en échelle log-log, des agrégats purs de silicium Si_n^+ en fonction de n ($2 \leq n < 9$) dans le cas des différents environnements gazeux considérés.

Pour les tailles comprises entre 2 et 6, une décroissance du taux de production en loi de puissance $n^{-\delta}$ en fonction de la taille n de l'agrégat est observée quelque soit la nature de l'environnement gazeux considéré.

Dans les expériences pour lesquelles le gaz environnant ne réagit pas avec la cible (c'est le cas notamment des environnements de molécules H_2, N_2 et N_2O pour lesquels il n'y a pas production d'agrégats mixtes), les taux de production sont systématiquement plus faibles que ceux obtenus lors d'expériences sans environnement gazeux. Il faut cependant noter que nous avons travaillé à de fortes pressions pour ces trois environnements gazeux. Par conséquent, les plus fortes valeurs d'exposants observées peuvent être expliquées par la grande densité de molécules de gaz rencontrées par les agrégats Si_n^+ lorsqu'ils sont extraits de la cible. La rupture de pente à la taille 6 est toujours présente et la singularité des tailles 4 et 6 encore observée. Les valeurs de l'exposant 2,88 ; 2,93 ; 3,26 pour les environnements gazeux H_2, N_2O et N_2, respectivement, sont très voisines entre elles. Il faut noter que les pressions partielles de gaz sont semblables.

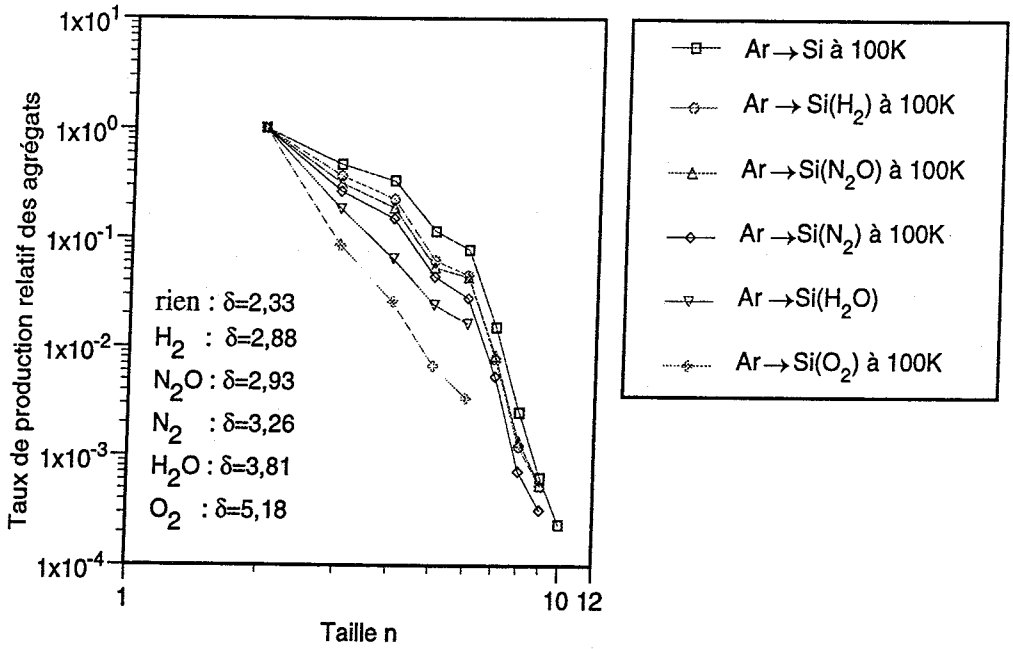

FIG. 3.13: *Taux de production relatifs des agrégats Si_n^+ de taille n comprises entre 2 et 9, produits par impact de faisceaux d'argon sur des cibles de silicium placées dans différents environnements gazeux. La cible est maintenue à une température de 100K sauf pour l'eau.*

Pour les agrégats de tailles comprises entre 6 et 10, une décroissance en loi de puissance est toujours observée mais les coefficients mesurés (11,5 ; 11,1 ; 11,6 pour les environnements gazeux H_2, N_2O et N_2 respectivement) ne sont pas significativement différents de la valeur mesurée sans environnement gazeux (δ= 11,65).

La valeur de l'exposant δ est beaucoup plus importante lorsque les agrégats purs sont produits à partir d'une cible placée dans des environnements de molécules O_2 ou H_2O pour lesquels la production d'agrégats mixtes est observée. Dans ces deux cas, δ prend respectivement pour valeurs : 5,18 et 3,81. Elles sont supérieures à celles obtenues lorsque la cible de silicium est placée dans le vide (δ= 2,33) ou en environnement de molécules H_2, N_2 et N_2O.

On pourrait imaginer que la production d'agrégats mixtes se fasse au détriment des agrégats purs. Ce que l'on mesure ici est la variation du taux relatif de production des agrégats purs en fonction de leur taille et l'on observe que la proportion d'agrégats purs de tailles importantes est plus faible, relativement à ceux de petites tailles, quand il y a production d'agrégats mixtes. Ce résultat doit être rapproché des observations réalisées par T. Barlak et al. [57]. Ils ont étudié la production des ions secondaires de type $[M(MX)_n]^+$ par impact de faisceaux d'ions Xe^+ d'énergie 4 keV sur différentes cibles (MX) d'halogénures d'alcalins (NaX avec X= F, Cl, Br, I) et d'iodures d'alcalins (XI avec X = Li, Na, K, Rb, Cs). Les énergies de cohésion des atomes

dans les cibles de NaX et XI sont différentes pour chaque X.

Les expériences réalisées par T. Barlak et al. montrent que le taux de production des agrégats $[M(MX)_n]^+$ décroît plus rapidement quand la taille de l'agrégat augmente, lorsque l'énergie de cohésion de l'halogénure d'alcalin ou d'iodure d'alcalin considéré diminue. Autrement dit, le taux de production des agrégats issus de matériaux possédant une forte énergie de cohésion présentera une décroissance plus faible que dans le cas d'un matériau de faible énergie de cohésion (Chap. 1). Ainsi dans notre cas, l'augmentation de la valeur de δ peut être reliée à la présence d'oxygène et de molécules d'eau à la surface qui tend à fragiliser les liaisons Si-Si par adsorption et à diminuer ainsi l'énergie de liaison.

3.1.4.e Influence de la nature du projectile sur le taux de production des agrégats Si_n^+

Nous allons étudier dans ce paragraphe, l'influence de la nature du jet moléculaire sur la production d'agrégats de silicium Si_n^+. La nature du projectile rapide influe sur la quantité d'énergie déposée localement comme cela a pu être montré avec des faisceaux d'espèces moléculaires non réactives. Compte tenu de la problématique que nous nous sommes fixés, nous avons choisi de travailler avec des faisceaux d'espèces réactives produites à partir de gaz de molécules N_2 et N_2O. La technique expérimentale permettant d'obtenir ces faisceaux a été présentée dans le chapitre expérimental. Nous rappelons que les faisceaux sont formés d'espèces moléculaires et atomiques.

Les spectres de masse des ions moléculaires et agrégats produits par impact de jets moléculaires N_2 et N_2O ainsi que par des faisceaux d'argon sur une cible de silicium de température 100K sont présentés sur la Fig. 3.14.

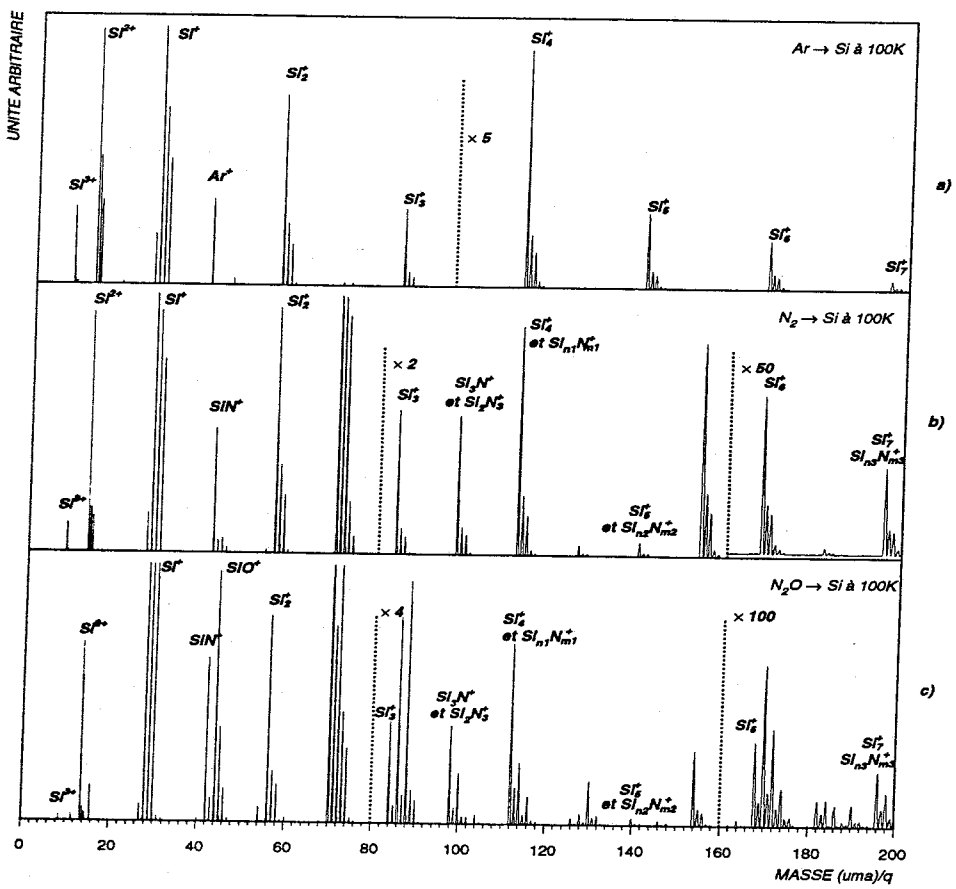

FIG. 3.14: *a) Spectres de masse des ions moléculaires et agrégats produits lors de la pulvérisation d'une cible de silicium à 100K par : a) un faisceau d'atomes d'argon neutres, b) un jet de molécules N_2, c) un jet de molécules N_2O.*

De nombreuses espèces sont produites en plus des agrégats purs de silicium lors de la pulvérisation d'une cible de silicium par des faisceaux de molécules N_2 et N_2O. Ces espèces sont constituées d'atomes de la cible et d'atomes du faisceau. Comme précédemment notre discussion portera sur l'étude du taux de production des agrégats de silicium purs Si_n^+ qui restent néanmoins présents dans les spectres.

Cependant, une difficulté liée au fait que les ions Si^+ et N_2^+ possédent des masses identiques doit être prise en compte. Il ne nous a pas été possible de travailler avec un isotope de l'azote autre que l'isotope 14 qui nous aurait permis de nous affranchir de ces problèmes de superposition. Par exemple, l'intensité du pic de masse 112 (Si_4^+ et autres espèces) est supérieure à celle du pic de masse 84 (Si_3^+) dans le cas de pulvérisation par des faisceaux de molécules N_2 et N_2O. L'inverse est observé lorsque l'on utilise des faisceaux d'atomes d'argon. L'augmentation de l'intensité du pic de masse 112 est liée à la présence d'agrégats différents de ceux de silicium pur Si_4^+. Ceci est également le cas pour le pic de masse 196, dont le taux de production relatif comparé à celui de la masse 168 est beaucoup plus élevé dans les expériences $N_2 \rightarrow$ Si que dans celles Ar $\rightarrow$ Si.

Nous présentons, à titre d'exemple dans la Fig. 3.15, le spectre de dissociation des agrégats de masse 196 produits lors des expériences de pulvérisation d'une cible de silicium à 100K par un faisceau d'azote. Notons que celui des agrégats de masse 112, produits dans des conditions similaires, a été présenté dans le chapitre expérimental (cf Chap. 2).

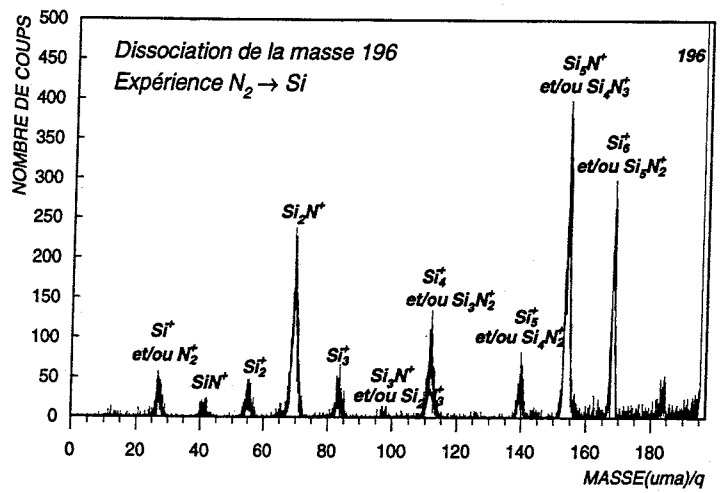

FIG. 3.15: *Dissociation des agrégats de masse 196 produits lors des expériences $N_2 \rightarrow$ Si à 100K.*

Ce spectre présente une allure tout à fait différente de celui de la Fig. 3.3 obtenu dans le cas d'expériences Ar $\rightarrow$ Si. Les pics de masse 42 et 154 attestent ici la présence d'azote dans certains des agrégats de masse 196. L'ensemble des dissociations effectuées montre que seuls les

pics de masse 56, 84 et 168 peuvent être attribués aux agrégats de silicium purs Si_2^+, Si_3^+, Si_6^+.

A titre d'exemple, nous présentons également dans la Fig. 3.16 le spectre de dissociation des agrégats de masse 168.

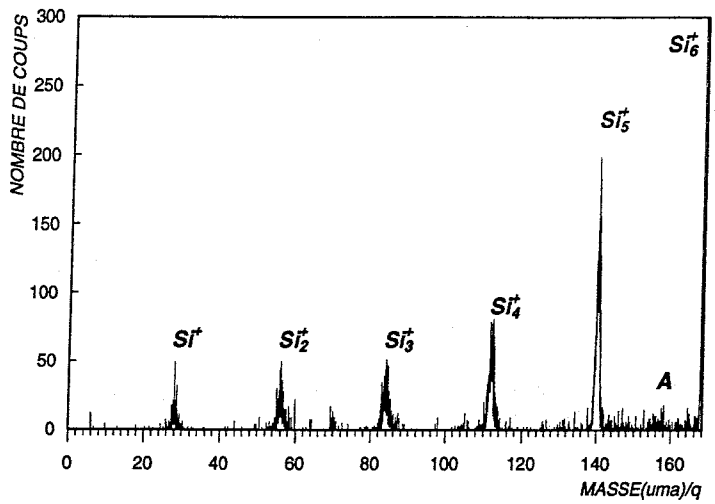

FIG. 3.16: *Dissociation des agrégats de masse 168 obtenus lors des expériences $N_2 \rightarrow Si$.*

Remarquons que ce spectre est très semblable à celui présenté dans la Fig. 3.3 dans le cas où l'agrégat de masse 168 (Si_6^+) est produit à partir de la pulvérisation d'une cible de silicium par un faisceau d'atomes d'argon.

Les mêmes types de fragments sont observés sur les deux spectres et leurs intensités relatives sont très similaires. Seuls quelques évènements visibles à la masse 70 (Si_2N^+) sont attribués à la présence d'azote. Néanmoins le nombre d'évènements présents dans ce pic reste négligeable.

Nous présentons dans la Fig. 3.17, en échelle log-log, les taux de production relatifs des agrégats de silicium purs de taille 2, 3 et 6 obtenus par impact de faisceaux de N_2, N_2O et d'argon sur des cibles de silicium à température ambiante (symboles en traits pleins) et à 100K (symboles en pointillés).

Par comparaison avec les résultats obtenus pour un faisceau d'argon, nous observons une augmentation de la valeur de δ plus importante dans le cas de faisceaux de molécules N_2O (4,64) que dans celui de faisceaux N_2 (3,94). Notons toutefois que ces valeurs de δ restent inférieures à celles mesurées lorsque la cible de silicium est placée dans un environnement de molécules d'oxygène.

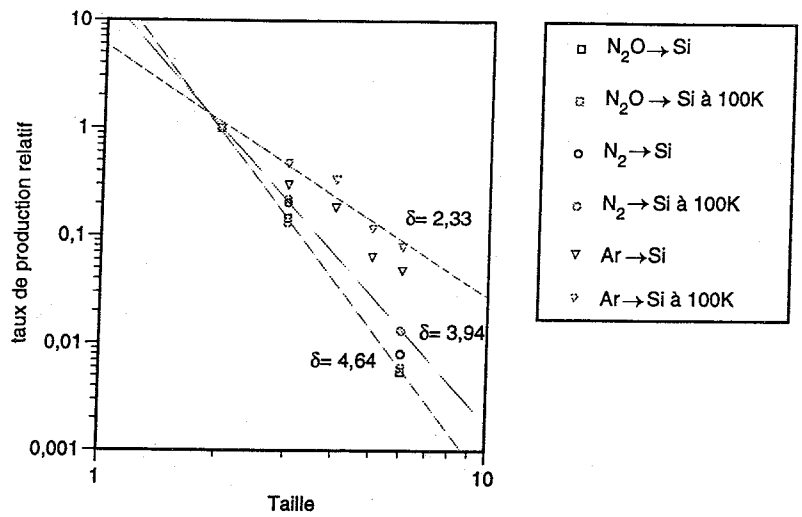

FIG. 3.17: *Taux de production relatifs, en échelle log-log, des agrégats de taille 2, 3 et 6 pour des faisceaux d'atomes d'argon, de molécules N_2 et N_2O à température ambiante et à 100K.*

Un comportement différent a été observé par Yamamoto et al. [11]. Dans ces expériences, les agrégats de silicium sont produits par impact de faisceaux de Xe^+ et de $SF_5{}^+$ d'énergie 4 keV sur une cible de silicium. Il faut noter que $SF_5{}^+$ (127 uma) et Xe^+ (132 uma) possèdent des masses voisines et par conséquent des vitesses équivalentes. Comme on peut l'observer sur la Fig. 3.18, la décroissance du taux de production relatif des agrégats $Si_n{}^+$ avec l'augmentation de la taille n est beaucoup plus faible dans le cas de faisceaux incidents constitués d'ions $SF_5{}^+$ que dans celui de faisceaux Xe^+.

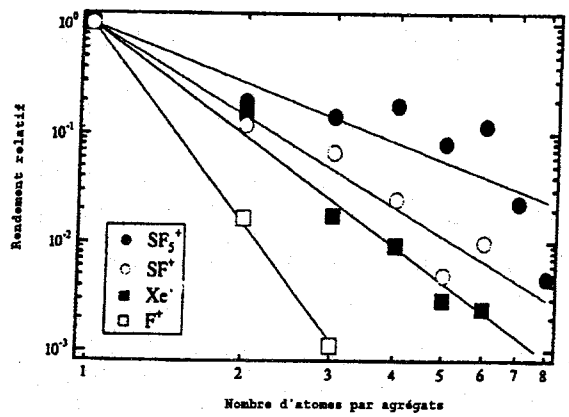

FIG. 3.18: *Taux de production relatifs des agrégats $Si_n{}^+$ produits lors de la pulvérisation de cibles de silicium par des faisceaux incidents de natures diverses, expériences réalisées par H. Yamamoto et al. [11].*

La production de gros agrégats est donc favorisée lorsque les projectiles utilisés sont des ions moléculaires. Ceci a également été observé par Brunelle et al. [58] lors de la pulvérisation de cibles solides par des faisceaux d'agrégats, ainsi que par Szymczak et al. [59] avec des faisceaux de molécules SF_5^+ et SF_6^-. Notons que les projectiles Ar (40 uma) et N_2O (42 uma) que nous utilisons ont aussi des masses voisines. Nous constatons que les valeurs δ des pentes des taux de production relatifs présentent quant à elles des comportements différents de ceux observés par Yamamoto. En effet, la valeur de δ obtenue dans notre cas est plus faible lorsque le faisceau incident est composé d'atomes d'argon, comportement opposé à celui observé par Yamamoto. Il faut cependant souligner que les faisceaux d'ions moléculaires SF_5^+ employés par cet auteur n'interagissent pas chimiquement avec les atomes de la cible et les seules espèces observées sont les agrégats de silicium. Dans notre situation, les éléments présents dans les jets moléculaires utilisés peuvent interagir avec la cible. De nombreux agrégats mixtes composés d'atomes de la cible et d'atomes du faisceau sont en effet produits en même temps que des agrégats purs de silicium.

On observe que la valeur de l'exposant augmente comme nous avons également pu le constater lors des expériences en présence d'un environnement gazeux d'oxygène (O_2). Comme précédemment, la présence d'oxygène dans le cas de N_2O (qui peut être implanté dans la cible) pourrait conduire à la fragilisation des liaisons Si-Si. Mais il faut bien noter que cette augmentation de la valeur de l'exposant dans le cas d'un faisceau de N_2 est également observé alors que ce comportement n'a pas été remarqué dans le cas des expériences en environnement gazeux de molécules N_2.

Nos expériences ont été réalisées à température ambiante et à 100K. Comme dans le cas de faisceaux d'argon, nous observons que la valeur de δ obtenue avec les faisceaux de molécules N_2 et N_2O est plus faible à basse température. Notons cependant que l'influence de la température est moins marquée dans le cas du faisceau de molécules N_2O que dans celui du faisceau de molécules N_2.

L'influence de l'énergie du faisceau a été étudiée dans de nombreuses expériences. Pour des cibles de silicium pulvérisées par des faisceaux constitués d'éléments inertes, K. Wittmaack a montré que la valeur de l'exposant augmente quand l'énergie du faisceau diminue. Ce résultat est à rapprocher de celui observé pour des ions moléculaires non inertes. Nous avons étudié l'influence de l'énergie du faisceau quand celui ci contient des éléments réagissant avec la cible. Nous présentons dans la Fig.3.19 en échelle log-log les taux de production des agrégats purs de silicium émis lors d'impacts de projectiles rapides de molécules N_2 d'énergie 3, 6 et 12 keV sur une cible de silicium à 80K pour les tailles d'agrégats 2, 3 et 6.

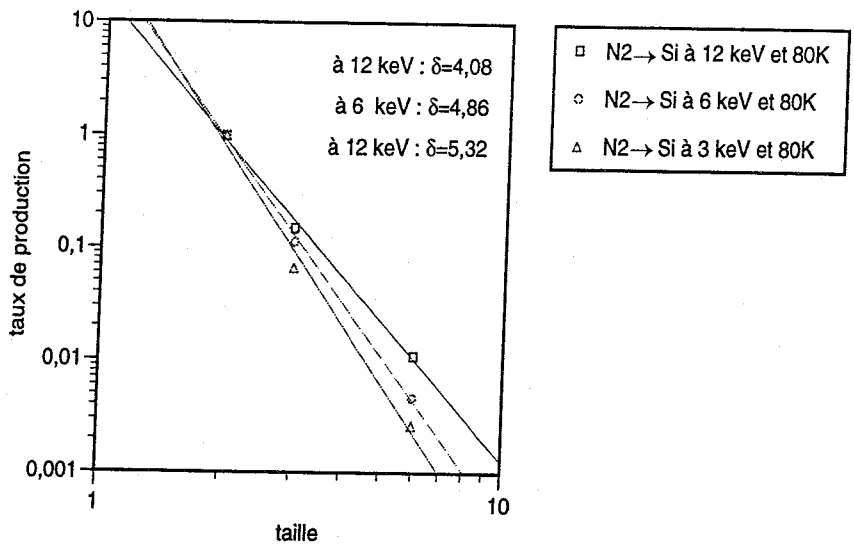

FIG. 3.19: *Taux de production relatifs, en échelle log-log, des agrégats de silicium purs de taille 2, 3 et 6 obtenus par pulvérisation de cibles de silicium par des faisceaux de molécules N_2 d'énergie 3, 6 et 12 keV.*

Les valeurs des exposants (4,08 ; 4,86 ; 5,32 à 12, 6 et 3 keV respectivement) croissent quand l'énergie du faisceau diminue. Il faut noter que l'effet est peut-être sous estimé, la proportion d'espèces atomiques dans le faisceau pouvant augmenter avec la vitesse. La variation observée est cependant en accord avec les résultats de K. Wittmaack [7].

L'ensemble de ces résultats obtenus avec des faisceaux moléculaires contenant des espèces réactives font apparaître que deux effets inverses sont en compétition : la diminution de la valeur de l'exposant, c'est à dire la formation favorisée de gros agrégats par impact moléculaire, est liée à l'augmentation de la densité d'énergie déposée localement comparé au cas de faisceaux atomiques. D'un autre côté, la formation d'agrégats de petites tailles est favorisée par la présence d'éléments réactifs (les constituants du faisceau) avec la cible.

Nous avons également étudié la production d'agrégats de silicium à partir de cibles de silice, situation dans laquelle l'élément silicium est présent dans la cible en même temps qu'un autre constituant : l'oxygène. Les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe suivant.

3.2 Production d'agrégats Si_n^+ par bombardement d'une cible de silice (SiO_2)

Dans les paragraphes précédents, les agrégats de silicium sont produits lors d'impacts de faisceaux d'atomes neutres d'argon rapides sur des cibles de silicium. Nous avons pu observer que des agrégats de Si_n^+ pouvaient également être produits à partir d'une cible de silice. C'est ce que nous présentons dans ce paragraphe.

3.2.1 Pulvérisation d'une cible de silice par un faisceau d'atomes d'argon

Avant de nous intéresser au taux de production d'agrégats purs de silicium, nous présentons dans la Fig. 3.20 le spectre de masse des ions produits par pulvérisation d'une cible de silice de température 100K par un faisceau d'atomes d'argon.

L'ensemble de la région de masse explorée, de 0 à 425 uma, fait apparaître une grande variété d'agrégats ionisés. Trois types d'agrégats sont observés sur ces spectres.

- Des agrégats de silicium purs (Si_n^+) de taille n comprise entre 1 et 4. La taille 5 n'a pas été détectée. Les taux de production de ces agrégats décroissent très rapidement avec la taille.
- Des agrégats mixtes constitués d'atomes d'oxygène et de silicium de type $(SiO_2)_n^+$ de taille n comprise entre 1 et 7 dont l'intensité décroît également quand la taille de l'agrégat augmente.
- Des agrégats mixtes d'oxygène et de silicium de type $Si_nO_m^+$ que nous présenterons au Chap. 5.
- On notera également dans ce spectre la présence des ions Si^{2+}, O^+ et O_2^+.

La cible de silice ayant pour stœchiométrie SiO_2 , nous étudierons les taux de production des agrégats $(SiO_2)_n^+$ dans le paragraphe suivant. Nous nous intéressons d'abord aux agrégats de silicium Si_n^+.

3.2.2 Taux de production des agrégats purs de silicium

3.2.2.a Taux de production des agrégats Si_n^+ produits dans les expériences $Ar \rightarrow SiO_2$

Sur le spectre de masse des ions produits par impact de faisceaux d'atomes d'argon d'énergie 12 keV sur une cible de silice de température de 100K (Fig. 3.20 a)), nous observons que l'intensité des pics de masse correspondant aux agrégats Si_n^+ décroît très rapidement quand la taille de l'agrégat augmente. L'agrégat de taille 5 n'est d'ailleurs pas détecté.

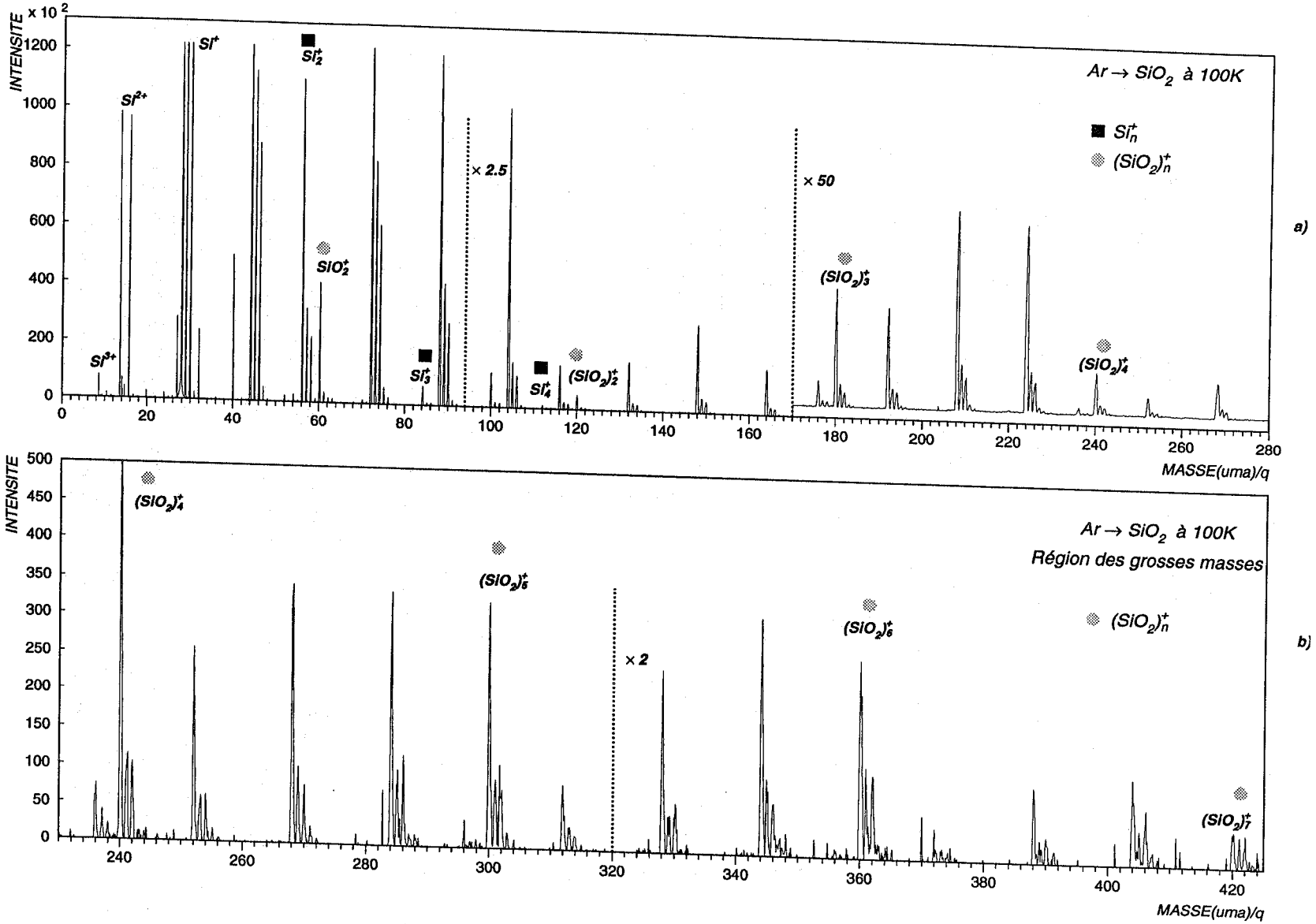

FIG. 3.20: *Spectres de masse des agrégats obtenus par bombardement d'une cible de silice à 100K par un faisceau d'atomes d'argon : a) région des masses comprises entre 0 et 280 uma, b) région des masses comprises entre 230 et 425 uma.*

Les taux de production relatifs de ces agrégats sont présentés en échelle log-log dans la Fig. 3.21 pour une cible de silice à température ambiante et à 100K. Nous avons également reporté dans cette figure, le taux de production des agrégats Si_n^+ produits lors de la pulvérisation d'une cible de silicium, ainsi que celui obtenus par Benninghoven et al. [27] lors du bombardement de cibles de silicium implantées en oxygène sur une épaisseur d'environ 100 Å, par des faisceaux d'ions Ar^+ .

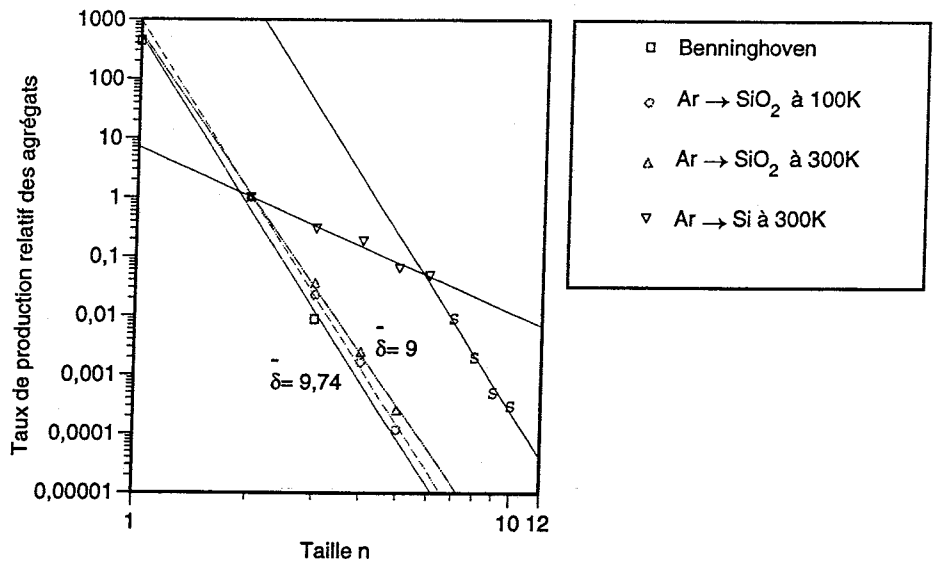

FIG. 3.21: *Evolution du taux de production relatif des agrégats de silicium purs de taille n comprise entre 2 et 9, en échelle log-log, obtenus par bombardement de cibles de silice et de silicium. Comparaison avec les résultats obtenus par Benninghoven et al. [27] sur cible de silice.*

Une décroissance en loi de puissance du taux de production des agrégats Si_n^+ quand la taille n (n étant compris entre 1 et 4) de l'agrégat augmente est à nouveau observée. La valeur de l'exposant est très grande (9,31), presque 2 fois celle obtenue pour le silicium en environnement de molécules O_2. Par ailleurs, nous constatons qu'il existe un très bon accord entre nos résultats expérimentaux et ceux obtenus par Benninghoven et al. [27]. L'ensemble de nos résultats montre qu'il y a une relation entre la quantité d'oxygène présent dans la région pulvérisée et la valeur de l'exposant de la loi de puissance.

Par ailleurs, la valeur de l'exposant observée à température ambiante (δ= 9) est inférieure à celle obtenue à 100K (δ= 9,74). Notons que ce comportement est différent de celui observé lorsque les agrégats Si_n^+ sont produits à partir d'une cible de silicium à température ambiante et à 100K.

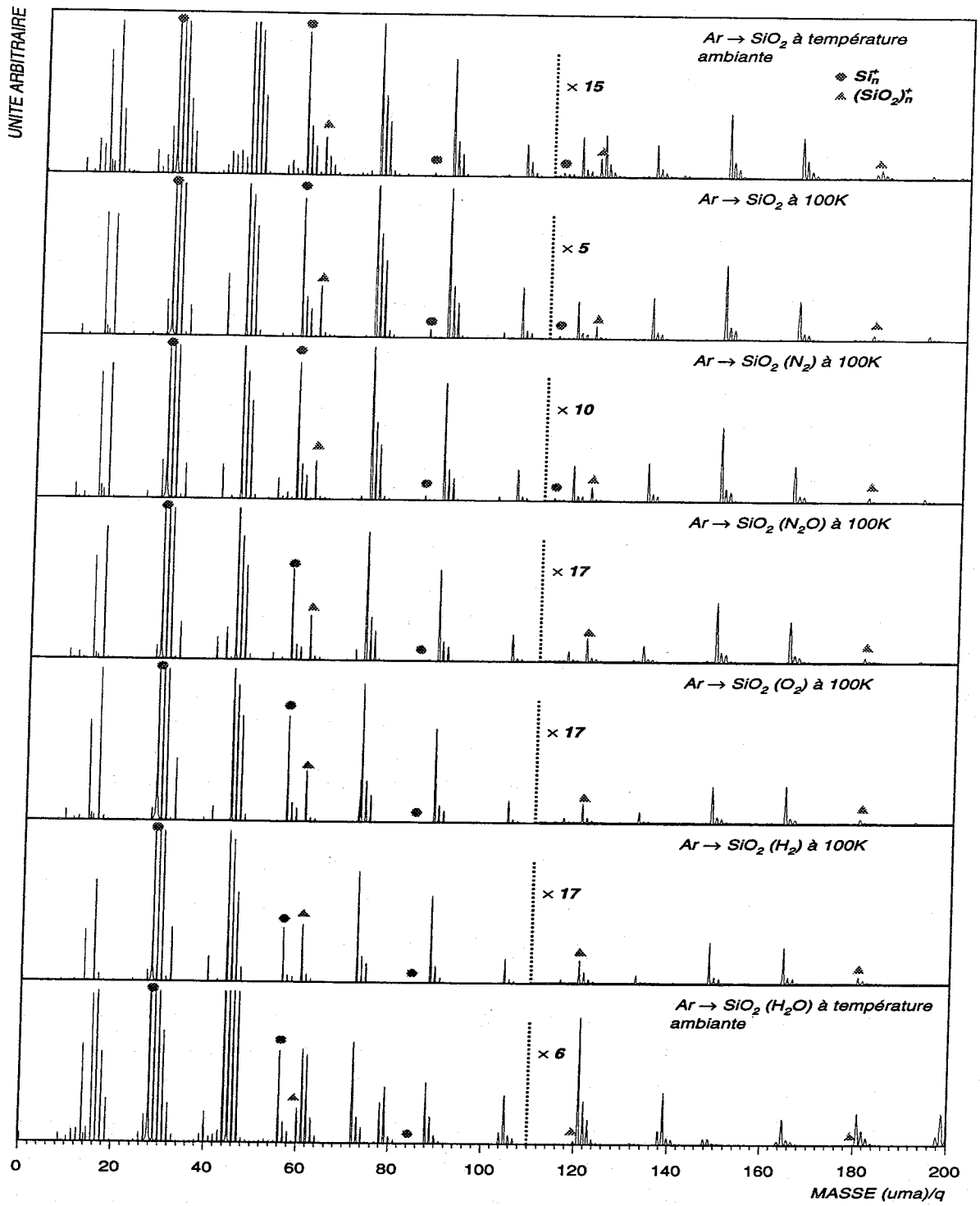

FIG. 3.22: *Spectres de masse des agrégats obtenus lors de la pulvérisation par un faisceau d'argon, d'une cible de silice placée dans différents environnements gazeux : gaz résiduel, N_2, N_2O, O_2, H_2 ou H_2O.*

3.2.2.b Taux de production des agrégats Si_n^+ obtenus par bombardement d'une cible de silice placée dans différents environnements gazeux

La cible de silice (SiO_2) a été placée successivement dans des environnements gazeux de molécules N_2, N_2O, O_2, H_2 et H_2O afin d'étudier l'influence de cet environnement sur le taux de production des agrégats. Les quantités de gaz introduites sont de $9{,}6\times10^{11}$ mol/cm^3 pour les gaz N_2, N_2O, H_2 et de $1{,}6\times10^{11}$ mol/cm^3 pour H_2O et O_2. Ces expériences ont été réalisées pour une température de la cible de 100K excepté pour l'eau. Les spectres des ions moléculaires formés lors de ces différentes situations expérimentales sont présentés dans la Fig. 3.22. On distingue deux situations. Comme dans le cas de la cible de silicium, les spectres obtenus lorsque la cible de silice est placée en environnement de molécules N_2 et N_2O et O_2 sont semblables à ceux de la situation de référence Ar $\rightarrow$ SiO_2. On constate cependant dans ces deux derniers cas que les intensités relatives des pics de masse 116 et 120 sont inversées par rapport à celles observées dans la situation de référence. En environnement de molécules H_2O et H_2, nous observons en plus des agrégats présents dans le spectre de référence, de nouveaux agrégats mixtes composés d'atomes de la cible et de l'environnement gazeux. Par exemple, avec un environnement de molécules H_2O, nous observons un pic à la masse 139 qui correspond à l'agrégat mixte $Si_2O_5H_3^+$. Avec un environnement de molécules H_2, on observe l'augmentation (certes faible) du pic de masse 121 correspondant à l'agrégat $(SiO_2)_2H^+$, relativement à l'intensité du pic de masse 120.

Par ailleurs, on peut relever certaines différences entre les spectres réalisés à température ambiante et à 100K pour les expériences Ar $\rightarrow$ SiO_2. En effet, à température ambiante, on observe une famille de pics autour du pic de masse 120, famille qui disparaît complètement dans le spectre à 100K. Compte tenu de l'importance de ces pics dans les spectres réalisés avec un environnement gazeux d'eau, la différence mentionnée ci-dessus est probablement liée à la présence de molécules d'eau dans le gaz résiduel.

Les taux de production des agrégats Si_n^+ produits à partir d'une cible de silice sont reportés sur la Fig. 3.23 (en échelle log-log) pour des tailles n comprises entre 1 et 4 dans le cas des différents environnements gazeux considérés.

Une décroissance du taux de production des agrégats Si_n^+ en loi de puissance quand la taille n de l'agrégat augmente est encore observée. De plus, la dépendance du taux de production avec la nature du gaz environnant est très similaire à celle obtenue pour la cible de silicium. En effet, la valeur des exposants obtenus lorsque la cible de silice est placée dans différents environnements gazeux est systématiquement supérieure à celle de la situation de référence. En particulier, la valeur de δ obtenue dans le cas d'un environnement de molécules H_2O (12,2) réagissant avec la cible est supérieure à celle obtenue dans le cas d'environnements de molécules N_2 et N_2O (de valeur respective 9,6 et 11,7) pour lesquels la production d'agrégats mixtes supplémentaires n'est pas observée.

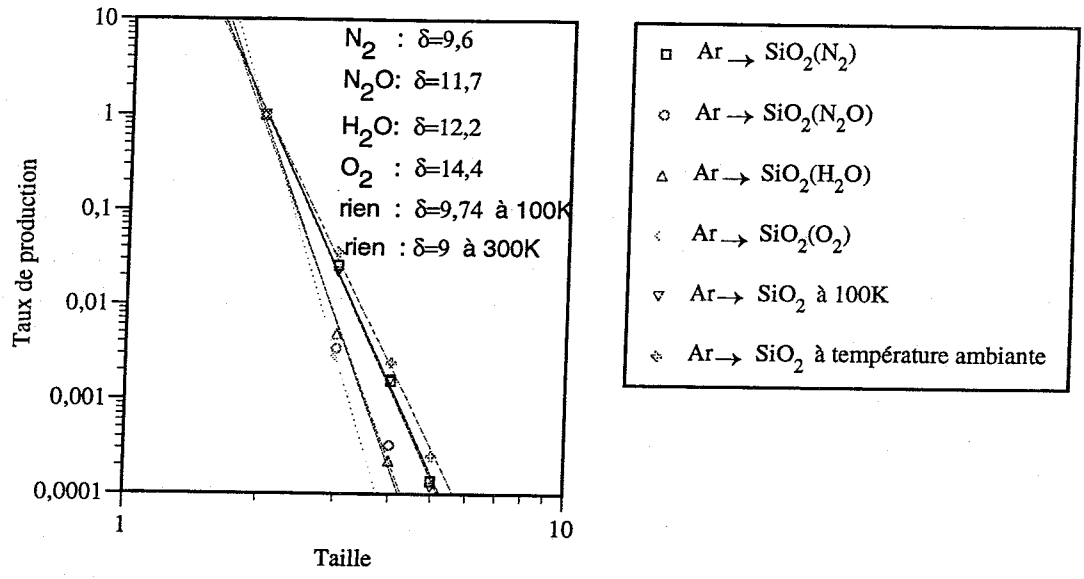

FIG. 3.23: *Taux de production relatifs des agrégats de silicium pur en fonction de leur taille n (2≤n≤5), obtenus par bombardement par un faisceau d'atomes d'argon d'une cible de silice (SiO_2) placée dans différents environnements gazeux.*

Notons la valeur particulièrement élevée de δ, égale à 14,4, obtenue dans le cas d'un environnement d'oxygène.

3.3 Production d'agrégats $(SiO_2)_n^+$ par pulvérisation d'une cible de silice (SiO_2)

Le spectre de masse des ions moléculaires produits par pulvérisation d'une cible de silice par un faisceau d'atomes d'argon est présenté dans la Fig. 3.20. Les pics de masse 60×n, avec n compris entre 1 et 8, observés sur les spectres de masse correspondent aux agrégats mixtes $(SiO_2)_n^+$, SiO_2 représentant la stœchiométrie de la cible de silice.

3.3.1 Taux de production des agrégats $(SiO_2)_n^+$ dans les expériences Ar → SiO_2

Les taux de production de ces agrégats diminuent de plusieurs ordres de grandeurs lorsque la taille de l'agrégat augmente. Nous avons reporté dans la Fig. 3.24 en échelle log-log, les taux de production relatifs des agrégats $(SiO_2)_n^+$ normalisés à l'intensité du pic correspondant à l'ion moléculaire SiO_2^+ pour les tailles n comprises entre 1 et 7.

Les taux de production présentés dans le cadre de droite sont extraits à partir de fichiers de données différents, les expériences ayant été réalisées à température ambiante dans des conditions similaires pour chacun de ces fichiers. Nous présentons dans le cadre de gauche les résultats obtenus lorsque la cible de silice est maintenue à une température de 100K.

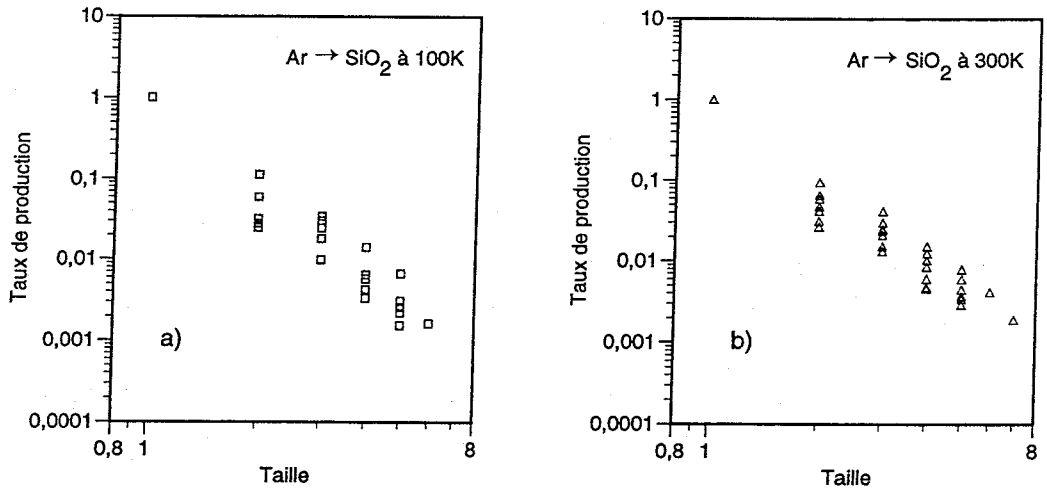

FIG. 3.24: *Taux de production relatif (en échelle log-log) des agrégats $(SiO_2)_n^+$ de tailles n comprises entre 1 et 7 pour différents fichiers de données. Cadre de droite : expérience $Ar \rightarrow SiO_2$ à température ambiante, cadre de gauche : $Ar \rightarrow SiO_2$ à 100K.*

Les points obtenus pour les différentes expériences permettent de juger de leur reproductibilité. La dispersion autour d'une valeur moyenne est un peu plus importante que dans le cas de la cible de silicium. Il faut noter que la cible de silice est isolante et que ceci rend la stabilisation des expériences plus difficile.

La valeur moyenne du taux de production calculée sur l'ensemble des fichiers précédents pour chacune des températures est présentée Fig. 3.25 en échelle log-log en fonction de la taille de l'agrégat.

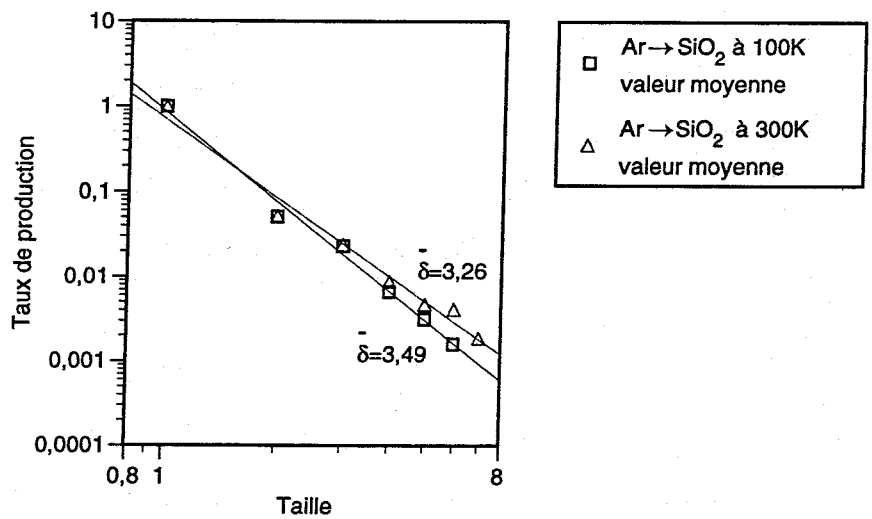

FIG. 3.25: *Taux de production relatif moyen des agrégats $(SiO_2)_n^+$ pour les tailles 1 à 5.*

Une décroissance du taux de production en loi de puissance $n^{-\delta}$ est observée pour les tailles de 1 à 5. Les données ne nous permettent pas d'étudier la région des tailles de 6 à 11 où nous avions observé une seconde loi de puissance pour les agrégats de silicium produits à partir d'une cible de silicium. Un comportement similaire du taux de production est observé pour les deux températures étudiées. La température de la cible semble influer de manière très faible sur le taux de production. Comme pour la production des agrégats de silicium à partir d'une cible de silice, la pente est légèrement plus forte à basse température.

A notre connaissance, la décroissance du taux de production en loi de puissance n'a été observée que dans le cas de cibles constituées d'un seul type d'atome. Ce résultat nouveau montre que le comportement en loi de puissance des taux de production apparaît également pour des agrégats constitués d'entités élémentaires de la cible dans le cas d'une cible constituée de deux types d'atomes.

3.3.1.a Influence de l'environnement gazeux sur la production d'agrégats $(SiO_2)_n^+$

La cible de silice a été successivement placée dans différents environnements gazeux tels que H_2, N_2, N_2O, H_2O ou O_2 dans des proportions identiques à celles mentionnées au paragraphe 3.2.2.b.

Nous présentons dans la Fig. 3.26 le taux de production des agrégats $(SiO_2)_n^+$ en fonction de la taille n de l'agrégat pour les différents environnements gazeux considérés.

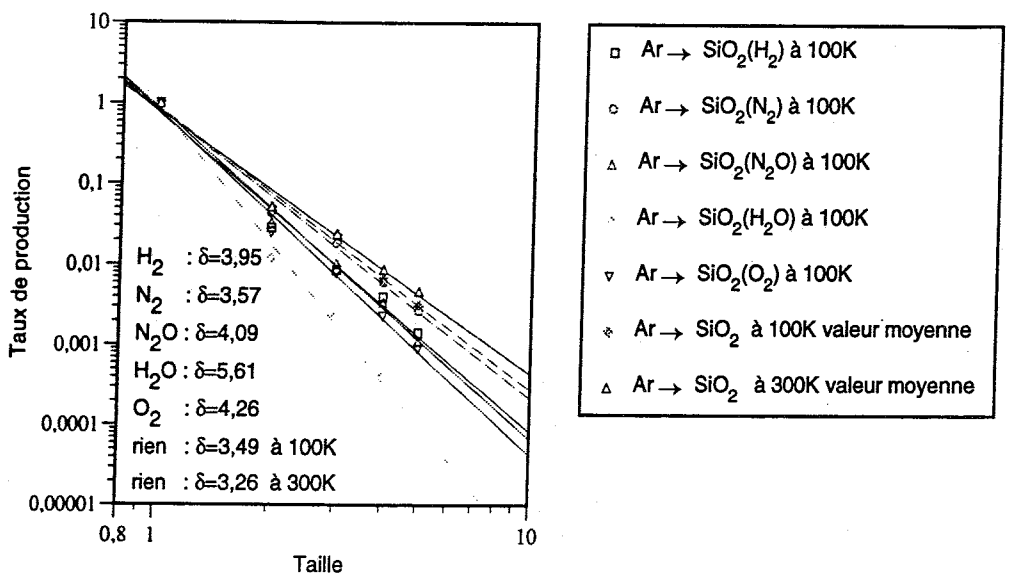

FIG. 3.26: *Taux de production relatifs, en échelle log-log, des agrégats $(SiO_2)_n^+$ produits par pulvérisation par un faisceau d'atomes d'argon d'une cible de silice placée dans des environnements gazeux de molécules H_2, N_2, N_2O, H_2O ou O_2.*

Une décroissance en loi de puissance du taux de production de ces agrégats est toujours observée. Comme dans le cas des agrégats de silicium produits à partir de la pulvérisation d'une cible de silicium placée dans différents environnements gazeux, nous observons là encore que la présence de cet environnement tend à augmenter la valeur des exposants. Dans les résultats précédents, nous avons distingué l'effet de l'eau et de l'oxygène qui, outre la production d'agrégats mixtes, augmentent fortement la valeur de l'exposant. Ici, nous remarquons que seule la courbe en présence d'eau se détache de manière importante.

3.3.1.b Influence de la nature du jet moléculaire sur la production d'agrégats $(SiO_2)_n{}^+$

Le taux de production des agrégats $(SiO_2)_n{}^+$ produits par bombardement d'une cible de silice de température 100K par des faisceaux de molécules N_2, N_2O a été extrait des spectres de masse. Les problèmes de superposition d'ions moléculaires de natures diverses dans un même pic de masse ne sont pas rencontrés dans ce cas comme nous avons pu le constater en réalisant les spectres de dissociation de certains de ces ions.

Nous présentons à titre d'exemple, dans la Fig. 3.27, le spectre de dissociation des agrégats de masse 120 ($(SiO_2)_2{}^+$) produits lors des expériences $N_2 \rightarrow SiO_2$.

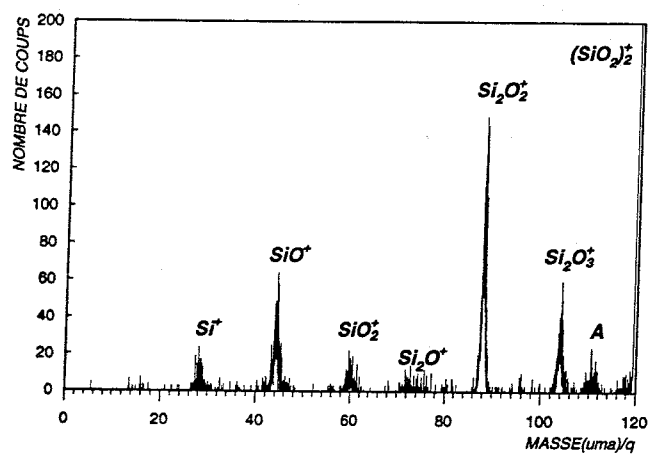

FIG. 3.27: *Dissociation des agrégats de masse 120 produits lors de la pulvérisation d'une cible de silice par un faisceau de molécules N_2.*

De nombreux fragments peuvent être observés sur ce spectre. Les pics correspondant aux fragments de masses 28, 44, 60, 72, 88 et 104 sont attribués respectivement aux ions Si^+, SiO^+, $SiO_2{}^+$, Si_2O^+, $Si_2O_2{}^+$ et $Si_2O_3{}^+$. Remarquons que les pics de masse 42 et 70 caractéristiques de la présence d'agrégats mixtes composés d'atomes de silicium et d'azote ne sont pas observés.

Les taux de production des agrégats $(SiO_2)_n{}^+$ obtenus par pulvérisation d'une cible de silice par des faisceaux de molécules N_2 et N_2O, sont reportés dans la Fig. 3.28 en échelle log-log pour des tailles d'agrégats comprises entre 1 et 6. Nous avons également reporté le taux de production de ces agrégats pour la situation de référence $Ar \rightarrow SiO_2$.

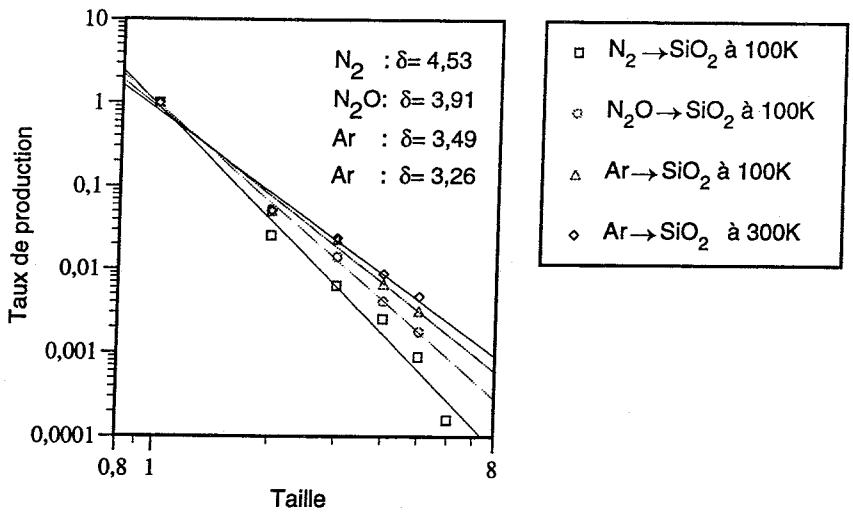

FIG. 3.28: *Taux de production relatifs, en échelle log-log, des agrégats $(SiO_2)_n{}^+$ de tailles comprises entre 1 et 6 produits par bombardement d'une cible de silice de température 100K par des faisceaux de molécules N_2, N_2O et par un faisceau d'atomes d'argon.*

Une décroissance du taux de production en loi de puissance quand la taille n de l'agrégat augmente est observée pour chacun des faisceaux moléculaires utilisés. Les valeurs des exposants sont néanmoins un peu plus élevées que celle obtenue avec le jet d'argon. Nous observons de nouveau que l'utilisation de faisceaux constitués d'éléments susceptibles de réagir avec la cible entraine une augmentation de la valeur de δ.

3.4 Conclusion

L'étude des taux de production relatifs des agrégats de silicium $Si_n{}^+$ produits lors de la pulvérisation d'une cible de silicium par un faisceau d'atomes d'argon a permis de mettre en évidence la décroissance du taux de production lorsque la taille n ($1<n<12$) de l'agrégat croît, et cela suivant deux lois de puissance en $n^{-\delta}$. Une rupture de pente est en effet observée à partir de la taille 6. Par ailleurs, cette mesure nous a permis de mettre en évidence la bonne reproductibilité des expériences et le bon accord de nos résultats avec les données disponibles dans la littérature.

Nous nous sommes également placés dans d'autres situations expérimentales pour étudier dans quelles mesures la présence d'éléments chimiques susceptibles de réagir avec le silicium pouvait influer sur le taux de production des agrégats de silicium : pulvérisation de la cible de

silicium placée dans un environnement gazeux, pulvérisation de cette cible par bombardement d'un faisceau de molécules N_2 ou N_2O, pulvérisation d'une cible de silice. Une décroissance en loi de puissance du taux de production des agrégats de silicium Si_n^+ a pu être observée sur l'ensemble des situations expérimentales explorées dans ce chapitre. Les valeurs de l'exposant δ dans les lois de décroissance pour chacune de ces situations ont permis de comparer les résultats, la situation de référence étant la pulvérisation du silicium sous impact d'argon.

Nous avons montré que le taux de production relatif des agrégats Si_n^+ dépend de la nature du gaz environnant la cible. Ainsi, pour des environnements gazeux de molécules O_2 et H_2O à partir desquels de nombreux agrégats mixtes sont formés, la production d'agrégats de silicium purs de "grande taille" semble particulièrement défavorisée (fortes valeurs de δ). Notons que la valeur de δ est plus importante dans le cas d'un environnement d'oxygène que dans celui d'un environnement d'eau. Pour ces deux environnements, les taux de production des agrégats Si_n^+ n'ont pu être extraits des données que jusqu'à la taille 6 en raison de problèmes de superposition avec les agrégats mixtes également formés. La décroissance du taux de production est nettement moins prononcée lorsque les environnements gazeux utilisés (H_2, N_2, N_2O) ne donnent pas lieu à la production d'agrégats mixtes. Notons que les valeurs de δ, obtenues dans le cas de ces différents environnements gazeux, sont supérieures à celle de la situation de référence. Les résultats obtenus à partir de la pulvérisation d'une cible de silice (SiO_2) font apparaître une loi de puissance mais avec une valeur de δ encore plus grande que celle observée pour la cible de silicium en présence d'oxygène (facteur 2). Quand la cible de silice est elle-même placée dans un environnement d'eau la valeur de l'exposant est encore plus grande.

La nature du projectile rapide influe sur la quantité d'énergie déposée localement comme cela a pu être montré avec des faisceaux d'espèces moléculaires non réactives. H. Yamamoto a montré avec des faisceaux de SF_5^+ que la production d'agrégats de silicium de "grande taille" est favorisée (δ plus faible) à comparer au cas où ils sont produits à partir d'un faisceau atomique inerte.

Nous avons utilisé des faisceaux moléculaires N_2 et N_2O réactifs avec la cible de silicium. L'influence de ces faisceaux sur le taux de production des agrégats de silicium est totalement différente de celle observée par Yamamoto avec des faisceaux moléculaires non réactifs. Les valeurs de l'exposant δ que nous avons obtenues pour ces deux faisceaux moléculaires (N_2 et N_2O) sont en effet supérieures à celle obtenue avec un faisceau d'argon. La production relative de gros agrégats de silicium par rapport à de petits agrégats n'est donc pas favorisée lorsque l'on utilise des faisceaux de molécules N_2 et N_2O. Il faut noter que, dans cette situation, des agrégats mixtes silicium, azote et le cas échéant oxygène sont observés. Par contre, nous avons montré que l'augmentation de l'énergie du faisceau de molécules N_2 notamment conduisait comme attendu à une augmentation de l'énergie déposée localement et ainsi à une diminution du coefficient δ. Ainsi, l'ensemble de ces résultats obtenus avec des

faisceaux moléculaires font apparaître la compétition de deux effets : l'augmentation de la densité d'énergie déposée localement qui tend à favoriser la production de gros agrégats et, à l'inverse, la présence d'éléments susceptibles de former des agrégats mixtes. Il apparaît en particulier que la présence d'oxygène à la surface de la cible ou à l'intérieur de celle-ci influe fortement sur la dépendance du taux de production avec la taille de l'agrégat. Cependant, si l'oxygène peut être présent dans la cible ou apporté par l'environnement gazeux sous forme de molécules O_2 ou sous forme de vapeur d'eau, l'oxygène présent dans N_2O ne semble pas actif quand ce gaz constitue l'environnement gazeux de la cible. Par contre un effet important est observé quand on utilise un faisceau de molécules N_2O. De même nous avons observé que l'azote présent sous forme gazeuse dans N_2 et N_2O n'avait pas d'effet important alors que l'azote présent dans le faisceau rapide N_2 contribuait à inhiber fortement la production des gros agrégats.

L'étude menée sur les agrégats de silicium Si_n^+ a également été effectuée sur les agrégats $(SiO_2)_n^+$ ($1<n<7$) produits à partir d'une cible de silice, de stœchiométrie SiO_2. Une décroissance du taux de production en loi de puissance $n^{-\delta}$ est encore observée. A notre connaissance, cette dépendance en loi de puissance n'avait été observée jusqu'à présent que pour des agrégats produits à partir d'une cible homonucléaire. Notons que la valeur de δ obtenue est supérieure à celle observée pour les agrégats de silicium produits à partir d'une cible de silicium. L'influence de l'environnement gazeux sur le taux de production des agrégats $(SiO_2)_n^+$ est similaire à celle observée pour la production des agrégats de silicium. Il faut cependant noter que l'effet de l'oxygène est beaucoup plus faible (effet analogue à celui observé pour les gaz ne conduisant pas à la production d'agrégats mixtes). Les expériences réalisées avec des faisceaux de molécules N_2 et N_2O mettent en évidence une augmentation de la valeur de δ. Cependant, pour la cible de silice, le faisceau de molécules N_2 a un effet plus important que les faisceaux de N_2O, alors que l'inverse est observé pour les agrégats de silicium produits à partir d'une cible de silicium. On remarque que, dans l'ensemble de ces résultats, la présence d'oxygène sous forme gazeuse O_2 ou dans le faisceau N_2O semble avoir une influence plus faible sur les taux de production.

L'effet de la température de la cible, 100K et température ambiante, sur le taux de production des agrégats de silicium et de $(SiO_2)_n^+$ a été étudié dans les cas de la pulvérisation des cibles de silicium et de silice par un faisceau d'atomes d'argon. D'une manière générale, l'effet (20%) est faible compte tenu du fort écart de température considéré et surtout quand on le compare aux différentes variations observées dans les différentes situations expérimentales considérées. Nous avons observé que la valeur de δ est plus faible à 100K qu'à température ambiante pour la production des agrégats Si_n^+ à partir de la cible de silicium. Par contre, l'inverse est observé lorsque les agrégats Si_n^+ et $(SiO_2)_n^+$ sont produits à partir de la cible de silice. Notons que l'effet observé est plus faible dans le cas de la cible de silice que dans le cas

de la cible de silicium.

L'ensemble des valeurs des exposants δ obtenues pour la distribution en taille des agrégats de silicium purs Si_n^+ à partir de cibles de silicium et de silice pour les différentes situations explorées sont reportées dans le Tab. 3.1. Celles obtenues pour la distribution en taille des agrégats $(SiO_2)_n^+$ produits lors de la pulvérisation de cibles de silice pour les différentes situations expérimentales explorées sont reportées dans le Tab. 3.2.

Nature de la cible et situation expérimentale	*Type d'expériences*	*Loi de puissance et valeurs de δ pour les agrégats Si_n^+*
Cible de silicium (Si) à température ambiante et à 100K	Ar→Si	taille 2 à 6, δ= 2,8 taille 6 à 10, δ= 10,4
	Ar→Si à 100K	taille 2 à 6, δ= 2,33 taille 6 à 10, δ= 11,6
Cible de silicium (Si) pour des environnements gazeux de nature différente	Ar→Si(O_2) à 100K	taille 2 à 6, δ= 5,2
	Ar→Si(H_2O)	taille 2 à 6, δ= 3,8
	Ar→Si(N_2O) à 100K	taille 2 à 6, δ= 2,9 taille 6 à 10, δ= 11,1
	Ar→Si(N_2) à 100K	taille 2 à 6, δ= 3,26 taille 6 à 10, δ= 11,5
	Ar→Si(H_2) à 100K	taille 2 à 6, δ= 2,88 taille 6 à 10, δ= 11,3
Cible de silicium (Si) et faisceaux de molécules N_2 et N_2O	N_2→Si	taille 2, 3 et 6, δ= 4,42
	N_2→Si à 100K	taille 2, 3 et 6, δ= 3,94
	N_2O→Si	taille 2, 3 et 6, δ= 4,73
	N_2O→Si à 100K	taille 2, 3 et 6, δ= 4,64
Cible de silice (SiO_2)	Ar→SiO_2	taille 2 à 5, δ= 9
	Ar→SiO_2 à 100K	taille 2 à 5, δ= 9,74
Cible de silice (SiO_2) pour des environnements gazeux de nature différente	Ar→SiO_2(O_2) à 100K	taille 2 à 4, δ= 14,4
	Ar→SiO_2(H_2O)	taille 2 à 4, δ= 12,2
	Ar→SiO_2(N_2O) à 100K	taille 2 à 5 δ= 11,7
	Ar→SiO_2(N_2) à 100K	taille 2 à 5, δ= 9,6

TAB. 3.1: *Valeurs des exposants δ de la distribution en taille en loi de puissance des agrégats de silicium purs Si_n^+ obtenus à partir de la pulvérisation de cibles de silicium et de silice pour les différentes situations expérimentales explorées.*

Nature de la cible et situation expérimentale	*Type d'expériences*	*Loi de puissance et valeurs de δ pour les agrégats $(SiO_2)_n^+$*
Cible de silice (SiO_2)	Ar→SiO_2	taille 1 à 5, δ= 3,26
	Ar→SiO_2 à 100K	taille 1 à 5, δ= 3,49
Cible de silice (SiO_2) pour des environnements gazeux de nature différente	Ar→SiO_2(O_2) à 100K	taille 1 à 5, δ= 4,26
	Ar→SiO_2(H_2O)	taille 1 à 5, δ= 5,6
	Ar→SiO_2(N_2O) à 100K	taille 1 à 5 δ= 4,09
	Ar→SiO_2(N_2) à 100K	taille 1 à 5, δ= 3,57
	Ar→SiO_2(H_2) à 100K	taille 1 à 5, δ= 3,95
Cible de silice (SiO_2) et faisceaux de molécules N_2 et N_2O	N_2→SiO_2 à 100K	taille 1 à 6 δ= 4,53
	N_2O→SiO_2 à 100K	taille 1 à 6, δ= 3,91

TAB. 3.2: *Valeurs des exposants δ de la distribution en taille en loi de puissance des agrégats $(SiO_2)_n^+$ obtenus à partir de la pulvérisation de cibles de silice pour les différentes situations expérimentales explorées.*

Chapitre 4

Taux de production des agrégats mixtes $Si_nH_p{}^+$

Dans ce chapitre, nous étudions les familles d'agrégats mixtes $Si_nH_p{}^+$ produits par pulvérisation de cibles de silicium et de silice placées dans des environnements de molécules d'eau ou de molécules d'hydrogène. Nous étudierons notamment comment la manière dont est apportée l'hydrogène à proximité du lieu de l'interaction, sous forme d'environnement de molécules d'hydrogène ou de molécules d'eau, influe sur la production d'agrégats.

4.1 Formation d'agrégats $Si_nH_p{}^+$ par pulvérisation de cibles de silicium en environnement d'hydrogène ou d'eau par impact d'argon

Nous avons envisagé la production d'agrégats mixtes $Si_nH_p{}^+$ à partir de la pulvérisation d'une cible de silicium placée dans des environnements gazeux variés. L'hydrogène nécessaire à la production de cette famille est apporté dans l'environnement de la cible sous forme de molécules H_2 ou H_2O. La production de ces agrégats par impact de faisceaux d'hydrogène sur une cible de silicium n'a pu être réalisée, ces faisceaux n'ayant pu être produits de façon stable au laboratoire.

Comme dans le chapitre précédent, nous prenons comme situation expérimentale de référence le cas de la pulvérisation d'une cible de silicium à 100K par un faisceau d'atomes d'argon. En effet, dans de telles conditions de température, l'eau contenue dans le gaz résiduel très réactive avec le silicium est partiellement pompée par le dispositif de mise en froid. Les seules espèces alors présentes sur les spectres de masse sont des agrégats de silicium purs. La comparaison des spectres obtenus au cours des différentes situations expérimentales explorées avec celui de la situation de référence (Ar $\rightarrow$ Si à 100K) nous permet de mettre en évidence de façon qualitative la production de nouvelles familles d'agrégats. Notons qu'un spectre de masse est réalisé avant toute introduction de gaz. Ceci nous permet de contrôler la propreté de la cible et la qualité du vide.

Les quantités de gaz introduites sont de $1{,}6\times10^{12}$ mol/cm^3 pour H_2 et de $3{,}2\times10^{11}$ mol/cm^3 pour H_2O. Ces expériences ont également été réalisées dans le cas d'un environnement gazeux de molécules D_2O. Notons que les expériences en environnement de molécules H_2 sont réalisées pour une température de 100K. Ceci n'est pas possible lorsque l'on utilise un environnement de molécules H_2O et D_2O en raison de problèmes d'isolation électrique. Les expériences réalisées avec un environnement de molécules D_2O nous permettent de contrôler que les atomes d'hydrogène présents dans les espèces formées proviennent bien des molécules d'eau introduites. La quantité de D_2O présente dans l'environnement de la cible est de $2{,}9\times10^{11}$ mol/cm^3.

Nous présentons dans la Fig. 4.1 les spectres de masse limités aux régions correspondant aux agrégats Si_n^+ de tailles n comprises entre 2 et 6, pour les quatre situations expérimentales envisagées.

La distribution des pics de masse correspondant à l'ion Si^+ n'est pas présentée en raison de la saturation du détecteur liée à l'intensité très importante de cet ion. Par ailleurs, pour les tailles supérieures à 6, la superposition d'agrégats purs de silicium avec des agrégats mixtes formés d'atomes de silicium et d'oxygène dans les pics de masse M=n×28 rend impossible la mise en évidence des familles $Si_nH_p^+$ ainsi que l'extraction des taux de production de ces agrégats mixtes.

Les agrégats $Si_nH_p^+$ sont attendus dans la distribution des pics de masse situés à droite du pic correspondant à l'agrégat de silicium pur. Précisons que, pour chacun des graphes reportés sur cette figure, le choix des échelles est arbitraire. Par conséquent, les intensités relatives d'une taille d'agrégat à l'autre ne sont pas respectées.

Les agrégats purs de silicium obtenus à partir de la pulvérisation d'une cible de silicium à 100K et présentés dans la Fig. 4.1 sont extraits du spectre de masse de la Fig. 3.1 du Chap. 3. Dans cette figure, nous observons que les agrégats de silicium purs Si_n^+ caractérisés par leur masse M= n×28 sont produits avec un ensemble de pics de masse M+1, M+2,... M+p dus aux contributions isotopiques comme cela a déjà été mentionné au chapitre précédent. Ainsi le premier pic de masse M+1 situé à droite du pic de masse M correspond à l'agrégat $^{28}Si_{n-1}{}^{29}Si^+$. L'intensité relative des pics de masse M+p décroît avec l'augmentation de p.

Lorsque la cible de silicium est placée dans un environnement gazeux de molécules H_2, les intensités des pics de masse M+p relativement au pic de masse M semblent identiques à celles observées dans la situation de référence. Une comparaison plus précise sera effectuée sur les taux de production dans le paragraphe suivant.

En revanche dans le cas d'un environnement de molécules H_2O, la comparaison de la distribution des agrégats Si_n^+ à celle de la situation de référence montre d'importantes différences. Celles-ci semblent d'ailleurs évoluer avec la taille de l'agrégat et sont liées à la présence de molécules H_2O dans l'environnement de la cible.

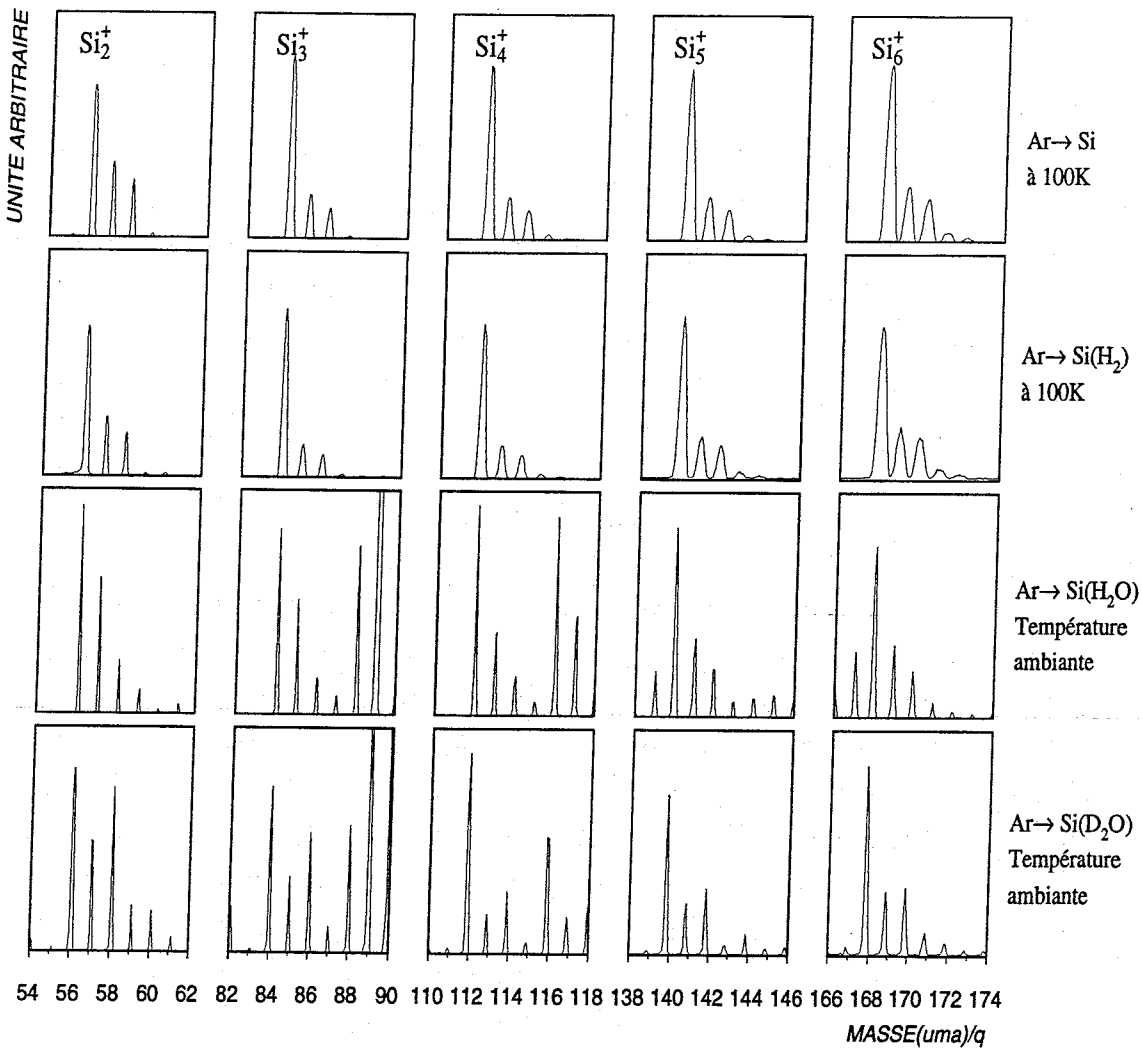

FIG. 4.1: *Spectres de masse des agrégats Si_n^+ obtenus par bombardement d'une cible de silicium par un faisceau d'atomes d'argon rapides (12 keV), sans environnement gazeux et pour des environnements de molécules H_2, H_2O et D_2O.*

Ceci est d'ailleurs confirmé par l'utilisation d'eau deutériée D_2O. On remarque en effet dans la distribution de l'agrégat de taille 2 (masse 56), produit lors des expériences Ar → Si(H_2O), que l'intensité du pic de masse 57 relativement à celui de masse 56 est plus importante que celle observée dans la distribution de référence. Dans le cas d'un environnement de molécules D_2O, c'est le pic de masse 58 qui présente un comportement différent. Nous remarquons également dans ce cas que l'intensité du pic de masse 57 relativement à celui de masse 56 est anormalement élevée. Les expériences sont en fait réalisées à température ambiante pour ces deux environnements

gazeux et de l'eau H_2O, présente dans le gaz résiduel, réagit également avec la cible de silicium. L'augmentation des pics de masse 57 dans l'expérience Ar $\rightarrow$ Si(H_2O) et de masse 58 dans l'expérience Ar $\rightarrow$ Si(D_2O) est due à la formation d'agrégats Si_2H^+ dans le premier cas et d'agrégats Si_2D^+ dans le second cas.

De façon plus générale, la comparaison avec la situation de référence nous permet de constater que l'intensité des pics de masse M+1 (cas H_2O) et M+2 (cas D_2O) relativement au pic de masse M est plus importante pour l'ensemble des tailles d'agrégats présentés. Ceci indique qu'un atome d'hydrogène (ou de deutérium) entre dans la composition de certaines espèces moléculaires présentes dans les pics de masse M+1 (ou M+2). Cette augmentation est due à la formation d'agrégats $^{28}Si_nH^+$ ($^{28}Si_nD^+$) dont la contribution s'ajoute à celle du composé isotopique de l'agrégat de silicium pur de taille n et de masse M. Notons cependant que l'intensité des pics de masse M+1 (respectivement M+2) relativement au pic de masse M tend à diminuer quand la taille de l'agrégat augmente.

Nous constatons que l'intensité des pics de masse M+4 observés dans la distribution des agrégats Si_3^+ et Si_4^+ lors des expériences en environnement de molécules H_2O et D_2O est considérablement plus élevée que celle des pics de masse M+4 pour les agrégats de taille 2, 5 et 6 produits au cours des mêmes expériences. Dans le cas d'un environnement de molécules D_2O, le pic de masse M+4 peut être attribué à la production d'agrégats $Si_nD_2^+$ contenant deux atomes de deutérium mais également à celle d'agrégats mixtes formés d'atomes d'oxygène et de silicium. En revanche, il ne peut être dû qu'à la présence de l'agrégat mixte formé d'atomes de silicium et d'oxygène dans le cas d'un environnement de molécules H_2O. Par exemple, le pic de masse 88 observé dans la distribution de l'agrégat Si_3^+ dans les expériences Ar $\rightarrow$ Si(D_2O) peut correspondre à l'agrégat $Si_3D_2^+$ mais également à $Si_2O_2^+$. Nous présentons le spectre de dissociation de l'ion de masse 88 dans la Fig. 4.2.

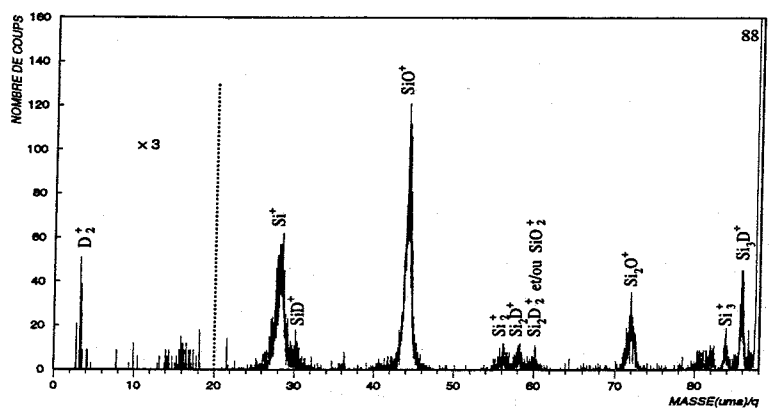

FIG. 4.2: *Dissociation induite par collision sur une cible gazeuse d'argon de l'agrégat de masse 88 produit dans l'expérience Ar $\rightarrow$ Si(D_2O).*

De nombreux fragments sont présents sur ce spectre. En premier lieu, notons l'observation du fragment de masse 84 (Si_3^+). Cela constitue la preuve expérimentale de la formation de l'agrégat $Si_3D_2^+$ à partir du deutérium de D_2O.

On remarque aussi le pic de masse 86 qui peut correspondre à l'agrégat Si_3D^+ mais également à l'agrégat Si_3^+ formé d'atomes d'isotopes du silicium. Les agrégats Si_3D^+ seraient alors formés par perte d'un atome de deutérium après la collision.

L'observation des fragments de masse 44 (SiO^+) et 72 (Si_2O^+) dans ce spectre met en évidence la présence de l'agrégat mixte $Si_2O_2^+$ dans le pic de masse 88.

Ainsi, cet exemple illustre comment le spectre de dissociation permet de signer la présence d'agrégats mixtes de silicium et d'hydrogène (ou de deutérium) mais montre aussi la complexité de la situation due à la composition isotopique et éventuellement à la superposition avec des agrégats de nature différente. Sur ce dernier point, si l'utilisation d'eau lourde permet de signer l'action de l'eau introduite autour de la cible, l'analyse quantitative des productions d'agrégats de silicium deutériés est plus difficile du fait de la superposition avec des espèces de nature différente.

Pour les agrégats mixtes de silicium et d'hydrogène, il n'y a pas de problèmes de superposition avec des espèces de nature différente, tant que l'agrégat mixte $Si_nH_p^+$ ne contient pas plus de trois atomes d'hydrogène. Cependant les contributions isotopiques restent présentes dans les pics de masse M+1, M+2, M+3.

A titre d'exemple, et pour mettre en évidence l'importance de cette contribution, nous présentons dans la Fig. 4.3 les spectres de dissociation des agrégats de masse 30 et 31 (Fig. 4.3 a) et 4.3 b) respectivement) qui peuvent être associés aux agrégats $^{28}SiH_2^+$ et $^{28}SiH_3^+$ formés lors des expériences en environnement de molécules H_2O. Ces spectres sont comparés à ceux de leurs homologues deutériés $^{28}SiD_2^+$ et $^{28}SiD_3^+$ (Fig. 4.3 c) et Fig. 4.3 d) respectivement) de masse 32 et 34 obtenus lors des expériences en environnement de molécules D_2O. Ces agrégats sont produits dans les conditions expérimentales décrites en début de ce chapitre. La fraction du faisceau incident dissocié est de l'ordre de 30%.

A chacune des masses dissociées présentées ici correspond en fait plusieurs types d'agrégats. En effet, si l'on tient compte des contributions isotopiques des atomes du silicium, le pic de masse 30 peut être attribué aux agrégats $^{28}SiH_2^+$, $^{29}SiH^+$ et $^{30}Si^+$ et la masse 31 aux agrégats $^{28}SiH_3^+$, $^{29}SiH_2^+$ et $^{30}SiH^+$ (dans les expériences en environnement de molécules H_2O). Dans le cas où la cible de silicium est placée dans un environnement de molécules D_2O, le pic de masse 32 correspond aux agrégats $^{28}SiD_2^+$ et $^{30}SiD^+$. Le pic de masse 34 correspond aux agrégats $^{28}SiD_3^+$ et $^{30}SiD_2^+$.

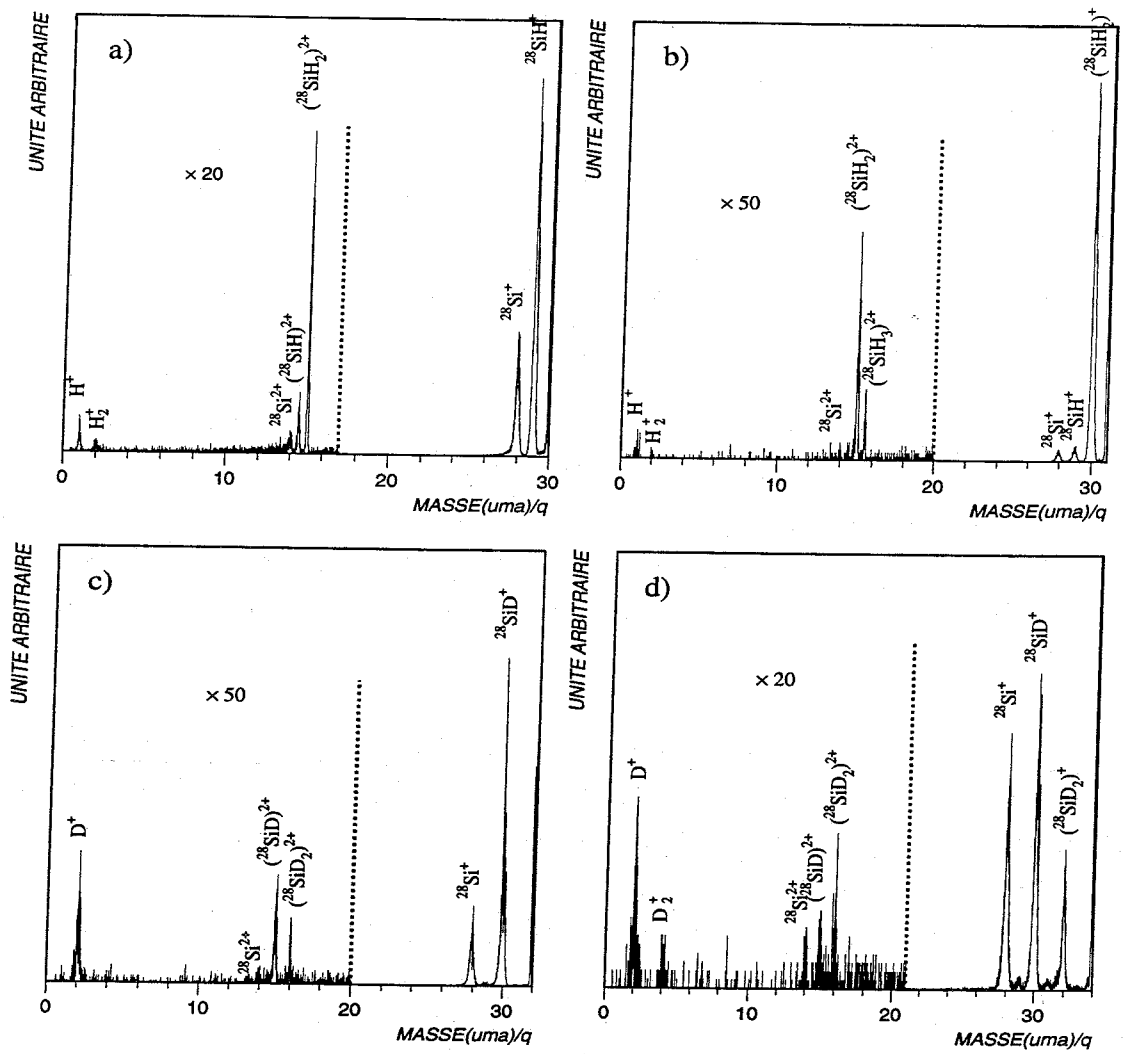

FIG. 4.3: *Spectres de dissociation d'agrégats de masses différentes : - produits dans les expériences $Ar \rightarrow Si(H_2O)$: a) masse 30 (SiH_2^+) 75% de transmis; b) masse 31 (SiH_3^+) 70% de transmis, - produits dans les expériences $Ar \rightarrow Si(D_2O)$: c) masse 32 (SiD_2^+) 65% de transmis; d) masse 34 (SiD_3^+) 70% de transmis.*

Les spectres de dissociation des agrégats présents dans les pics de masse 30, 31, 32 et 34 comportent plusieurs pics correspondant aux différents fragments possibles. En fait, chacun des pics peut correspondre à des fragments de nature diverse (liée à la contribution isotopique du silicium). Par exemple, le fragment de masse 29 observé sur le spectre de dissociation de la masse 30 correspond à l'ion $^{28}SiH^+$ mais également à $^{29}Si^+$. Par souci de clarté, seuls sont reportés les noms des fragments comportant du silicium 28.

La comparaison des spectres de dissociation des agrégats de masse 30 et 31 à ceux de leurs "homologues" deutériés de masses 32 et 34 révèle quelques différences. En effet, les intensités

relatives des pics correspondant aux fragments de même nature, si l'on néglige les contributions isotopiques du silicium dans les spectres de dissociation des agrégats de masse 30 et 32 ainsi que 31 et 34, sont très différentes. Par exemple, les intensités relatives des pics correspondant aux fragments $^{28}Si^{2+}$, $(^{28}SiH)^{2+}$, $(^{28}SiH_2)^{2+}$ de la figure a) (masse 30) sont très différentes de celles des pics correspondant aux fragments $^{28}Si^{2+}$, $(^{28}SiD)^{2+}$, $(^{28}SiD_2)^{2+}$ de la figure c) (masse 32). La même chose est observée sur les spectres de dissociation des agrégats de masse 31 et 34 : les intensités relatives des pics de masse correspondant aux fragments $^{28}Si^{+}$, $^{28}SiH^{+}$, $^{28}SiH_2{}^{+}$ sur la figure b) sont très différentes de celles des pics correspondant aux fragments de même nature ($^{28}Si^{+}$, $^{28}SiD^{+}$, $^{28}SiD_2{}^{+}$) de la figure d). Les différences observées entre les spectres de dissociation des espèces hydrogénées et deutériées sont liées à l'importance des contributions isotopiques qui ne doivent pas être négligées.

Par ailleurs, nous observons la présence des ions moléculaires H^{+} et $H_2{}^{+}$ (figure a)) ainsi que celle de D^{+} et $D_2{}^{+}$ (figure b)) sur les spectres de dissociation des agrégats de masse 30 et 32 . Le fragment de masse 28 est également observé sur ces deux spectres. Ce pic est attribué sans ambiguité à la présence de l'ion $^{28}Si^{+}$. Notons que l'observation de ce dernier garantit le fait que des espèces $^{28}SiH_2{}^{+}$ ainsi que $^{28}SiD_2{}^{+}$ contenant deux atomes d'hydrogène ou de deutérium ont bien été formées. De même, nous observons sur les spectres de dissociation des agrégats de masse 31 et 34 (Fig. 4.3 b) et d) respectivement) la présence du pic de masse 28 qui indique que des agrégats $^{28}SiH_3{}^{+}$ et $^{28}SiD_3{}^{+}$ contenant, respectivement trois atomes d'hydrogène et trois atomes de deutérium, ont bien été formés dans ces conditions. L'expérience avec l'eau deutériée valide l'hypothèse que l'hydrogène présent dans ces agrégats provient bien de l'eau introduite.

L'ensemble des résultats présentés dans cette première partie permet de mettre en évidence la formation d'agrégats composés d'atomes de silicium et d'hydrogène provenant de l'eau présente dans l'environnement de la cible de silicium. Notons que nous avons par ailleurs pu mettre en évidence la présence de 1, 2 et 3 atomes d'hydrogène dans les agrégats de type $Si_nH_p{}^{+}$.

Nous allons maintenant étudier les taux de production des agrégats $^{28}Si_nH^{+}$, $^{28}Si_nH_2{}^{+}$ et $^{28}Si_nH_3{}^{+}$. Le taux de production des espèces contenant 4 atomes d'hydrogène n'a pu être extrait en raison de problèmes de superposition avec des agrégats mixtes de même masse composés d'atomes de silicium et d'oxygène.

L'exemple précédent nous a permis de montrer qu'il est nécessaire de tenir compte des contributions liées à la présence des isotopes naturels du silicium. Nous présentons, dans le paragraphe suivant, la méthode utilisée pour extraire les taux de production des agrégats $^{28}Si_nH^{+}$, $^{28}Si_nH_2{}^{+}$ et $^{28}Si_nH_3{}^{+}$.

4.2 Taux de production des agrégats $Si_nH_p^+$

L'extraction des taux de production des agrégats $Si_nH_p^+$ à partir des données obtenues lors des expériences de pulvérisation d'une cible de silicium placée dans un environnement de molécules H_2O ou H_2 va nous permettre de valider les observations qualitatives faites au paragraphe précédent. Nous allons également étudier l'évolution du taux de production des agrégats $^{28}Si_nH^+$, $^{28}Si_nH_2^+$, $^{28}Si_nH_3^+$ en fonction de la taille n de l'agrégat.

4.2.1 Extraction des taux de production des agrégats $^{28}Si_nH_p^+$ par rapport aux isotopes.

Comme nous venons de le voir au paragraphe précédent, les spectres de masse des agrégats Si_n^+ font apparaître, pour chaque agrégat de taille n, un ensemble de pics de masse n×28+1, n×28+2, n×28+3. Ces pics ont pour origine la superposition de deux contributions :

- contribution isotopique due à l'existence des isotopes du silicium.
- contribution due à la formation d'agrégats mixtes Si_nH^+, $Si_nH_2^+$ et $Si_nH_3^+$.

Le schéma de la Fig. 4.4 ci-dessous illustre la composition de ces pics de masse particuliers. Soit M la masse de l'agrégat de silicium pur non isotopique $^{28}Si_n^+$.

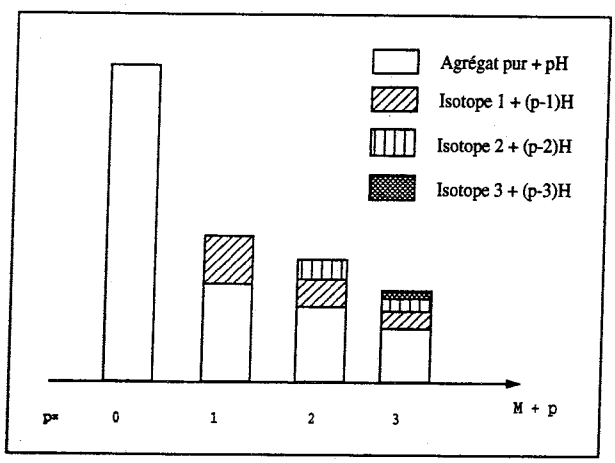

FIG. 4.4: *Nature des pics de masse M+1, M+2, M+3 pour un agrégat pur $^{28}Si_n^+$ de taille n et de masse M produit par pulvérisation d'une cible de silicium ou de silice en environnement de molécules H_2O ou H_2.*

Pour un agrégat de silicium de taille n, le nombre de pics dans la distribution est lié à la composition isotopique associée à cet agrégat. Ce nombre est de 2n+1. Chaque pic de masse M+p est alors constitué d'agrégats de silicium formés à partir des différentes combinaisons possibles des atomes ^{28}Si, ^{29}Si, ^{30}Si satisfaisant à M+p. Le poids de chacune des combinaisons est calculé par la loi multinomiale exprimée au chapitre précédent. L'ensemble de ces différentes

combinaisons est regroupé dans la Fig. 4.4 sous le terme Isotope 1 ($^{28}Si_{n-1}{}^{29}Si^+$) pour p= 1, Isotope 2 ($^{28}Si_{n-2}{}^{29}Si_2{}^+$, $^{28}Si_{n-1}{}^{30}Si^+$) pour p= 2, Isotope 3 ($^{28}Si_{n-3}{}^{29}Si_3{}^+$, $^{28}Si_{n-2}{}^{29}Si^{30}Si^+$ etc...) pour p= 3. Lorsque la cible de silicium est placée dans un environnement de molécules H_2O, chaque pic de masse M+p s'enrichit alors d'ions moléculaires supplémentaires. Aux Isotopes 2 (hachures verticales) de masse M+2 avec M= n×28, s'ajoute la contribution des agrégats $^{28}Si_nH_2{}^+$ (en blanc) et des agrégats de type Isotope 1 + un atome d'hydrogène.

Le taux de production des agrégats mixtes $^{28}Si_nH_p{}^+$ est obtenu de la façon suivante : la contribution des Isotopes 1, 2, et 3 apportée aux pics de masse M+1, M+2, M+3 est calculée à partir de l'intégrale du pic de masse M de l'agrégat de taille n ($^{28}Si_n{}^+$) puis déduite des pics de masse M+1, M+2 et M+3. Nous accédons ainsi aux taux de production des agrégats mixtes $^{28}Si_nH^+$. Un nouveau calcul de contribution isotopique effectué à partir du pic de masse M+1 permet d'éliminer dans les pics de masse M+2 et M+3 la contribution des espèces Isotope 1+H ($^{28}Si_{n-1}{}^{29}SiH^+$) et Isotopes 2+H (Isotopes 2 avec un atome d'hydrogène). On accède ainsi au taux de production des agrégats mixtes $^{28}Si_nH_2{}^+$. Ces opérations sont répétées autant de fois qu'il y a de pics dans la distribution. L'ensemble de ces calculs est réalisé par un programme informatique pour chaque taille d'agrégat. Nous avons supposé que la formation d'agrégats mixtes constitués d'atomes de silicium et d'hydrogène se faisait de façon équi-probable pour les agrégats constitués uniquement d'atomes ^{28}Si et pour ceux constitués des différents isotopes du silicium.

A l'issu de ce traitement, nous accédons aux taux de production des agrégats mixtes $^{28}Si_nH^+$, $^{28}Si_nH_2{}^+$, $^{28}Si_nH_3{}^+$.

Les taux de production des agrégats mixtes $^{28}Si_nH_p{}^+$ ont été extraits des données pour des agrégats dont la taille est comprise entre 2 et 6. Rappelons que des problèmes de superposition avec des agrégats différents de $^{28}Si_n{}^+$ ne nous permettent pas d'extraire les taux de production des agrégats $^{28}Si_7H_p{}^+$ et $^{28}Si_8H_p{}^+$. En effet, le pic de masse 7×28 peut correspondre à l'agrégat $Si_7{}^+$ mais également à $Si_3O_7{}^+$. De même, le pic de masse 8×28 peut être attribué à la présence de l'agrégat de silicium pur $Si_8{}^+$ mais aussi à celle de l'agrégat mixte $Si_4O_7{}^+$.

Nous présentons dans la Fig. 4.5 les abondances des agrégats $^{28}Si_nH_p{}^+$ normalisées au taux de production des agrégats $^{28}Si_n{}^+$ correspondant pour p= 0, 1, 2, 3; ceci pour n compris entre 1 et 6, dans le cadre des expériences Ar → Si(H_2O) et Ar → Si(H_2).

Ces abondances sont extraites des données comme cela a été décrit précédemment. La production d'agrégats mixtes $^{28}Si_nH_p{}^+$ est bien observée lorsque la cible de silicium est placée en environnement de molécules H_2O pour les tailles n comprises entre 2 et 6. En revanche, ces agrégats ne sont pas produits lorsque la cible de silicium est en environnement de molécules H_2 comme on peut le constater sur le diagramme. Les taux, très faibles, de production observés dans ce dernier cas pour $^{28}Si_2H^+$ et $^{28}Si_2H_2{}^+$ sont respectivement de 0,3% et 0,2%. Ces taux ne sont pas significatifs compte tenu de la quantité de gaz mise en jeu : $1{,}6\times10^{12}$ mol/cm^3 pour H_2.

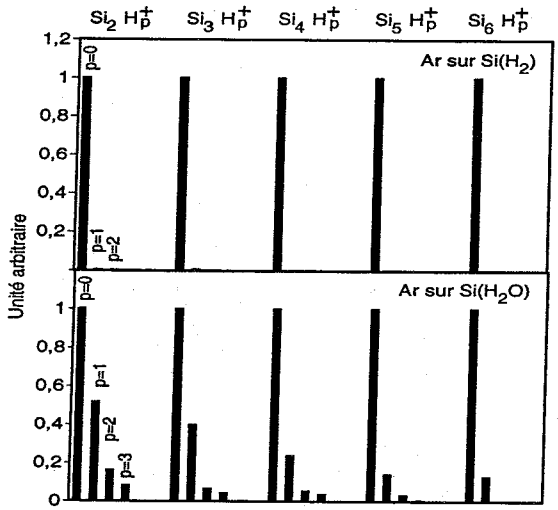

FIG. 4.5: *Etude du taux de production des agrégats $^{28}Si_nH_p^+$ pour n=1 à 6 et p=1 à 3 à partir des expériences Ar → Si(H2O ou H2).*

L'adsorption de molécules d'eau sur des surfaces (111) de silicium a été étudiée par différents groupes. Selon Fujiwara et al. [61] les molécules d'eau sont adsorbées sous forme moléculaire à la surface alors que les expériences de Meyer et Vracking [60] ainsi que celles de Nishijima et al. [34] semblent indiquer que l'eau est partiellement dissociée durant le processus d'adsorption. Des hypothèses quant à la structure des surfaces de silicium après exposition à un environnement d'eau à température ambiante et à 700K ont été proposées par Nishijima. Ces structures sont présentées dans la Fig. 4.6.

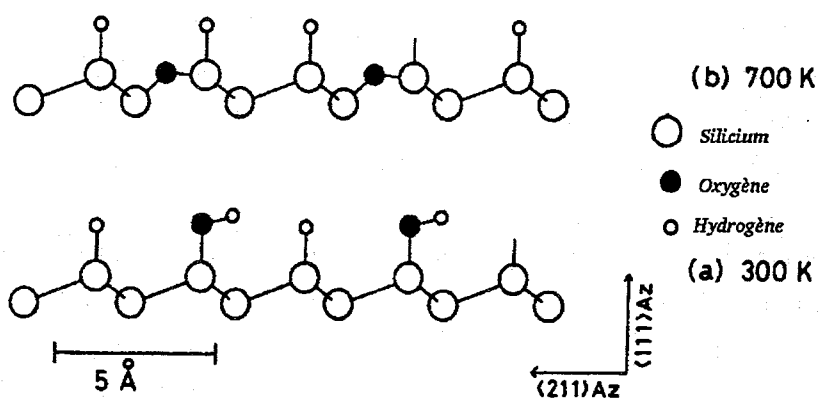

FIG. 4.6: *Structure de surfaces de Si(111) après exposition à un environnement de molécules H_2O à une température de 700K et de 300K [34].*

Pour une température de la cible de 300K, Nishijima a montré que les molécules d'eau sont adsorbées sous forme de groupements OH et d'atomes d'hydrogène aux atomes de silicium de la surface. A 700K, l'oxygène du groupement OH précédent est inséré entre deux atomes de silicium de la surface et l'atome d'hydrogène reste lié à l'atome de silicium. Dans les deux cas, on constate qu'un atome d'hydrogène de la molécule d'eau peut être lié seul à un atome de silicium de la surface. Ces observations montrent que la formation d'agrégats $Si_nH_p^+$ à partir de l'adsorption de molécules d'eau partiellement dissociées à la surface d'une cible de silicium est tout à fait concevable.

4.2.2 Evolution du taux de production des agrégats $^{28}Si_nH^+$, $^{28}Si_nH_2^+$, $^{28}Si_nH_3^+$

Nous présentons en échelle log-log dans la Fig. 4.7, les taux de production des agrégats mixtes $^{28}Si_nH^+$, $^{28}Si_nH_2^+$, $^{28}Si_nH_3^+$ obtenus dans les expériences Ar → Si(H_2O) en fonction du nombre n d'atomes de silicium dans ces agrégats.

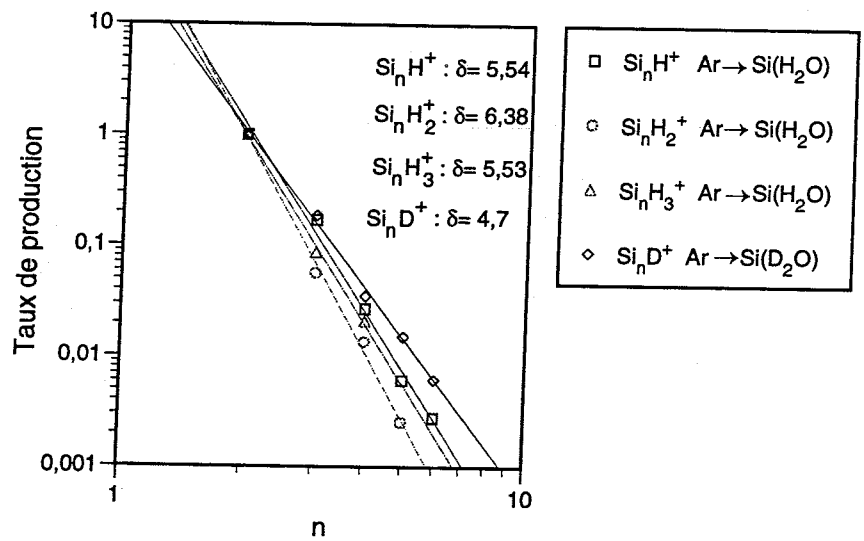

FIG. 4.7: *Taux de production en échelle log-log des agrégats Si_nD^+ (expériences Ar → Si(D_2O)) et $Si_nH_p^+$ pour n= 1 à 6 et p= 1 à 3 (expériences Ar → Si(H_2O)). Les taux de production des agrégats Si_nD^+ et $Si_nH_p^+$ sont normalisés à l'abondance de Si_2D^+ et $Si_2H_p^+$ respectivement.*

Les taux de production des agrégats mixtes $^{28}Si_nH^+$, $^{28}Si_nH_2^+$, $^{28}Si_nH_3^+$ sont normalisés respectivement à l'abondance des agrégats $^{28}Si_2H^+$, $^{28}Si_2H_2^+$, $^{28}Si_2H_3^+$. Les abondances des agrégats mixtes Si_nD^+ produits lorsque la cible est placée dans un environnement de molécules D_2O sont également reportées pour des tailles n comprises entre 2 et 6. Les taux de production des agrégats $^{28}Si_nH^+$, $^{28}Si_nH_2^+$, $^{28}Si_nH_3^+$ pour des tailles supérieures à 6 ainsi que ceux des agrégats $^{28}Si_nD_2^+$ et $^{28}Si_nD_3^+$ n'ont pu être extraits en raison de problèmes de superposition déjà évoqués. Notons également que les taux de production des agrégats $^{28}Si_4H_3^+$, $^{28}Si_5H_3^+$,

$^{28}Si_6H_3^+$ ne sont pas reportés en raison de la trop faible statistique dans les pics de masse correspondant à ces agrégats.

Une décroissance linéaire du taux de production quand le nombre d'atomes de silicium dans l'agrégat $Si_nH_p^+$ augmente peut être observée sur l'ensemble des familles étudiées ici. Cette décroissance linéaire traduit l'existence d'une loi de puissance $n^{-\delta}$ ou n représente le nombre d'atomes de silicium dans l'agrégat mixte considéré et δ est l'exposant de la loi de puissance. On observe des variations de la valeur de l'exposant suivant le nombre d'atomes d'hydrogène contenu dans l'agrégat mixte $Si_nH_p^+$. La comparaison de ces valeurs pour les agrégats $^{28}Si_nH^+$, $^{28}Si_nH_2^+$, $^{28}Si_nH_3^+$ montre d'ailleurs que ces variations ne sont pas systématiques. Ainsi, on observe que la valeur de δ obtenue pour l'agrégat $^{28}Si_nH_2^+$ (6,38) est supérieure à celles obtenues pour les agrégats $^{28}Si_nH_3^+$ (5,53) et $^{28}Si_nH^+$ (5,54). Nous observons également que les valeurs des exposants δ pour les agrégats Si_nD^+ et Si_nH^+ diffèrent d'environ 20%. Notons par ailleurs que la valeur des exposants pour chacune de ces familles est supérieure à celle obtenue pour les agrégats de silicium purs Si_n^+ produits lors de la même expérience.

Nous présentons dans la Fig. 4.8 a) l'évolution des rapports d'abondance $\frac{^{28}Si_nH^+}{^{28}Si_n^+}$, $\frac{^{28}Si_nH_2^+}{^{28}Si_n^+}$, $\frac{^{28}Si_nH_3^+}{^{28}Si_n^+}$ pour n compris entre 2 et 6. Ces données sont extraites d'un même spectre lors des expériences Ar $\rightarrow$ Si(H_2O). Les abondances des agrégats SiH^+, SiH_2^+, SiH_3^+ normalisées à Si^+ ne sont pas reportées en raison de la trop forte intensité de l'ion Si^+. Nous présentons également dans le graphe b) de cette figure l'évolution des rapports d'abondance $\frac{^{28}Si_nOH^+}{^{28}Si_n^+}$, $\frac{^{28}Si_nOH_2^+}{^{28}Si_n^+}$, $\frac{^{28}Si_nOH_3^+}{^{28}Si_n^+}$ obtenus lors des mêmes expériences. Là encore, nous n'avons pu reporter l'abondance de l'agrégat $SiOH^+$ en raison des problèmes de saturation du détecteur liés à la forte production de ce type d'ion.

Deux informations peuvent être extraites des grandeurs reportées sur la Fig. 4.8 a). On constate qu'il est nettement plus probable de produire des agrégats $Si_nH_p^+$ contenant un atome d'hydrogène que 2 ou 3 sur l'ensemble des tailles n étudiées. Notons que les écarts entre les taux de production des agrégats Si_nH^+, $Si_nH_2^+$ et $Si_nH_3^+$ diminuent lorsque le nombre d'atomes de silicium dans l'agrégat augmente. On constate, d'autre part, que la production d'agrégats $Si_nH_2^+$ est plus importante que celle d'agrégats $Si_nH_3^+$ mais l'écart observé diminue également lorsque la taille de l'agrégat augmente.

Le rapport des taux de production des agrégats $^{28}Si_nH^+$ et $^{28}Si_n^+$ (noté $\frac{^{28}Si_nH^+}{^{28}Si_n^+}$) décroît brutalement lorsque la taille n de l'agrégat augmente. Ainsi à la taille 6, le rapport $\frac{^{28}Si_6H^+}{^{28}Si_6^+}$ est inférieur à 0,2 alors qu'il est de l'ordre de 0,5 lorsque n= 2. Suivant l'hypothèse de Nishijima évoquée au paragraphe précédent, les molécules d'eau de l'environnement gazeux sont adsorbées dissociativement en un groupement OH et un atome d'hydrogène à la surface de la cible de silicium.

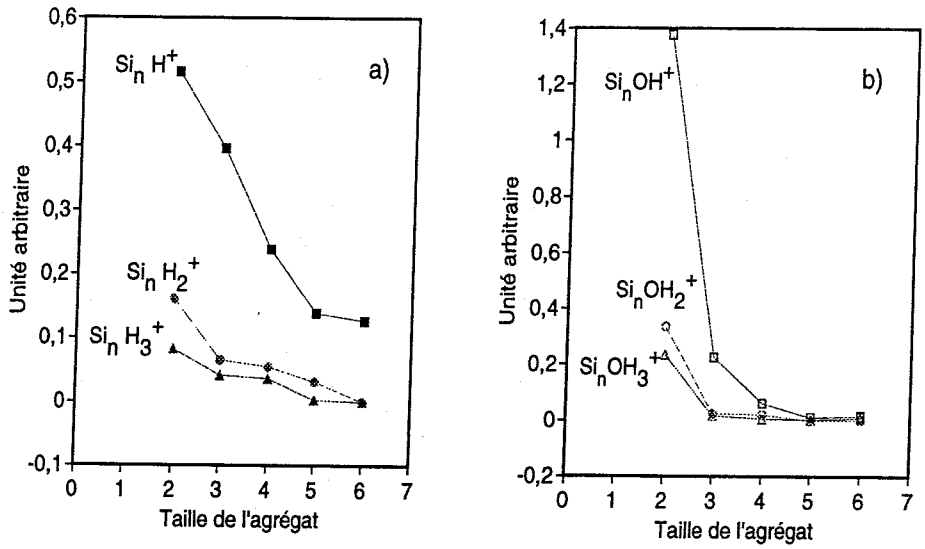

FIG. 4.8: *Evolution du taux de production des agrégats mixtes produits par pulvérisation d'une cible de silicium en environnement de molécules H_2O : a) agrégats $^{28}Si_nH^+$, $^{28}Si_nH_2^+$, $^{28}Si_nH_3^+$; b) agrégats $^{28}Si_nOH^+$, $^{28}Si_nOH_2^+$, $^{28}Si_nOH_3^+$. Les taux sont normalisés à l'abondance des agrégats $^{28}Si_n^+$.*

Le fait que la valeur du rapport $\frac{^{28}Si_nH^+}{^{28}Si_n^+}$ diminue lorsque la taille n de l'agrégat augmente pourrait signifier que les petits agrégats mixtes SiH^+ et SiH_2^+ sont principalement issus de la première couche atomique de surface alors que les agrégats de taille plus importante seraient formés d'atomes de couches plus profondes. Notons qu'à partir de la taille n= 5, le rapport $\frac{^{28}Si_nH^+}{^{28}Si_n^+}$ est quasiment constant. La décroissance de ce rapport est moins abrupte dans le cas des agrégats mixtes contenant 2 ou 3 atomes d'hydrogène car ces agrégats sont produits en très faible abondance par comparaison avec ceux ne contenant qu'un atome d'hydrogène.

Les abondances des agrégats $Si_nOH_p^+$ avec p= 1, 2 et 3, normalisées au nombre des agrégats Si_n^+ produits, présentent un comportement similaire à celles des espèces $Si_nH_p^+$. Une décroissance très rapide du rapport $\frac{^{28}Si_nOH^+}{^{28}Si_n^+}$ avec la taille de l'agrégat est notamment observée. Les agrégats $Si_nOH_p^+$ pour p=2 et 3 ne sont plus produits à partir de la taille n= 3 et les agrégats mixtes ne contenant qu'un atome d'hydrogène ne le sont plus à partir de la taille n= 5. Notons que ces agrégats sont produits principalement sous la forme Si_nOH^+. Ces résultats montrent que les agrégats $SiOH^+$ et Si_2OH^+ contenant un groupement OH provenant de l'adsorbtion dissociative de l'eau sur la surface de la cible sont produits en quantité plus importante que les ions Si^+ et Si_2^+ comme l'indique d'ailleurs la valeur de 1,4 obtenue pour Si_2OH^+. Ainsi, les agrégats de petite taille proviendraient essentiellement de la première couche atomique alors que les agrégats de taille plus importante seraient issus de couches plus profondes.

4.3 Formation d'agrégats mixtes $Si_nD_p^+$ par pulvérisation d'une cible de silice (SiO_2) placée dans un environnement gazeux de molécules D_2 ou d'eau (D_2O).

Nous présentons dans la Fig. 4.9 les régions d'intérêt des agrégats Si_n^+ produits par pulvérisation d'une cible de silice placée dans différents environnements gazeux : D_2 et D_2O. La situation de référence est celle des agrégats de silicium Si_n^+ produits à partir de la pulvérisation par un faisceau d'atomes d'argon d'une cible de silice de température 100K. Les quantités de gaz introduites sont de $9{,}6\times10^{11}$ mol/cm^3 pour D_2 et de $2{,}6\times10^{11}$ mol/cm^3 pour D_2O. L'agrégat de silicium Si_5^+ n'a pas été détecté lors de ces expériences. La situation de l'ion Si^+ n'est pas reportée en raison de problèmes de saturation du détecteur liés à la production très intense de cet ion.

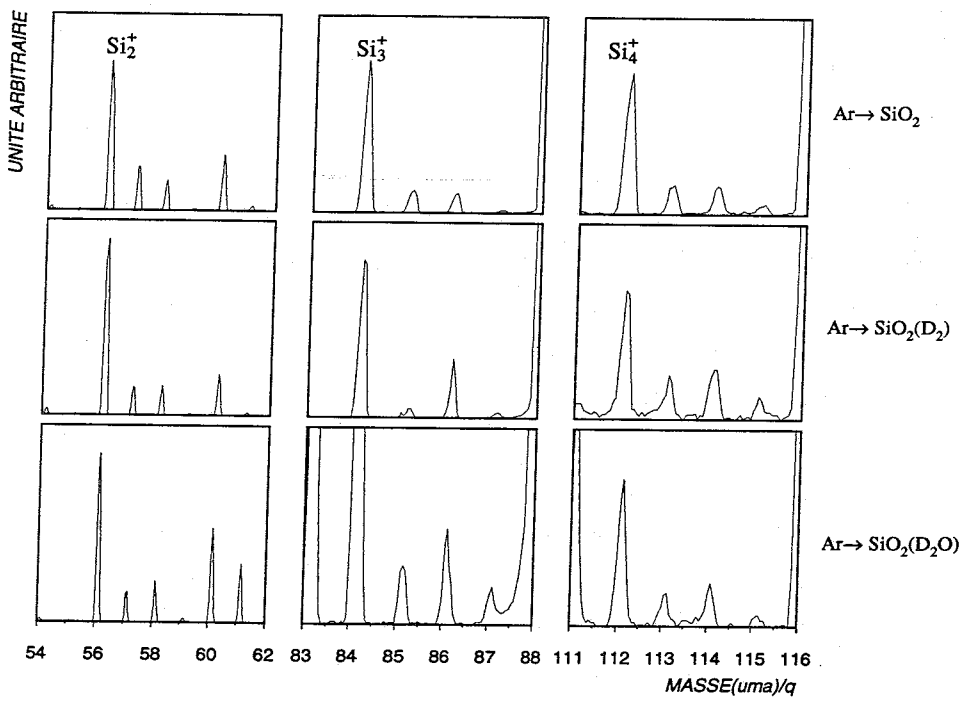

FIG. 4.9: *Spectres de masse des agrégats obtenus par pulvérisation d'une cible de silice par un faisceau d'atomes d'argon rapides (12 keV) sans environnement gazeux et pour des environnements gazeux de D_2 et D_2O.*

Dans le cas simple correspondant à la situation de référence Ar → SiO_2, la distribution des pics présents à droite de chacun des pics de masse M= n×28 correspondant aux agrégats de silicium Si_n^+ est due à l'existence des isotopes naturels du silicium.

Lorsque la cible est placée dans un environnement de molécules D_2, nous observons par

exemple que l'intensité du pic de masse 58 relativement au pic de masse 57 est légèrement plus élevée. Cette situation est à comparer à celle de référence pour laquelle nous observons que l'intensité du pic de masse 58 est inférieure à celle du pic de masse 57 lorque l'on considère l'agrégat $Si_2{}^+$. Cette différence, bien que légère, est observée pour l'ensemble des agrégats présentés ici. Cette faible augmentation du pic de masse M+2 constitue cependant la signature expérimentale de la formation d'agrégats mixtes Si_nD^+ lorsque la cible de silice est placée dans un environnement de molécules D_2. Notons que cette légère différence est plus difficilement décelable dans le cas d'un environnement de molécules H_2. Rappelons que la formation d'agrégats mixtes Si_nH^+ n'a pas été mise en évidence dans le cas d'une cible de silicium placée dans un environnement de molécules H_2 comme nous l'avons effectivement montré au paragraphe précédent par l'étude des taux de production.

Dans le cas où la cible est placée dans un environnement de molécules D_2O, nous observons également une augmentation de l'intensité du pic de masse 58 relativement à celle du pic de masse 57 dans la distribution des pics de l'agrégat $Si_2{}^+$. Notons que ce phénomène est aussi observé dans la distribution des pics correspondant aux agrégats $Si_3{}^+$ et $Si_4{}^+$. Ceci met en évidence qu'il y a formation d'agrégats mixtes contenant un atome de deutérium provenant de l'eau D_2O.

Cependant, nous constatons que l'augmentation de l'intensité du pic de masse 58 et de façon plus générale de celle du pic de masse M+2 dans la distribution des pics des agrégats $Si_n{}^+$, est beaucoup plus importante (cf Fig. 4.1) lorsque l'on utilise une cible de silicium plutôt qu'une cible de silice. La formation d'agrégats mixtes contenant un ou plusieurs atomes d'hydrogène (ou de deutérium) se fait par conséquent de manière plus efficace à partir d'une cible de silicium placée dans un environnement de vapeur d'eau.

La formation d'agrégats Si_nH^+ est observée lorqu'une cible de silicium est placée dans un environnement de molécules d'eau (H_2O) mais pas dans le cas d'un environnement de molécules H_2. En revanche, nous avons mis en évidence la production d'agrégats mixtes Si_nD^+ à partir d'une cible de silice pour ces deux environnements. De l'ensemble de ces résultats, il apparaît que l'oxygène, présent sous forme moléculaire ou à l'intérieure de la cible (SiO_2), joue un rôle catalyseur pour la formation d'agrégats mixtes contenant de l'hydrogène.

4.4 Conclusion

La production d'agrégats $Si_nH_p{}^+$ a été étudiée pour des situations expérimentales variées. Nous avons ainsi pu observer que ces d'agrégats peuvent être produits d'une part à partir de la pulvérisation d'une cible de silicium placée en environnement gazeux de molécules H_2O par un faisceau d'atomes d'argon, d'autre part lors de la pulvérisation d'une cible de silice en environnement de molécules H_2 et H_2O. L'oxygène présent sous forme moléculaire H_2O ou dans

la cible de silice semble favoriser la formation des agrégats mixtes $Si_nH_p^+$. Cette famille n'est en effet pas observée dans les situations expérimentales pour lesquelles la cible de silicium est placée en environnement gazeux de molécules H_2.

Les taux de production relatifs des agrégats $Si_nH_p^+$ pour p= 1, 2 et 3 présentent une décroissance en loi de puissance $n^{-\delta}$ où n représente la taille de l'agrégat et δ la valeur de l'exposant. La production d'agrégats Si_nH^+ est favorisée par rapport à celle des espèces $Si_nH_2^+$ et $Si_nH_3^+$. Enfin, l'étude des rapports des taux de production des agrégats $^{28}Si_nH^+$ et $^{28}Si_n^+$ ainsi que celui des agrégats $^{28}Si_nOH_p^+$ et $^{28}Si_n^+$, pour des valeurs de n comprises entre 2 et 6, semble indiquer que les monomères et dimères observés proviennent principalement de la première couche atomique de surface alors que les agrégats de tailles plus importantes pourraient être formés d'atomes de couches plus profondes.

Chapitre 5

Production d'agrégats mixtes de silicium, d'oxygène et d'hydrogène par impact d'atomes rapides d'argon sur une cible de silicium ou de silice dans un environnement de molécules O_2, H_2O, D_2O et D_2

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la pulvérisation d'une cible placée dans un environnement gazeux pouvait conduire, dans certains cas, à la production d'agrégats mixtes constitués d'atomes de la cible et de l'environnement gazeux. Nous allons étudier dans ce chapitre la production des familles d'agrégats $Si_nO_m^+$ et $Si_nO_mH_p^+$ formés lors du bombardement d'une cible de silicium ou de silice par un faisceau d'atomes rapides d'argon.

5.1 Spectres de masse des agrégats mixtes produits à partir de cibles de silicium et de silice placées dans différents environnements gazeux

Nous avons étudié la formation d'agrégats à partir de la pulvérisation par des faisceaux d'atomes d'argon de cibles de silicium et de silice placées dans les environnements gazeux suivants : H_2, D_2, H_2O, D_2O et O_2. Les expériences en environnement de molécules O_2, D_2 et H_2 ont été réalisées pour une température de la cible de 100K alors que celles en environnement de molécules H_2O ont été réalisées à température ambiante. Nous présentons dans cette première partie les spectres de masse des ions moléculaires obtenus pour chaque type d'environnement gazeux.

5.1.1 Agrégats mixtes produits par impact d'argon sur une cible de silicium (Si) dans un environnement de molécules O_2. Comparaison avec les expériences sur cible de silice (SiO_2)

Nous présentons dans la Fig. 5.1 les spectres de masse des agrégats dont les masses sont comprises entre 0 et 220 uma et dans la Fig. 5.2, ceux dont les masses sont comprises entre 203 et 500 uma.

Pour chacune de ces figures, nous considérons deux spectres obtenus dans des conditions expérimentales différentes à savoir le cas de la cible de silicium placée dans un environnement d'oxygène (O_2) et le cas de la cible de silice. Notons que dans le cas d'un environnement gazeux d'oxygène, la quantité de gaz introduite est de $1{,}9\times10^{11}$ mol/cm^3. Le spectre de masse réalisé à partir des expériences Ar $\rightarrow$ Si(O_2) est très similaire à celui obtenu par F.M. Devienne et al. [5] lors d'expériences similaires mais pour une quantité d'oxygène dans la chambre d'expérience de $1{,}6\times10^{10}$ mol/cm^3. La région de masse étudiée par cet auteur est comprise entre 0 et 328 uma.

Sur les Fig. 5.1 et 5.2, les différents agrégats observés sont regroupés par famille. Une famille peut être constituée d'agrégats mixtes formés d'un nombre n fixé d'atomes de silicium et d'un nombre m variable d'atomes d'oxygène. Par exemple, la famille $Si_3O_m{}^+$ est constituée d'agrégats Si_3O^+ (100 uma), $Si_3O_2{}^+$ (116 uma), $Si_3O_3{}^+$ (132 uma), $Si_3O_4{}^+$ (148 uma) etc... Afin de rendre les spectres de masse plus lisibles, nous avons associé un symbole à chaque famille. Nous observons pour chaque agrégat d'une famille, un ensemble de pics situés à droite du pic principal repéré par le symbole. Ces pics correspondent aux agrégats formés d'atomes de silicium et d'oxygène isotopique.

Des traits en pointillé indiquent le changement d'échelle. Ils ne doivent pas être confondus avec les tirets verticaux qui marquent l'identification d'une autre famille d'agrégats, $(SiO_2)_n{}^+$ par exemple, dont l'étiquette a été mise sur une même ligne horizontale afin de faciliter la lisibilité.

L'agrégat mixte repéré par une étiquette correspond au premier de la famille c'est à dire à celui observé avec le plus petit nombre m d'atomes d'oxygène. Il est à noter que cet étiquetage est différent pour chacun des spectres.

Deux types d'agrégats sont observés sur les spectres a) des Fig. 5.1 et 5.2 réalisés lors des expériences Ar $\rightarrow$ Si(O_2) : les agrégats de silicium purs $Si_n{}^+$ et les agrégats mixtes $Si_nO_m{}^+$. Les agrégats de silicium purs $Si_n{}^+$ sont observés de la taille 1 à la taille 6. Le pic de masse 28, saturé, correspond à l'ion Si^+. On notera également la présence des ions Si^{2+} à la masse 14 ainsi que Si^{3+} à la masse 9,3. Les agrégats mixtes $Si_nO_m{}^+$ observés peuvent contenir jusqu'à 9 atomes de silicium, le plus gros agrégat mixte $Si_nO_m{}^+$ formé dans ces expériences étant $Si_9O_{13}{}^+$.

Chaque famille $Si_nO_m{}^+$ est produite pour chaque valeur de n, avec un nombre maximum m d'atomes d'oxygène. Ainsi, on observe Si_2O^+, $Si_2O_2{}^+$, $Si_2O_3{}^+$, mais $Si_2O_4{}^+$ (masse 120) est

très peu visible. De façon plus générale, nous observons à partir des spectres que pour un nombre n d'atomes de silicium, le nombre maximum d'atomes d'oxygène présents dans l'agrégat mixte est de 2n-1. Nous pouvons également constater que le nombre minimum d'atomes d'oxygène contenus dans l'agrégat mixte augmente lorsque n augmente. Ainsi, nous observons Si_6O^+ mais la famille $Si_7O_m{}^+$ n'apparaît de façon significative qu'à partir de l'agrégat $Si_7O_5{}^+$. De même, $Si_8O_{12}{}^+$ est le premier pic significatif de cette famille même si l'on peut voir quelques pics d'intensités très faibles correspondant aux agrégats $Si_8O_5{}^+$, $Si_8O_6{}^+$, $Si_8O_7{}^+$ etc...

La diversité dans les valeurs des intensités relatives des différents pics sera décrite plus en détail dans les paragraphes suivants pour certaines familles. Rappelons que les pics de masses 196, 224 et 252 sont dus à la contribution d'agrégats de silicium purs $Si_n{}^+$ et d'agrégats mixtes du type $Si_{n1}O_{m1}{}^+$ de même masse ($n\times28 = n_1\times28+16\times m_1$) comme nous le montrerons plus loin.

Dans les spectres b) des Fig. 5.1 et 5.2 correspondant aux expériences Ar $\rightarrow$ SiO_2, deux types d'agrégats sont également observés. Des agrégats purs de silicium dont la taille est comprise entre 1 et 4 et des agrégats mixtes $Si_nO_m{}^+$. Les ions Si^{2+} et Si^{3+} sont également présents ainsi que l'ion O^+ qui provient de l'oxygène contenu dans la cible de silice.

Parmi les nombreux agrégats mixtes formés d'atomes d'oxygène et de silicium, on notera en particulier dans ces spectres la présence d'agrégats du type $(SiO_2)_n{}^+$ de taille n variant entre 1 et 8. Ceux ci ne sont pas observés dans les spectres correspondant aux expériences Ar $\rightarrow$ $Si(O_2)$. Les agrégats $Si_nO_m{}^+$ sont également observés mais pour des valeurs de n comprises entre 2 et 8. On peut en effet remarquer que la famille $Si_9O_m{}^+$ n'est pas présente dans les spectres b).

Les agrégats $SiO_m{}^+$, $Si_2O_m{}^+$ et $Si_3O_m{}^+$ possèdent de 1 à 2n atomes d'oxygène et les agrégats $Si_nO_m{}^+$ avec n>4 en contiennent au moins n. Par exemple, la famille $Si_5O_m{}^+$ apparaît pour la première fois de façon significative sous la forme $Si_5O_7{}^+$. La famille $Si_6O_m{}^+$ contient au minimum 9 atomes d'oxygène.

Nous remarquons que certains agrégats mixtes sont communs aux deux situations expérimentales. C'est le cas notamment des agrégats de masses 88 ($Si_2O_2{}^+$), 100 (Si_3O^+) et 104 ($Si_2O_3{}^+$) par exemple. Cependant, ces pics apparaissent avec des intensités relatives différentes suivant la situation expérimentale considérée.

Il semble que la variété des agrégats produits lors des expériences Ar $\rightarrow$ $Si(O_2)$ soit plus importante que celle obtenue dans les expériences Ar $\rightarrow$ SiO_2.

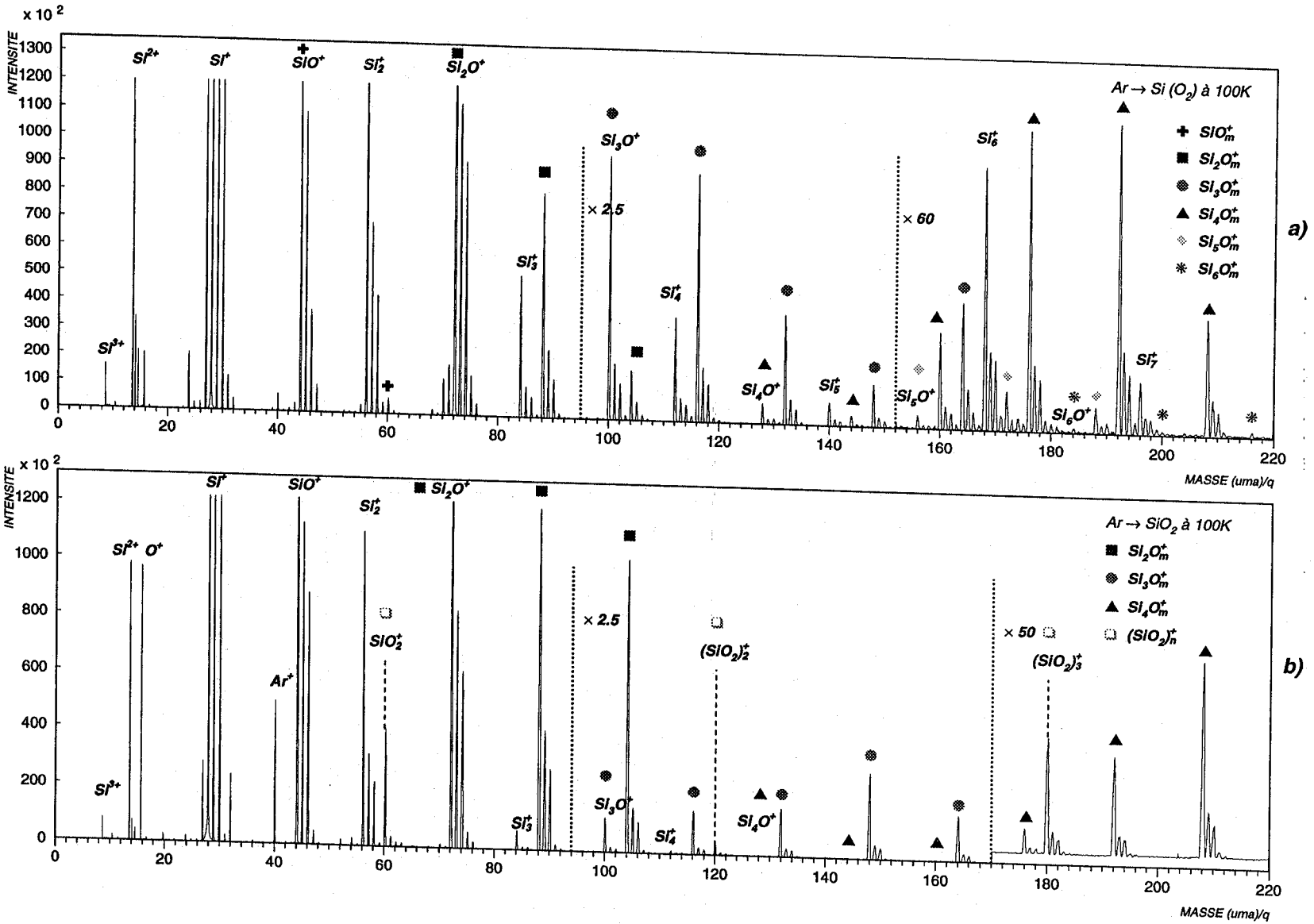

FIG. 5.1: *Spectres de masse (0 ≤Masse≤ 220 uma) des agrégats produits par bombardement par un faisceau d'atomes d'argon rapides, a) d'une cible de silicium placée en environnement de molécules O_2, b) d'une cible de silice (SiO_2). Les cibles sont à une température de 100K.*

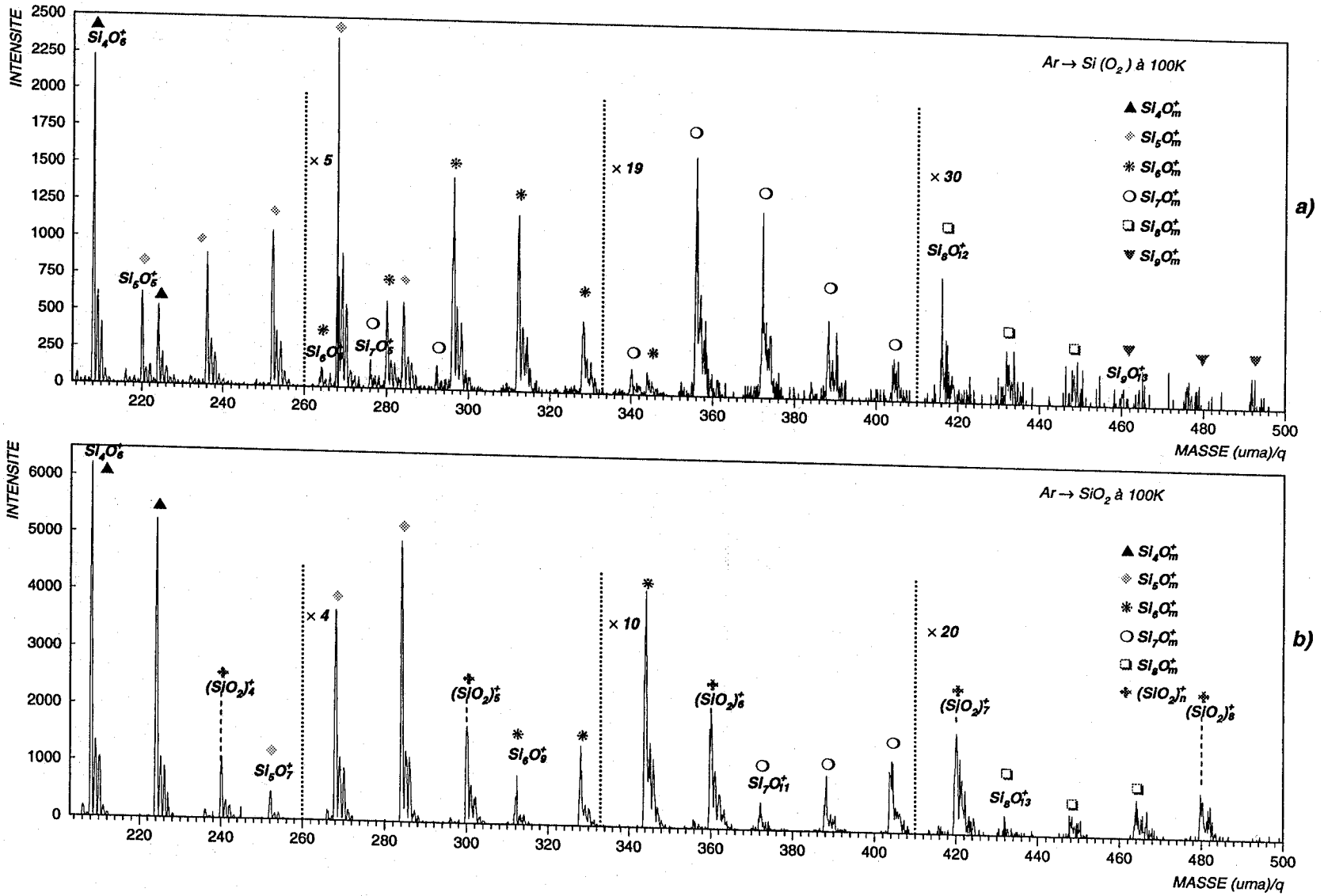

FIG. 5.2: *Spectres de masse (204 ≤Masse≤ 500 uma) des agrégats produits par bombardement par un faisceau d'atomes d'argon rapides, a) d'une cible de silicium placée en environnement de molécules O_2, b) d'une cible de silice (SiO_2). Les cibles sont à une température de 100K.*

5.1.2 Agrégats mixtes produits par impact d'atomes d'argon sur des cibles de silicium et de silice placées en environnement de molécules d'eau

Comme dans le cas précédent, nous présentons dans la Fig. 5.3 les spectres de masse des agrégats dont les masses sont comprises entre 0 et 280 uma et dans la Fig. 5.4 ceux de masses plus importantes, comprises entre 215 et 504 uma. Sur chacune de ces figures, le premier spectre correspond aux agrégats produits à partir d'une cible de silicium et le second à ceux obtenus à partir d'une cible de silice, les cibles étant placées en environnement de molécules d'eau. Les quantités de vapeur d'eau introduites sont respectivement pour chacune des cibles de $3{,}3\times10^{11}$ mol/cm^3 et $2{,}6\times10^{11}$ mol/cm^3. Rappelons que ces expériences ont été réalisées à température ambiante.

Les agrégats peuvent être regroupés par familles repérées par des symboles sur les spectres de masse. Les agrégats composant certaines d'entre elles sont tous indiqués et les pics de masse correspondant sont étiquetés du même symbole. C'est le cas par exemple des familles $Si_nO_nH^+$ observées sur les spectres des expériences $Ar \rightarrow Si(H_2O)$ et des familles $Si_nO_{2n+1}H_3^+$ présentes sur les spectres des expériences $Ar \rightarrow SiO_2(H_2O)$.

Pour les familles constituées d'agrégats $Si_nO_mH^+$, seuls sont étiquetés les pics correspondant aux agrégats qui, pour un nombre n d'atomes de silicium fixé, contiennent le plus petit nombre m d'atomes d'oxygène. Le pic suivant étiqueté par le même symbole correspond à une augmentation de la valeur de m d'une unité (n restant fixé) et ainsi de suite pour les pics suivants. Par exemple, pour une famille du type $Si_4O_mH^+$, seul l'ion moléculaire $Si_4O_5H^+$ (masse 193) est étiqueté. Les agrégats $Si_4O_6H^+$ (masse 209) et $Si_4O_7H^+$ (masse 225) sont, quant à eux, simplement repérés par un symbole identique à celui de l'ion $Si_4O_5H^+$. Il en est de même des familles $(SiO_2)_nH^+$ observées dans les spectres correspondant aux expériences avec une cible de silice. Seul est libellé le pic correspondant à l'agrégat contenant le plus petit nombre d'atomes de silicium, dans ce cas SiO_2H^+ (masse 61). Le pic suivant, marqué par le même symbole, correspond à une augmentation de la valeur de n d'une unité (ceci revient à ajouter une entité SiO_2 au pic précédent).

Deux types de tirets verticaux en pointillés permettent de repérer facilement d'une part, les familles $Si_nO_nH^+$ étiquetées dans la partie haute du spectre, d'autre part, les familles $Si_nO_{2n}H_3^+$ dont les libellés sont situés en milieu de spectre dans les expériences $Ar \rightarrow Si(H_2O)$. Les agrégats $Si_nO_{2n+1}H_3^+$ et $Si_nO_{2n+2}H_5^+$, observés dans les spectres des expériences $Ar \rightarrow SiO_2(H_2O)$, sont indiqués de la même façon. Les familles d'agrégats communes aux deux situations expérimentales sont repérées par le même symbole.

Pour certains groupements, on peut voir l'annotation 1H, 3H et 5H au dessus de certains des pics. Un groupement particulier correspond à une famille donnée $Si_nO_mH_p^+$ de nombres n et m fixés, le nombre p d'atomes d'hydrogène contenus dans l'agrégat pouvant être

variable. Les annotations 1H, 3H, indiquent donc qu'un agrégat $Si_nO_mH_p^+$ peut être observé avec 1 ou 3 atomes d'hydrogène.

Une grande diversité d'agrégats est observée sur les spectres a) des Fig. 5.3 et 5.4. On remarque en effet la présence de pics correspondant aux agrégats purs de silicium Si_n^+ (pics de masse 28, 56, 84...) et d'autres, à des agrégats mixtes formés d'atomes de silicium, d'oxygène et d'hydrogène : $Si_nO_mH_p^+$ (pics de masses 123, 183, 149 par exemple).

Nous remarquons que les intensités des pics de masse correspondant aux agrégats mixtes Si_3O^+ (100 uma) et $Si_3O_2^+$ (116 uma) sont supérieures à celles des pics correspondant aux agrégats Si_3OH^+ et $Si_3O_2H^+$. Par contre, l'intensité des pics correspondant aux agrégats $Si_nO_m^+$ autres que Si_3O^+ et $Si_3O_2^+$ reste très inférieure à celle des agrégats $Si_nO_mH^+$ (de mêmes valeurs de m et n que l'agrégat $Si_nO_m^+$). Notons que les pics correspondant aux agrégats $Si_nO_m^+$ ne sont pas indiqués sur les spectres. Cependant, ces pics se trouvent à gauche de celui correspondant à l'agrégat $Si_nO_mH^+$ et 3 pics à gauche de celui correspondant à l'agrégat $Si_nO_mH_3^+$.

Comme on peut le voir sur les spectres a), les agrégats $Si_nO_mH_p^+$ peuvent être produits avec 1, 3 ou 5 atomes d'hydrogène. Parmi ceux n'en contenant qu'un, on distingue en particulier les espèces $Si_nO_nH^+$ (avec n compris entre 1 et 7) pour lesquelles le nombre n d'atomes de silicium est égal au nombre d'atomes d'oxygène. Les agrégats $Si_nO_mH^+$ pour lesquels le nombre m d'atomes d'oxygène varie entre n-1 et 2n-1 sont également présents. C'est le cas par exemple des agrégats $Si_4O_mH^+$ que l'on observe à partir de m= 3 et jusqu'à m= 7.

Notons que des problèmes de superposition de masse entre des agrégats de nature différente peuvent survenir. Par exemple, le pic de masse 180 peut être attribué à l'agrégat $^{28}Si_3{}^{16}O_6^+$ mais également aux agrégats $Si_4O_4H^+$ (masse 177) et $Si_4O_4H_3^+$ (masse 179) formés d'atomes d'isotopes du silicium et de l'oxygène. De même, l'ensemble des pics observés à droite de ceux correspondant aux familles d'agrégats $Si_nO_mH^+$ est lié à l'existence des isotopes du silicium mais également à la formation d'agrégats pouvant contenir 2, 3 voire même 5 atomes d'hydrogène. Ainsi, on observe à droite du pic correspondant à l'agrégat $Si_3O_4H^+$ (masse 149) de masse M, un pic de masse M+2 dont l'intensité est supérieure à celui de masse M+1. Ceci indique que le pic de masse M+2 est constitué d'agrégats $Si_3O_4H_3^+$ en plus des agrégats $Si_3O_4H^+$ formés d'atomes de silicium et d'oxygène isotopiques. Ceci est observé sur l'ensemble des distributions des pics correspondant aux agrégats $Si_nO_mH^+$ pour n compris entre 2 et 5. Pour n= 5 en particulier, nous constatons la formation d'agrégats $Si_5O_8H_5^+$ (masse 273) et $Si_5O_9H_5^+$ (masse 289).

Parmi les agrégats contenant 3 atomes d'hydrogène, nous distinguons les familles $Si_nO_{2n}H_3^+$ dont l'intensité décroît cependant très rapidement avec l'augmentation de la valeur de n. Ce type d'agrégat est encore détecté à la taille n= 5. De façon assez générale, nous constatons que les agrégats mixtes $Si_nO_mH_p^+$ sont produits de façon prépondérante avec un nombre impair d'atomes d'hydrogène.

La diversité, des agrégats $Si_nO_mH_p^+$ obtenus dans les spectres b) des Fig. 5.3 et 5.4 des expériences $Ar \rightarrow SiO_2(H_2O)$, est moins riche que celle des agrégats produits à partir de la cible de silicium placée en environnement de molécules d'eau. En effet, les agrégats $Si_nO_nH^+$ présents dans les expériences $Ar \rightarrow Si(H_2O)$ ne sont pas observés dans les expériences avec une cible de silice. En revanche, dans la gamme de masse comprise entre 220 et 500 uma, il semble plus difficile de produire de gros agrégats mixtes à partir d'une cible de silicium qu'à partir d'une cible de silice. Les seuls agrégats de silicium Si_n^+ encore observés dans les expériences avec une cible de silice sont les ions Si^+ et Si_2^+.

Les agrégats $Si_nO_m^+$ sont également produits de façon minoritaire relativement aux agrégats $Si_nO_mH_p^+$ dans les expériences avec une cible de silice. Notons d'ailleurs que les agrégats de type $(SiO_2)_n^+$ ne sont quasiment plus observés. Par exemple, l'agrégat $(SiO_2)_3^+$ (masse 180) est très peu produit comme on peut le voir dans le spectre b) de la Fig. 5.3.

Les agrégats mixtes formés d'atomes d'oxygène de silicium et d'hydrogène contiennent 1, 3 ou 5 atomes d'hydrogène. Nous remarquons par ailleurs que les agrégats en contenant 3 possèdent 2n+1 atomes d'oxygène (famille $Si_nO_{2n+1}H_3^+$) et que ceux en contenant 5 possèdent 2n+2 atomes d'oxygène (famille $Si_nO_{2n+2}H_5^+$), n étant le nombre d'atomes de silicium présents dans l'agrégat. Notons que cette dernière famille n'est observée qu'à partir de la taille n égale à 4.

Nous observons également la production d'espèces $Si_nO_{2n}H^+$ et en particulier l'apparition singulière d'agrégats $Si_nO_{2n}H_3^+$ pour les tailles n égales à 5 (masse 303) et 7 (masse 423). Dans le cas de la cible de silicium, les agrégats $Si_nO_{2n}H_p^+$ sont produits principalement avec 3 atomes d'hydrogène quelque soit la valeur de n.

Les familles $Si_nO_mH^+$ contiennent, pour un nombre n d'atomes de silicium donné, un nombre m d'atomes d'oxygène minimum plus important que celui observé lorsque ces mêmes agrégats sont produits à partir d'une cible de silicium. Par exemple, la famille $Si_5O_mH^+$ contient, dans le cas de la cible de silice, au moins 8 atomes d'oxygène alors qu'elle peut en contenir au moins 5 dans le cas des expériences réalisées avec une cible de silicium.

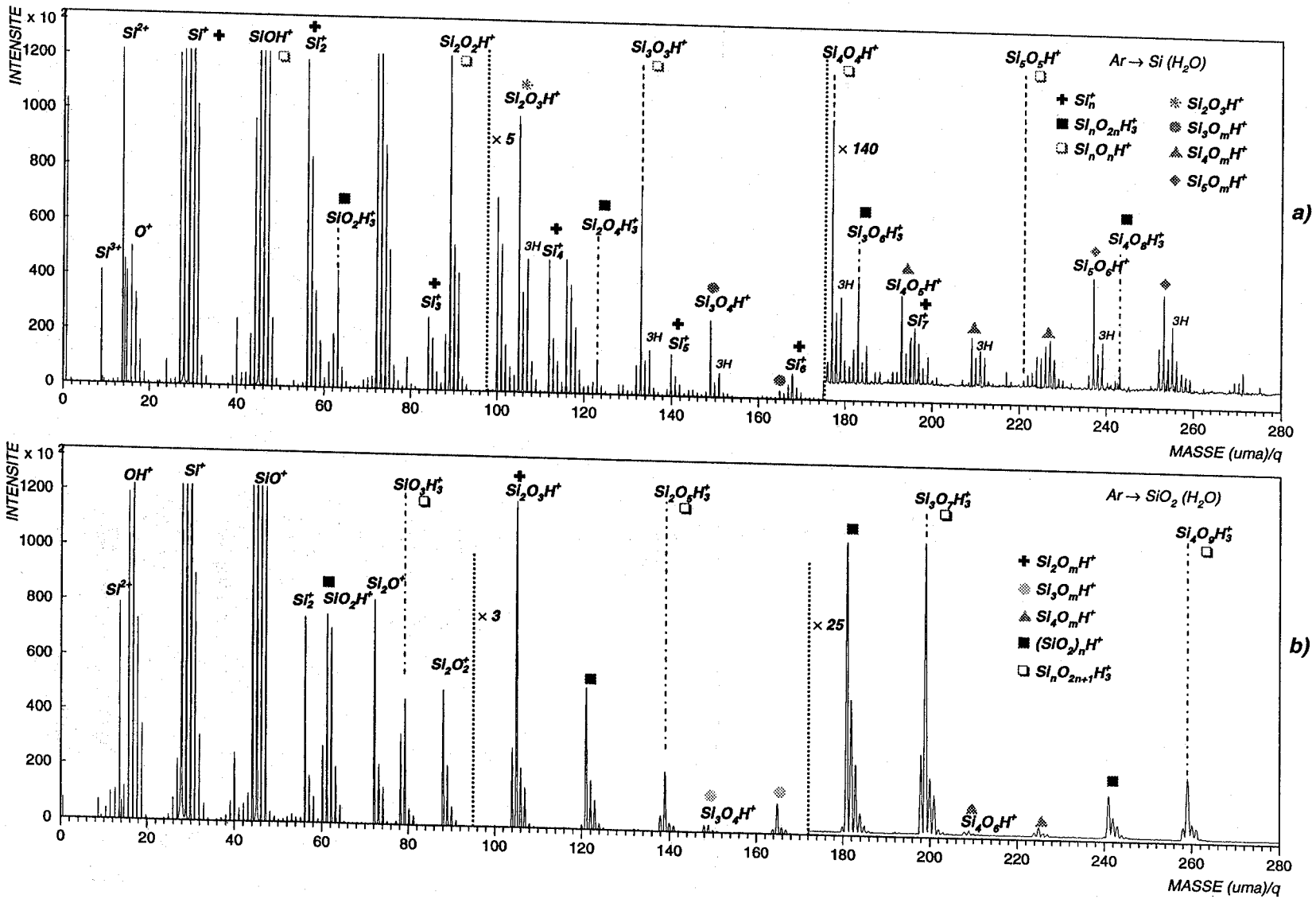

FIG. 5.3: *Spectres de masse ($0 \leq Masse \leq 280$ uma) des agrégats produits par bombardement par un faisceau d'atomes d'argon rapides, a) d'une cible de silicium, b) d'une cible de silice (SiO_2), les cibles étant placées en environnement de molécules H_2O.*

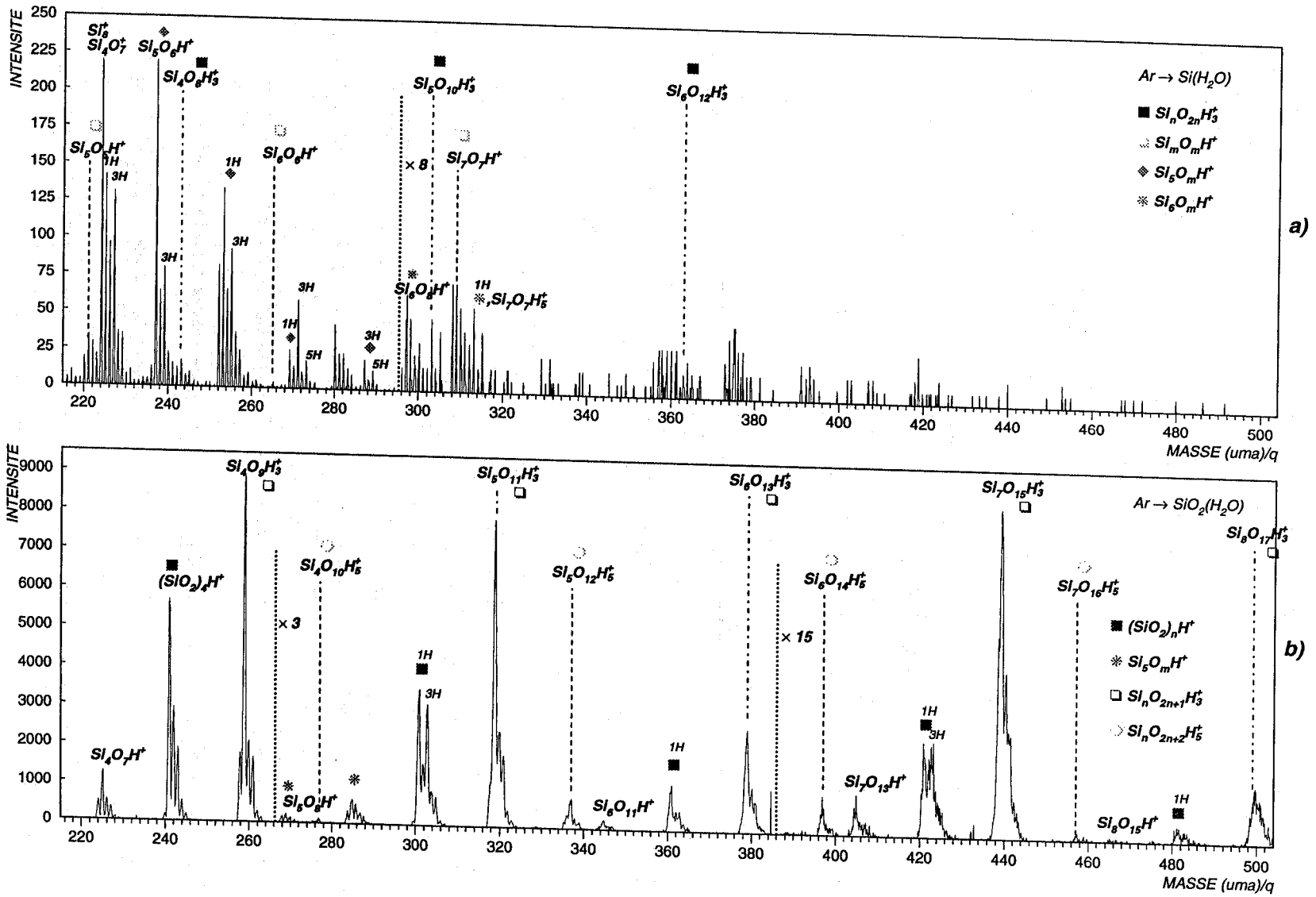

FIG. 5.4: *Spectres de masse (214 ≤Masse≤ 504 uma) des agrégats produits par bombardement par un faisceau d'atomes d'argon rapides, a) d'une cible de silicium, b) d'une cible de silice (SiO_2), les cibles étant placées en environnement de molécules H_2O.*

Ces mêmes expériences ont été réalisées avec un environnement gazeux de molécules D_2O. Les spectres de masse correspondant sont présentés dans la Fig. 5.5 pour les agrégats dont les masses sont comprises entre 0 et 280 uma et dans la Fig. 5.6 pour ceux dont la masse est comprise entre 213 et 510 uma. Dans chacune de ces figures, sont reportés les spectres correspondant aux expériences Ar $\rightarrow$ Si(D_2O) et Ar $\rightarrow$ SiO_2(D_2O). La quantité de molécules D_2O introduite est de $2{,}6\times10^{11}$ mol/cm^3.

Les spectres de masse sont annotés de la même façon que ceux obtenus lors des expériences en environnement de molécules H_2O. Nous rappelons brièvement que l'ensemble des agrégats observés sur les spectres des Fig. 5.5 et 5.6 peuvent être regroupés par familles, chacune d'entre elles étant alors repérée par un symbole particulier. Ainsi, les pics de masse correspondant aux agrégats $Si_nO_nD^+$ sont étiquetés pour chaque valeur de n (n= 1 $SiOD^+$, n= 2 $Si_2O_2D^+$, etc..) sur le spectre des expériences Ar $\rightarrow$ Si(D_2O). Notons que le symbole utilisé ici est identique à celui ayant servi à annoter la famille d'agrégats de même nature dans les expériences en environnement de molécules H_2O. Par exemple, les agrégats $Si_3O_3H^+$ et $Si_3O_3D^+$ produits respectivement à partir des expériences Ar $\rightarrow$ Si(H_2O) et Ar $\rightarrow$ Si(D_2O) appartiennent aux familles $Si_nO_nH^+$ et $Si_nO_nD^+$ et sont repérés par le même symbole.

Pour les agrégats $Si_nO_mD^+$, nous avons choisi de n'inscrire que le nom de l'agrégat mixte qui, pour un nombre n d'atomes de silicium fixé, contient le plus petit nombre d'atomes d'oxygène. Ainsi, sur le spectre correspondant aux expériences Ar $\rightarrow$ SiO_2(D_2O), l'agrégat $Si_4O_5D^+$ (appartenant à la famille $Si_4O_mD^+$) est indiqué au dessus du pic de masse 194.

Les agrégats formés à partir de la pulvérisation de cibles de silicium et de silice placées en environnement de molécules D_2O sont regroupés par famille. Elles sont similaires à celles obtenues lorsque les cibles sont placées en environnement de molécules H_2O. Ceci permet de garantir que les espèces $Si_nO_mH_p{}^+$ sont bien formées à partir de l'eau introduite. Par exemple, les agrégats $Si_nO_{2n}H_3{}^+$ observés sur les spectres a) des Fig. 5.3 et 5.4 (environnement de molécules H_2O) sont présents sous la forme $Si_nO_{2n}D_3{}^+$ dans les spectres a) des Fig. 5.5 et 5.6. De même, l'agrégat $Si_5O_7H^+$ observé dans le spectre a) de la Fig. 5.4 à la masse 253 (expérience Ar $\rightarrow$ Si(H_2O)) est attendu à la masse 254 sur le spectre correspondant à la même expérience mais avec un environnement de molécules D_2O. Un pic est bien observé à la masse 254 sur le spectre a) de la Fig. 5.6.

La distribution accompagnant chacun des pics correspondant à un agrégat est de nature isotopique. Cependant, certains des pics composant la distribution peuvent aussi correspondre à des agrégats contenant un atome de deutérium supplémentaire par rapport à l'agrégat dont ils sont issus. C'est le cas, par exemple, de la distribution du pic de masse 302 correspondant à l'agrégat $Si_5O_{10}D^+$ (cf. spectre b) Fig. 5.6). Les pics de masse 304 et 306 présents dans cette distribution ne seraient pas aussi intenses s'ils n'étaient constitués que d'agrégats $Si_5O_{10}D^+$ formés d'atomes de silicium et d'oxygène isotopiques. L'intensité observée pour ces pics permet

de mettre en évidence la formation d'agrégats $Si_5O_{10}D_2^+$ et $Si_5O_{10}D_3^+$.

Notons que les intensités relatives de certains pics de masse ne sont pas similaires suivant que les expériences sont réalisées en environnement de molécules H_2O ou D_2O. En particulier, les intensités relatives des pics correspondant aux agrégats $Si_3O_6D_3^+$ (masse 186) et $Si_4O_5D^+$ (masse 194 cf. spectre a) Fig. 5.5) sont différentes de celles observées pour les agrégats $Si_3O_6H_3^+$ (masse 183) et $Si_4O_5H^+$ (masse 193 cf. spectre a) Fig. 5.3). Ceci peut être lié au fait que les quantités d'eau H_2O et D_2O introduites ne sont pas équivalentes : $3{,}3\times10^{11}$ mol/cm^3 pour H_2O et $2{,}6\times10^{11}$ mol/cm^3 pour D_2O. D'autre part, il faut tenir compte que dans le cas de l'environnement de molécules H_2O la quantité introduite s'additionne à celle présente dans le gaz résiduel. Cependant, la différence observée ne peut être simplement expliquée à partir de cela.

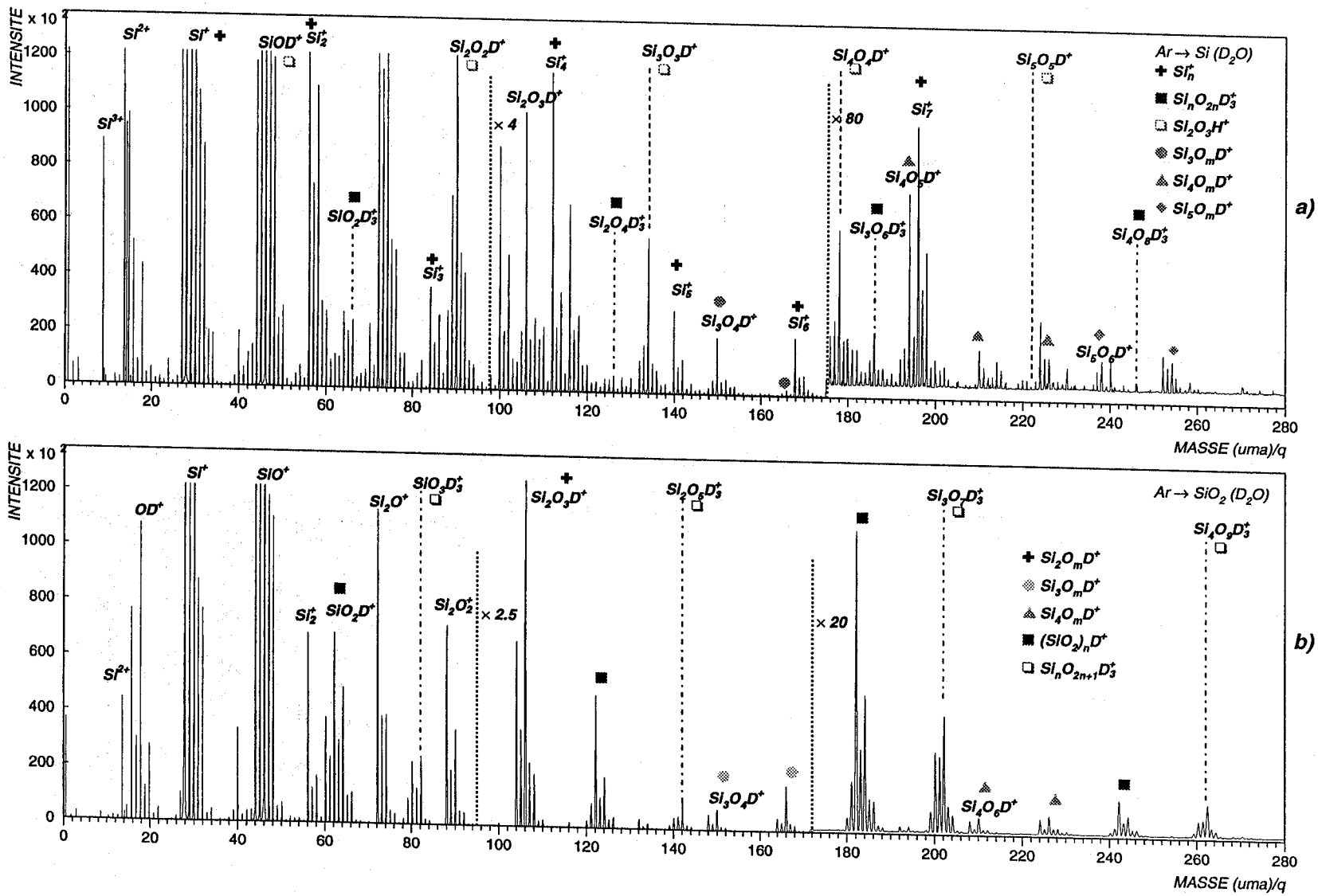

FIG. 5.5: *Spectres de masse ($0 \leq$Masse≤ 280 uma) des agrégats produits par bombardement par un faisceau d'atomes d'argon rapides, a) d'une cible de silicium, b) d'une cible de silice (SiO_2), les cibles étant placées en environnement de molécules D_2O.*

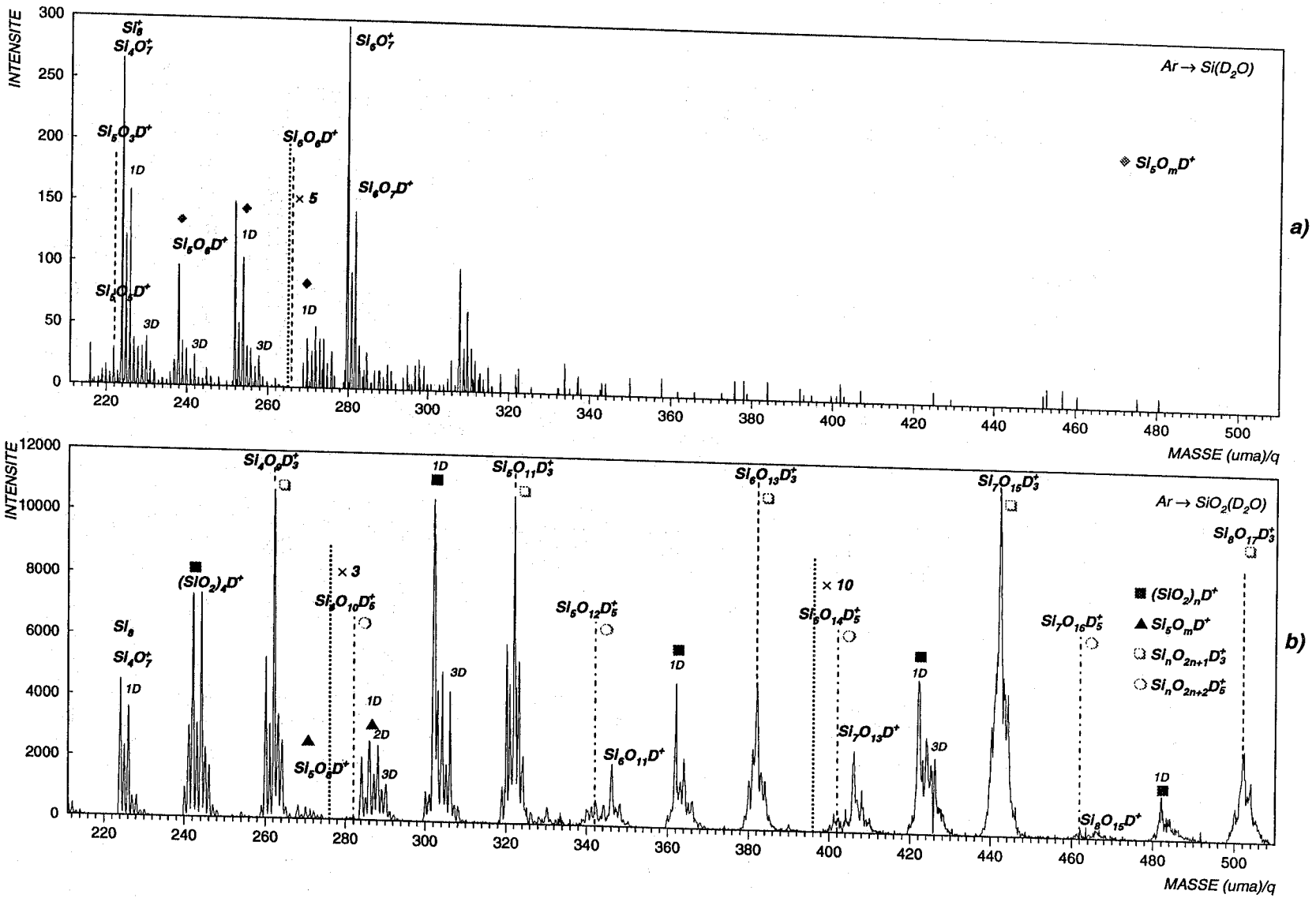

FIG. 5.6: *Spectres de masse (210 ≤Masse≤ 510 uma) des agrégats produits par bombardement par un faisceau d'atomes d'argon rapides, a) d'une cible de silicium, b) d'une cible de silice (SiO_2), les cibles étant placées en environnement de molécules D_2O.*

5.1.3 Agrégats mixtes produits par impact d'atomes rapides d'argon sur des cibles de silice placées en environnement de molécules D_2

Nous présentons dans la Fig. 5.7 les spectres des agrégats de masses comprises entre 0 et 220 uma et dans la Fig. 5.8 ceux de masses comprises entre 214 et 500 uma. Nous comparons dans chacune de ces figures les spectres de masse des agrégats produits par pulvérisation d'une cible de silice dans un environnement de molécules D_2 à ceux obtenus dans la situation de référence $Ar \rightarrow SiO_2$.

Afin d'améliorer la lecture des spectres, nous avons choisi comme dans les cas précédents de regrouper les agrégats par familles. Celles communes aux deux situations expérimentales présentées sont marquées du même symbole. Les pics correspondant aux agrégats $(SiO_2)_n{}^+$ sont repérés par des tirets verticaux surmontés du nom de l'agrégat correspondant. Pour les familles $Si_nO_m{}^+$, seuls sont libellés les pics correspondant aux agrégats, qui, pour une valeur de n fixée, contiennent le plus petit nombre d'atomes d'oxygène. Pour n= 4 par exemple, le pic de masse 128 (spectre a) Fig. 5.7) est étiqueté du nom de l'agrégat correspondant, ici Si_4O^+, et repéré par un triangle. Le pic suivant, marqué du même symbole, correspond à l'agrégat $Si_4O_2{}^+$ qui comporte un atome d'oxygène supplémentaire et ainsi de suite pour les pics marqués du même symbole.

La comparaison des spectres des Fig. 5.7 et 5.8 montre que les agrégats mixtes $Si_nO_m{}^+$ produits ainsi que les intensités relatives des pics qui leurs correspondent sont identiques pour les deux situations expérimentales considérées. On remarque cependant sur les spectres a) de ces figures, une augmentation relative de l'intensité de certains des pics présents dans la distribution d'un agrégat donné. Ceci est notamment très bien observé pour l'agrégat $(SiO_2)_2{}^+$ de masse M égale à 120. Relativement à l'intensité du pic de masse 121, le pic de masse 122 (M+2) est très intense (spectre a)). Le contraire est observé pour les expériences réalisées sans environnement gazeux (spectre b)). Dans ce dernier cas, la distribution située à droite du pic de masse 120 est due à la formation d'agrégats constitués d'atomes isotopiques du silicium. Dans les expériences en environnement de molécules D_2, l'augmentation du pic de masse 122 indique qu'il y a production d'agrégats $(SiO_2)_2D^+$ et ce pic est annoté du libellé 1D.

L'augmentation du pic de masse M+2, comme défini précédemment, est observée sur l'ensemble des distributions des agrégats $Si_nO_m{}^+$. Cependant, l'intensité de ce pic semble dépendre du nombre d'atomes de silicium et d'oxygène contenus dans l'agrégat. Ainsi, pour les agrégats du type $(SiO_2)_n{}^+$, l'augmentation des pics de masse M+2 est particulièrement importante. Par contre, pour l'agrégat $Si_3O_3{}^+$ (masse 132), la distribution des pics est identique à celle obtenue pour l'agrégat de même masse dans la situation de référence. Pour l'agrégat $Si_6O_{10}{}^+$ (masse 328, spectre a) Fig. 5.8) l'augmentation du pic de masse M+2 est observée mais la formation des agrégats $Si_6O_{10}D^+$ semble cependant moins efficace que celle de l'agrégat $(SiO_2)D^+$ par exemple. Remarquons que les agrégats mixtes produits de cette façon et pouvant contenir 2

ou 3 atomes de deutérium ne semblent pas formés.

Par ailleurs, si l'on compare les spectres des ions moléculaires produits lorsque la cible de silice est placée en environnement de molécules D_2 à ceux obtenus lorsque la cible est placée en environnement de molécules D_2O, il apparaît clairement que l'efficacité de production d'agrégats $Si_nO_mD_p^+$ avec $m \leq 2n$ est considérablement plus faible lorsque l'on travaille en environnement de molécules D_2. En effet, les espèces $(SiO_2)_nD^+$ sont produites de façon majoritaire dans les expériences $Ar \rightarrow Si(D_2O)$ (l'agrégat $(SiO_2)_n^+$ n'est quasiment plus détecté) alors que l'intensité du pic correspondant à ces mêmes agrégats dans les expériences $Ar \rightarrow Si(D_2)$ reste inférieure à celle de l'agrégat $(SiO_2)_n^+$. Notons qu'en environnement de molécules D_2, des agrégats $Si_nO_mD_p^+$ pouvant contenir plusieurs atomes de deutérium mais également un nombre d'atomes d'oxygène supérieur à 2n n'ont pas été observés.

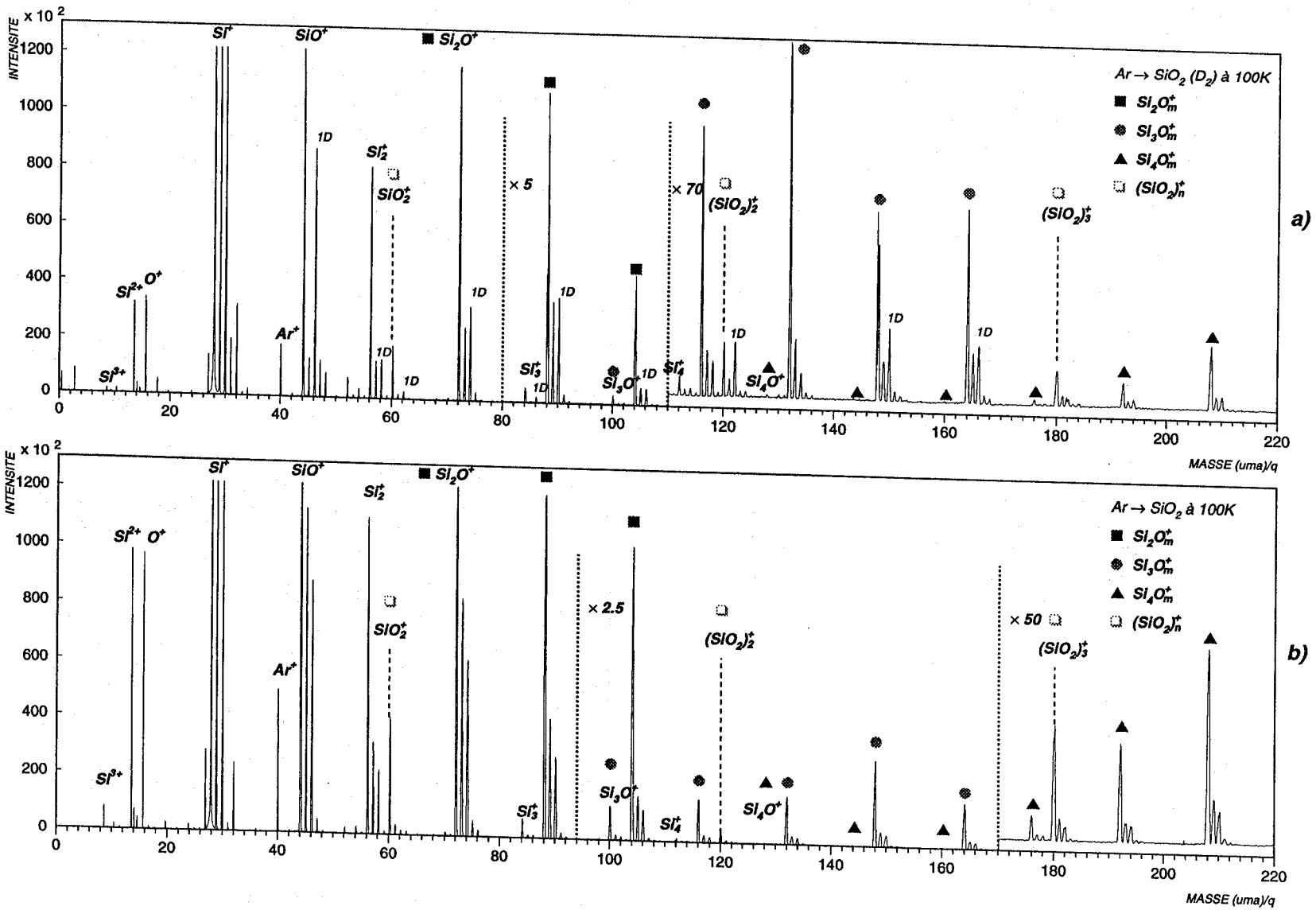

FIG. 5.7: *Spectres de masse (0 ≤Masse≤ 220 uma) des agrégats produits par pulvérisation par un faisceau d'atomes d'argon, a) d'une cible de silice (SiO_2) de température 100K placée dans un environnement de molécules D_2, b) d'une cible de silice (SiO_2) sans environnement gazeux.*

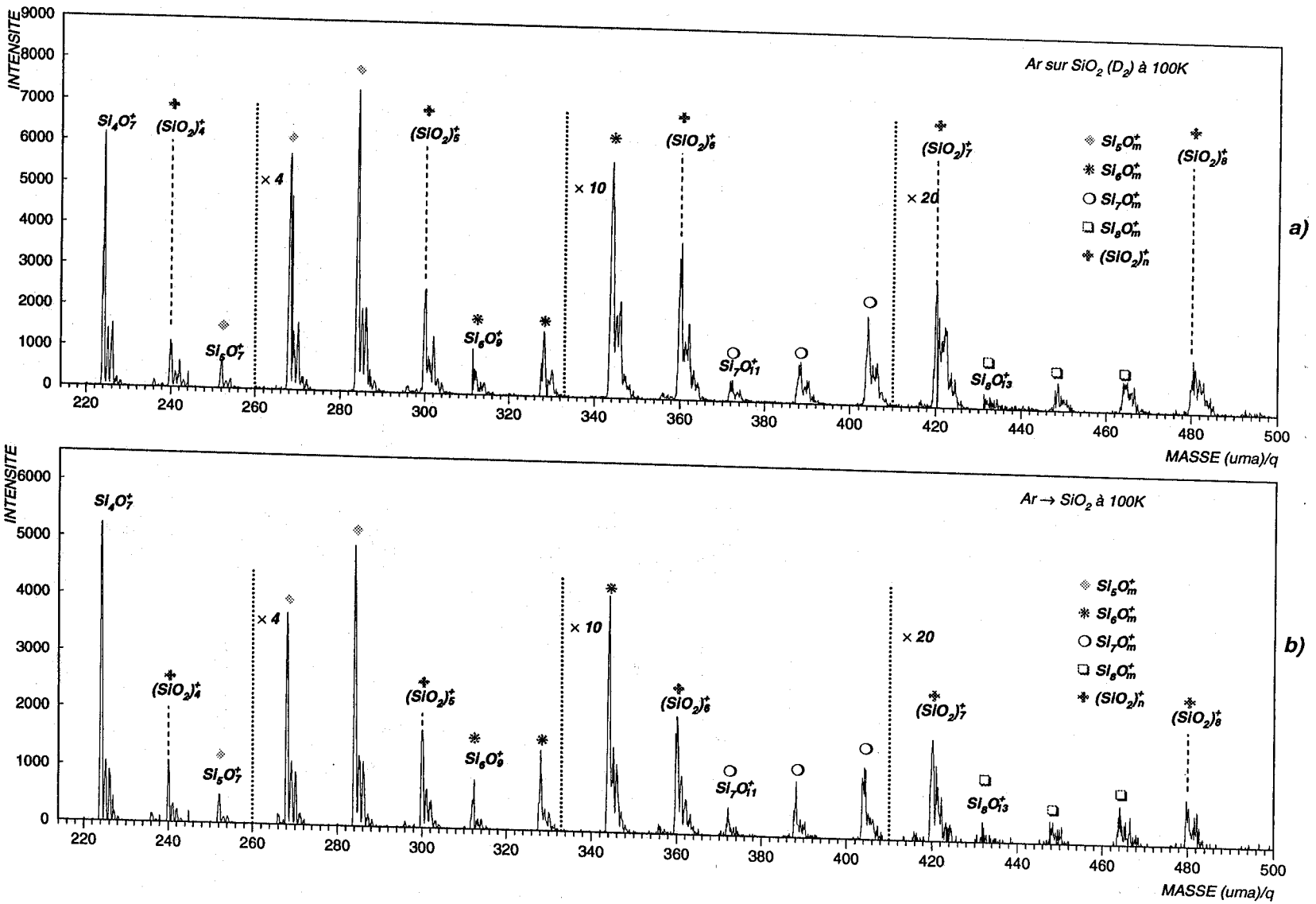

FIG. 5.8: *Spectres de masse (214 ≤Masse≤ 500 uma) des agrégats produits par pulvérisation par un faisceau d'atomes d'argon, a) d'une cible de silice (SiO_2) de température 100K placée dans un environnement de molécules D_2, b) d'une cible de silice (SiO_2) sans environnement gazeux.*

5.2 Les agrégats mixtes $Si_nO_m^+$

5.2.1 Où les trouve t'on ?

Diverses situations expérimentales ont été explorées pour la production d'agrégats $Si_nO_m^+$. Certaines d'entre elles ne permettent d'ailleurs pas de produire ces agrégats. C'est le cas notamment des expériences de pulvérisation pour lesquelles la cible de silicium est placée dans un environnement de molécules N_2O. Aucune famille autre que celle des agrégats purs de silicium Si_n^+ n'a été observée dans ce cas.

Par contre, les agrégats $Si_nO_m^+$ sont produits lors de la pulvérisation d'une cible de silicium par un faisceau de molécules N_2O. Cependant, des problèmes de superposition avec des agrégats $Si_nO_mN_p^+$ de même masse également formés lors de ces expériences ne permettent pas de réaliser l'étude des taux de production des agrégats $Si_nO_m^+$ produits dans de telles conditions.

Nous nous intéresserons par conséquent aux agrégats $Si_nO_m^+$ formés lors de la pulvérisation par un faisceau d'atomes d'argon de cibles de silicium et de silice. Celles-ci sont placées en environnement de molécules O_2 et H_2O.

Avant de nous intéresser aux taux de production de ces agrégats, de masses comprises entre 0 et 500 uma, nous rappelons brièvement la nature des différentes familles d'agrégats $Si_nO_m^+$ obtenues lors des expériences Ar $\rightarrow$ Si(O_2) et Ar $\rightarrow$ SiO_2. Les spectres de masse correspondant à ces expériences sont présentés dans les Fig. 5.1 et 5.2 et la description des diverses familles observées sur ces spectres a été réalisée au début de ce chapitre.

Pour chacune de ces expériences, les agrégats $Si_nO_m^+$ formés sont de natures différentes. Il apparaît en particulier que la diversité des agrégats issus des expériences Ar $\rightarrow$ Si(O_2) (cas a)) est plus importante que celle des agrégats produits à partir de la cible de silice (cas b)). En effet, certains agrégats mixtes $Si_nO_m^+$ produits à partir d'une cible de silicium ne sont pas observés dans le cas d'une cible de silice. Par exemple, le pic de masse 280 apparaît dans les expériences du cas a) mais pas dans celles du cas b). De manière plus générale, les agrégats mixtes Si_3O^+, $Si_4O_3^+$, $Si_5O_5^+$, $Si_6O_7^+$, $Si_7O_9^+$ et $Si_8O_{11}^+$ sont observés dans le cas a) mais pas dans le cas b).

Les intensités relatives de certains pics de masse sont également très différentes. Par exemple, l'intensité du pic correspondant à l'agrégat SiO_2^+ (masse 60) est très petite comparée à l'intensité du pic de masse 56 correspondant à l'agrégat Si_2^+ dans les spectres des expériences Ar $\rightarrow$ Si(O_2). En revanche, dans les expériences Ar $\rightarrow$ SiO_2, l'intensité du pic de masse 60 relativement à celle du pic de masse 56 est plus importante. Rappelons que SiO_2 constitue l'entité élémentaire de la cible de silice. De même, l'intensité du pic de masse 100 est supérieure à celle du pic de masse 104 dans le cas a) alors que l'inverse est observé dans le cas b). Le pic de masse 32 correspondant à l'ion moléculaire O_2^+ et celui de masse 16 correspondant à l'ion O^+ sont produits de façon assez importante dans les expériences réalisées avec une cible

de silice. Leur présence est moins marquée dans le cas d'une cible de silicium placée dans un environnement de molécules O_2.

Pour un nombre n d'atomes de silicium fixés dans l'agrégat $Si_nO_m{}^+$, le nombre maximum d'atomes d'oxygène est 2n dans le cas d'une cible de silice et 2n-1 dans le cas des expériences $Ar \rightarrow Si(O_2)$.

La comparaison des spectres pour chacune de ces expériences montre que la production d'espèces $Si_nO_m{}^+$ par pulvérisation de cibles solides est fortement influencée par la façon dont sont amenés les atomes d'oxygène, présents directement dans la cible ou sous forme d'environnement gazeux, entrant dans la composition de ces agrégats mixtes.

Les agrégats $Si_nO_m{}^+$ sont également produits, parmi d'autres espèces d'ions moléculaires, lors d'expériences réalisées avec une cible de silicium placée en environnement de molécules H_2O (spectre a) Fig. 5.3 et 5.4). Ils sont également présents sur les spectres de masse obtenus à partir des expériences de pulvérisation d'une cible de silice placée en environnement de molécules H_2O (spectre b) Fig. 5.3 et 5.4).

Les agrégats mixtes $Si_nO_m{}^+$ ne constituent cependant pas l'espèce majoritairement produite lorsque les cibles de silicium et de silice sont placées en environnement gazeux d'eau. Nous constatons d'ailleurs que ces agrégats sont produits de façon moins abondante voire quasi inexistante pour certains d'entre eux, suivant que la cible de silicium est placée en environnement de molécules H_2O ou O_2. Par exemple, l'agrégat de masse 104 est très peu produit dans les expériences $Ar \rightarrow Si(H_2O)$ alors qu'il est très bien observé dans les expériences en environnement de molécules O_2. Dans le cas d'une cible de silice placée en environnement de molécules H_2O, nous constatons que les pics correspondant aux agrégats $(SiO_2)_n{}^+$ par exemple ont quasiment disparu. Ainsi, il est plus difficile de former des agrégats $Si_nO_m{}^+$ à partir d'une cible de silicium placée en environnement de molécules H_2O par comparaison avec les expériences réalisées en environnement de molécules O_2.

Les différences observées pourraient être attribuées à des mécanismes d'adsorption différents sur la surface de la cible de silicium, suivant la nature des molécules du gaz environnant. En effet, M. Nishijima [34] (voir Chap. 4) a montré que les molécules H_2O sont adsorbées de manière dissociative en un groupement OH et un atome d'hydrogène sur les atomes de silicium de la surface alors qu'un atome d'oxygène d'une molécule O_2 vient s'insérer entre deux atomes de silicium de cette même surface. On conçoit par conséquent qu'il puisse être plus difficile de produire des agrégats $Si_nO_m{}^+$ à partir d'un environnement de vapeur d'eau sachant que dans ce cas l'atome d'oxygène est accroché au silicium via un groupement OH. Nous constatons d'ailleurs que les agrégats formés, lorsque les cibles de silicium ou de silice sont placées en environnement gazeux d'eau, sont constitués d'atomes de silicium, d'oxygène et d'hydrogène. Cette catégorie d'agrégats sera décrite dans la seconde partie de ce chapitre.

D'autre part, la nature des agrégats $Si_nO_m^+$ formés diffère également suivant que l'atome d'oxygène est présent directement dans la cible (la cible de silice) ou en environnement autour de celle ci (cible de silicium en environnement de molécules O_2).

Afin de compléter ces observations, nous présentons ci dessous les taux de production des familles d'agrégats $Si_nO_m^+$ obtenus à partir des différentes situations expérimentales que nous venons de décrire.

5.2.2 Taux de production des agrégats $Si_nO_m^+$ formés lors de différentes situations expérimentales.

Le taux de production de chaque agrégat est extrait des spectres de masse à partir du nombre de coups contenus dans le pic de masse correspondant à chacun d'entre eux. Cependant, des agrégats de nature différente mais de même masse peuvent être produits lors d'une même expérience. Ces agrégats sont alors présents dans un même pic de masse.

Pour l'ensemble des expériences réalisées, les problèmes de superposition rencontrés sont de deux sortes :

- superposition dans un même pic de masse d'agrégats de nature donnée, avec des agrégats différents des premiers et formés d'atomes isotopiques. Les pics de masse correspondant aux agrégats formés d'atomes isotopiques se trouvent dans la distribution du pic de masse correspondant à l'espèce formée d'atomes des isotopes les plus probables. Il s'agit dans notre cas des atomes de silicium 28 et d'oxygène 16.
- superposition d'agrégats de nature différente formés d'atomes des isotopes les plus probables.

Compte tenu de ces problèmes, l'extraction du taux de production des différents agrégats produits nécessite par conséquent un traitement des données. Le traitement effectué pour chacun des cas rencontrés est présenté brièvement ci dessous.

Notons par ailleurs qu'il ne nous est parfois pas possible d'extraire les taux de production de certains agrégats. C'est le cas notamment des espèces $Si_nO_mN_p^+$ qui seront présentées dans le Chap. 6 de cette thèse.

Deux agrégats de nature différente peuvent être séparés d'une masse 4 uma. C'est le cas par exemple des pics de masse 100 et 104 ainsi que ceux de masse 56 et 60 observés dans les spectres de masse des expériences $Ar \rightarrow Si(O_2)$ et $Ar \rightarrow SiO_2$. Le pic de masse 104 correspond à l'agrégat $^{28}Si_2{}^{16}O_3{}^+$ mais également à Si_3O^+ (de masse 100 lorsqu'il est constitué d'atomes ^{28}Si et ^{16}O) formé d'atomes de silicium et d'oxygène isotopiques. De même, le pic de masse 60 est associé à l'agrégat $^{28}Si^{16}O_2{}^+$ mais il ne faut pas négliger dans ce pic la contribution de l'agrégat $^{30}Si_2{}^+$.

La contribution isotopique est calculée à partir du nombre de coups contenus dans le pic de masse M (dit principal) correspondant à l'agrégat formé des atomes isotopiques les plus probables. Si ce nombre est petit, la contribution isotopique de cet agrégat à la masse M+4 sera très faible voir négligeable. Cependant, dans le cas du pic de masse 60 observé dans le spectre des expériences Ar → $Si(O_2)$ et d'intensité très faible, il est nécessaire d'ôter la contribution isotopique due à la présence de l'ion $^{28}Si_2^+$ (pic très intense). La contribution isotopique de l'agrégat Si_2^+ au pic de masse 60 a été évaluée à 50%. Ceci est loin d'être négligeable.

Nous avons donc réalisé un programme informatique qui permet d'éliminer les contributions isotopiques liées au plus proche voisin et permet par conséquent de déterminer le taux de production de nombreux agrégats du type $Si_nO_m^+$ sur un spectre donné.

Les problèmes liés à la superposition d'agrégats de natures différentes mais de même masse dans les pics principaux ont été jusqu'à présent évoqués de façon ponctuelle au cours des chapitres précédents. Les problèmes de superposition rencontrés dans ce chapitre concernent les agrégats de silicium purs Si_n^+ et les agrégats mixtes $Si_nO_m^+$.

La résolution actuelle de l'appareil ne nous permet pas de distinguer deux masses séparées de seulement quelques dixièmes d'uma. Ainsi, nous ne pouvons par exemple pas séparer le pic de masse correspondant à l'agrégat de silicium pur Si_7^+ de masse 196,59 uma de celui correspondant à l'agrégat mixte $Si_3O_7^+$ de masse 196,25 uma.

Rappelons cependant que les pics de masse q×28 avec q= 1 à 6 observés dans les expériences Ar → $Si(O_2, H_2O)$ sont attribués sans aucune ambiguïté à la production d'agrégats Si_n^+. Les pics de masse q×28 avec q>6 sont, quant à eux, composés d'agrégats purs de silicium et d'agrégats mixtes formés d'atomes de silicium et d'oxygène. Par exemple, les pics de masse 196 (q= 7), 224 (q= 8), 252 (q= 9) et 280 (q= 10) peuvent être composés des ions moléculaires suivants : Si_7^+ et $Si_3O_7^+$ pour q= 7, Si_8^+ et $Si_4O_7^+$ pour q= 8, Si_9^+ et $Si_5O_7^+$ pour q= 9, Si_{10}^+ et $Si_6O_7^+$ pour q= 10.

Les taux de production des agrégats de masse q×28 obtenus lors des expériences Ar → $Si(O_2, H_2O)$ sont reportés dans la Fig.5.9 pour des valeurs de q comprises entre 2 et 10 en échelle log-log. Nous avons également reporté dans cette figure, le taux de production des agrégats Si_n^+ obtenus dans les expériences Ar → Si à 100K pour q= 2 à 10.

Nous constatons que les profils des taux de production des agrégats de masse q×28 extraits des expériences Ar → $Si(O_2, H_2O)$ sont différents de celui obtenu pour des agrégats Si_n^+ produits à partir de la situation de référence Ar → Si. En effet, relativement à l'abondance de l'agrégat Si_6^+ de masse 168 (q= 6), nous observons une augmentation des taux de production des agrégats de masse q×28 avec q> 6 produits dans les expériences Ar → $Si(O_2, H_2O)$.

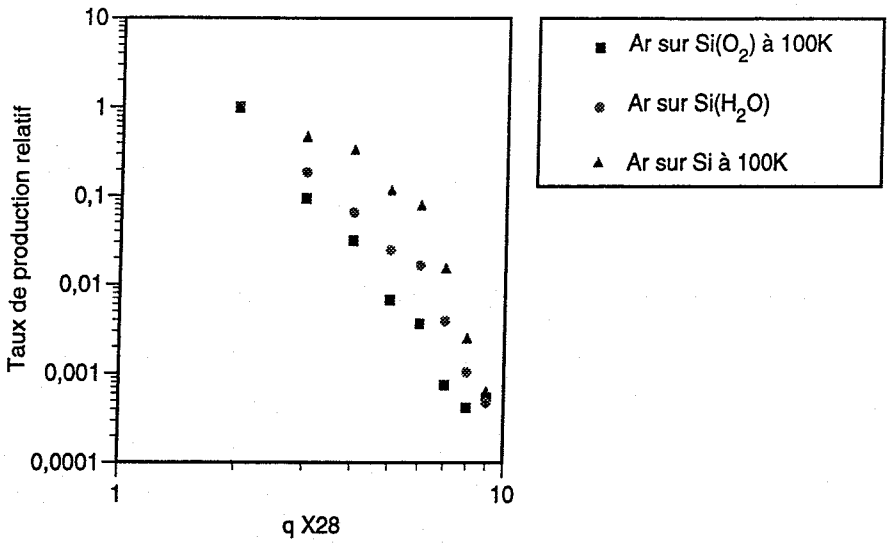

FIG. 5.9: *Taux de production relatifs des agrégats de masses 56, 84, 112, 140, 168, 196, 224, 252, 280 produits lors de la pulvérisation d'une cible de silicium placée dans des environnement gazeux de molécules O_2 et H_2O.*

Ceci peut être interprété par le fait que les pics de masse q×28 avec q= 7, 8, 9 et 10, ne sont pas composés uniquement d'agrégats purs de silicium. Ce résultat est d'ailleurs confirmé par les dissociations des agrégats de masse 224 et 252 notamment, qui attestent la présence d'oxygène dans certains des composés de ces pics de masse particuliers.

Dans les expériences Ar → Si(O_2, H_2O), le taux de production des agrégats mixtes pour lesquels il y a des problèmes de superposition, est extrait des données à partir de l'intégrale du pic de masse correspondant. On retranche à ce nombre l'estimation de la contribution des agrégats purs de silicium de même masse également produits lors de ces expériences. Cette estimation est calculée à partir de l'abondance relative des agrégats Si_n^+ par rapport à celle de l'agrégat Si_6^+, les abondances étant extraites de la situation de référence Ar → Si à 100K. A partir des taux reportés dans la Fig. 5.9, nous déduisons que la valeur obtenue est sûrement surestimée. En effet, le taux de production relatif des agrégats Si_n^+ observé pour la situation de référence présente une décroissance plus lente, pour des valeurs de q comprises entre 2 et 6, que celui des expériences Ar → Si(O_2, H_2O).

A l'issue de ces corrections, nous avons pu constater que le pic de masse 196 est constitué d'environ 90% d'agrégats purs de silicium, alors que les pics de masses 224, 252 et 280 semblent constitués à 80%, 95% et 80% minimum d'agrégats mixtes $Si_4O_7^+$, $Si_5O_7^+$ et $Si_6O_7^+$ dans le cas des expériences Ar → Si(O_2). Dans le cas des expériences Ar → Si(H_2O), la composition des pics de masse 196, 224, 252 et 280 peut être estimée à 99% d'agrégats purs de silicium (pic de masse 196), à 15% d'agrégats mixtes $Si_4O_7^+$ (pic de masse 224), à 75% d'agrégats $Si_5O_7^+$ (pic de masse 252) et à 60% d'agrégats $Si_6O_7^+$ (pic de masse 280).

Pour les expériences réalisées à partir d'une cible de silice, nous pouvons considérer que les risques de superposition d'agrégats purs de silicium Si_n^+ à partir de n= 7 avec des espèces $Si_nO_m^+$ de même masse est très improbable compte tenu du fait que les agrégats Si_n^+ ne sont observés que jusqu'à la taille n= 4.

5.2.2.a Taux de production des agrégats Si_nO^+, $Si_nO_2^+$ et $Si_nO_3^+$

Nous nous sommes intéressés au Chap. 4 à l'étude des taux de production des agrégats Si_nH^+, $Si_nH_2^+$, $Si_nH_3^+$. Une décroissance du taux de production des agrégats mixtes Si_nH^+ et $Si_nH_2^+$ en loi de puissance avec la taille n de l'agrégat (n compris entre 2 et 6) a pu être observée.

De la même façon, nous allons nous intéresser dans ce paragraphe aux agrégats mixtes $Si_nO_m^+$ pouvant contenir 1, 2 et 3 atomes d'oxygène. Ces agrégats sont produits par pulvérisation d'une cible de silicium par un faisceau d'atomes d'argon, la cible étant placée dans des environnements de molécules O_2 et H_2O.

Les taux de production des agrégats mixtes Si_nO^+, $Si_nO_2^+$ et $Si_nO_3^+$ formés lors des expériences Ar → $Si(O_2)$ sont présentés dans le cadre de gauche de la Fig. 5.10. Les taux de production de ces mêmes agrégats produits dans les expériences Ar → $Si(H_2O)$ sont reportés dans le cadre de droite de la même figure. Ces taux sont extraits à partir d'un même spectre de masse pour chacune des situations envisagées. Les abondances des agrégats Si_nO^+, $Si_nO_2^+$ et $Si_nO_3^+$ sont normalisées à celles des ions Si_2O^+, $Si_2O_2^+$, $Si_2O_3^+$ respectivement.

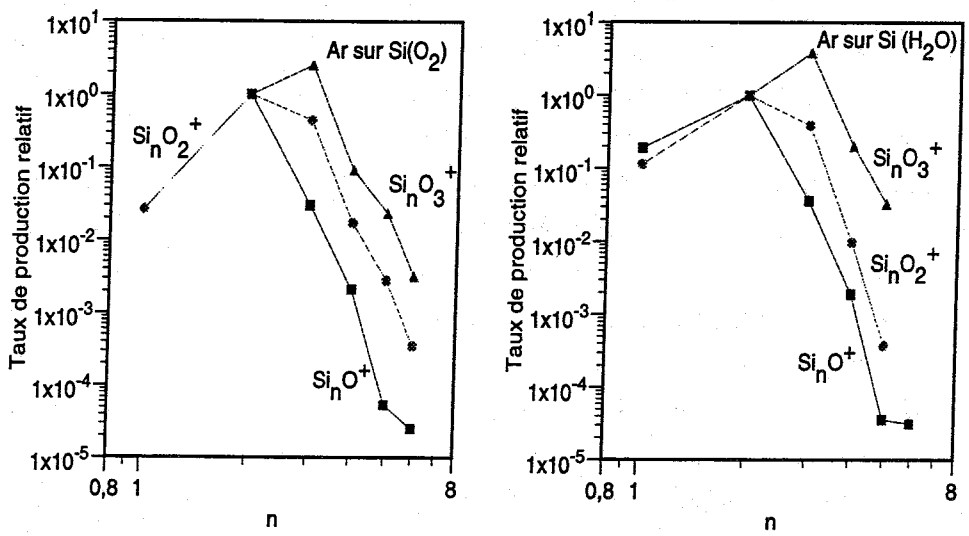

FIG. 5.10: *Taux de production relatifs des agrégats Si_nO^+, $Si_nO_2^+$, $Si_nO_3^+$ normalisés respectivement à l'abondance des ions Si_2O^+, $Si_2O_2^+$, $Si_2O_3^+$ et produits par pulvérisation d'une cible de silicium placée dans des environnements de molécules O_2 et H_2O.*

Le taux de production de l'agrégat SiO^+ n'est pas reporté en raison de problèmes de saturation de l'électronique de détection sur ce pic très intense. On notera également l'absence du taux de production pour l'ion moléculaire SiO_3^+ de masse 76 uma (dans les deux cas considérés) bien que le pic de masse lui correspondant soit visible sur les spectres. En effet, après extraction des contributions isotopiques dues aux agrégats de masse 72, il s'est avéré que le pic de masse 76 était de nature purement isotopique.

Le maximum des taux de production pour chacune des familles d'agrégats présentées est atteint pour SiO^+, $Si_2O_2^+$, $Si_3O_3^+$ dans les expériences en environnement de molécules O_2. Les taux de production décroissent de façon linéaire quand la taille n de l'agrégat augmente, à partir de n= 2 pour les agrégats Si_nO^+ et de n= 3 pour $Si_nO_2^+$ et $Si_nO_3^+$. Nous remarquons que les pentes de ces droites sont équivalentes.

Les taux de production relatifs de ces agrégats, dans le cas des expériences en environnement de molécules H_2O (cadre de droite), présentent un comportement similaire au cas précédent. Le maximum des taux de production est atteint pour n=2 et 3 respectivement pour les agrégats $Si_nO_2^+$ et $Si_nO_3^+$. On notera par ailleurs que le taux de production de l'ion SiO^+ (pic non saturé dans ces expériences) reste inférieur à celui de Si_2O^+. A partir de la taille n= 3 le taux de production décroît de façon monotone lorsque le nombre d'atomes de silicium contenus dans l'agrégat augmente. Les agrégats $Si_6O_2^+$ et $Si_6O_3^+$ ne sont pas détectés mais Si_6O^+ est produit avec une abondance proche de celle de l'ion Si_5O^+.

Ces taux sont différents de ceux obtenus pour les familles $Si_nH_p^+$ pour lesquelles une loi de puissance est observée sur l'ensemble des tailles.

Les grandes similitudes des profils des taux de production pour les agrégats Si_nO^+, $Si_nO_2^+$ et $Si_nO_3^+$ obtenus à partir d'une cible de silicium placée dans un environnement de molécules O_2 ou H_2O sont assez surprenantes compte tenu des grandes différences observées sur les spectres primaires. La manière d'apporter l'oxygène ne semble avoir que peu d' influence sur le taux de production relatif des familles Si_nO^+, $Si_nO_2^+$ et $Si_nO_3^+$.

L'existence des agrégats Si_nO^+ ainsi que $Si_nO_3^+$ produits lorsque la cible de silicium est placée en environnement de molécules O_2 laisse présumer que l'adsorption de la molécule O_2 à la surface de la cible se fait de manière dissociative. Ceci confirme les faits observés par de nombreux auteurs qui montrent que l'oxygène sous forme O_2 se dissocie partiellement à la surface du silicium formant ainsi une couche d'espèces Si-O-Si [37].

L'existence d'agrégats du type $Si_nO_m^+$ lorsque la cible est placée en environnement de molècules H_2O induit la perte de l'atome d'hydrogène du groupement OH "accroché" à un atome de silicium de la surface. Nishijima [34] (cf Chap. 4) a également montré qu'il pouvait y avoir, pour une température de la cible de 700K, insertion de l'atome d'oxygène du groupement OH entre deux atomes de silicium de la surface. Si l'on considère qu'au point d'impact du projectile la cible peut être partiellement chauffée, il peut y avoir comme le mentionne Nishijima

insertion d'un atome d'oxygène de l'eau entre deux atomes de silicium de la surface.

Nous présentons dans la Fig. 5.11 l'évolution des rapports $\frac{Si_nO^+}{Si_n^+}$, $\frac{Si_nO_2^+}{Si_n^+}$, $\frac{Si_nO_3^+}{Si_n^+}$ pour n compris entre 1 et 6 lorsque la cible de silicium est placée en environnement de molécules O_2 (cadre de gauche) et H_2O (cadre de droite).

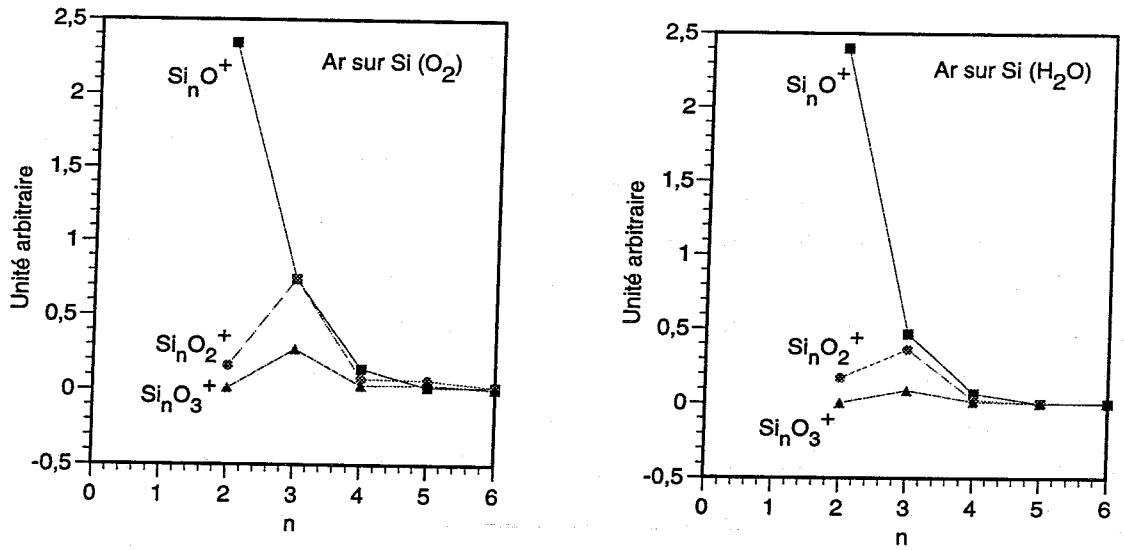

FIG. 5.11: *Evolution des taux de production des agrégats mixtes Si_nO^+, $Si_nO_2^+$, $Si_nO_3^+$ normalisés à l'abondance des agrégats Si_n^+. Ces agrégats sont produits par pulvérisation d'une cible de silicium placée dans un environnement de molécules O_2 (cadre de gauche) et dans un environnement de molécules H_2O (cadre de droite).*

En environnement de molécules O_2, nous observons un décroissance monotone rapide du rapport $\frac{Si_nO^+}{Si_n^+}$ avec l'augmentation de la taille n de l'agrégat. En revanche, les rapports $\frac{Si_nO_2^+}{Si_n^+}$ et $\frac{Si_nO_3^+}{Si_n^+}$ augmentent jusqu'à la taille n= 3, décroissent à la taille 4 puis augmentent à nouveau légèrement pour la taille n= 5. Par ailleurs à partir de la taille n= 3, les valeurs des rapports $\frac{Si_nO^+}{Si_n^+}$ et $\frac{Si_nO_2^+}{Si_n^+}$ sont très peu différentes. Notons également qu'à partir de n= 4 ces rapports prennent des valeurs proches de zéro.

Dans le cas d'un environnement de molécules H_2O, un comportement similaire à celui obtenu pour un environnement d'oxygène peut être observé.

Le comportement des rapports $\frac{Si_nO_2^+}{Si_n^+}$ et $\frac{Si_nO_3^+}{Si_n^+}$ quand la taille n de l'agrégat augmente est différent de celui observé au Chap. 4 pour les agrégats $Si_nH_2^+$ et $Si_nH_3^+$ ainsi que pour $Si_nOH_2^+$ et $Si_nOH_3^+$. Pour ces agrégats, les rapports décroissent de façon monotone sur l'ensemble des tailles n considérées.

Nous avons également étudié l'évolution des taux de production des agrégats Si_nO^+, $Si_nO_2^+$ et $Si_nO_3^+$ produits à partir d'une cible de silice sans environnement gazeux puis lorsqu'elle est placée dans un environnement de molécules H_2O et O_2. Les taux reportés dans la

Fig. 5.12, en échelle log-log, sont extraits d'un même spectre de masse pour chaque expérience. Ils sont normalisés par rapport à l'abondance des ions moléculaires Si_2O^+, $Si_2O_2^+$, $Si_2O_3^+$ respectivement, pour les tailles n comprises entre 1 et 4. Ces agrégats ne sont plus observés pour des valeurs de n>4. Le taux de production de l'ion SiO^+ (masse 44 uma) n'est pas reporté en raison de problèmes de saturation de l'électronique de détection sur ce pic très intense.

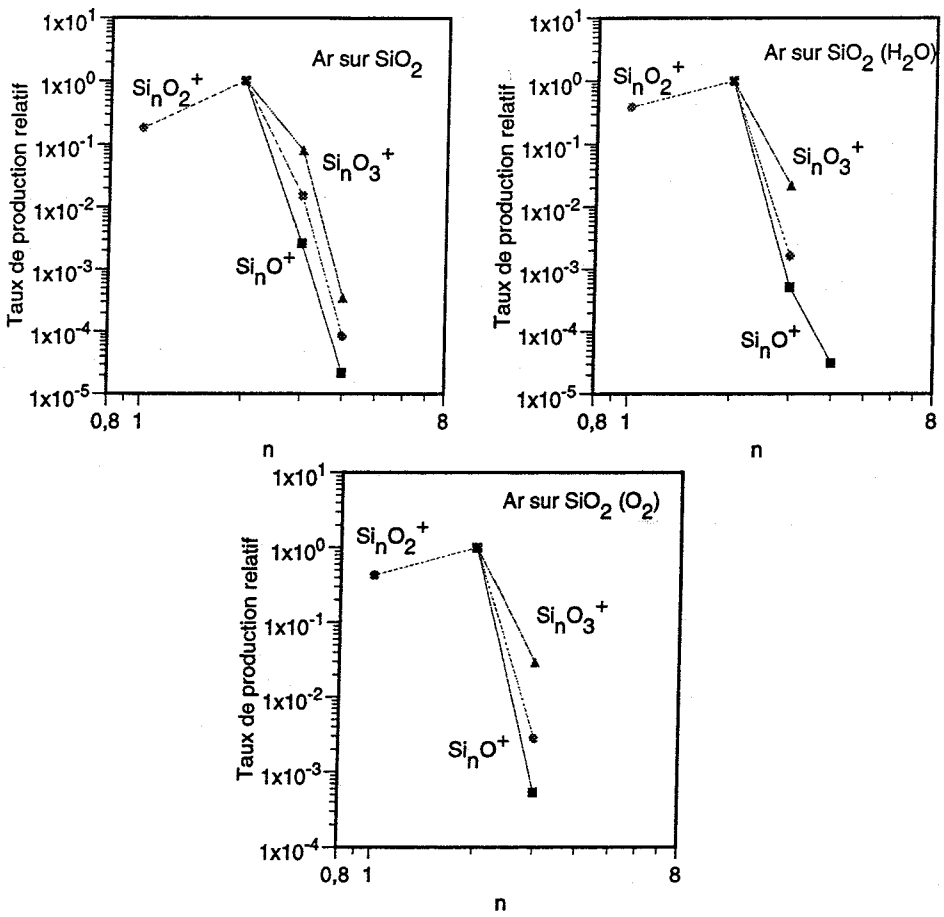

FIG. 5.12: *Taux de production relatifs des agrégats Si_nO^+, $Si_nO_2^+$, $Si_nO_3^+$ obtenus par bombardement d'une cible de silice de température 100K placée dans le vide, en environnement de molécules H_2O et en environnement de molécules O_2. Les agrégats Si_nO^+, $Si_nO_2^+$, $Si_nO_3^+$ sont normalisés respectivement à l'abondance des ions Si_2O^+, $Si_2O_2^+$, $Si_2O_3^+$.*

Après soustraction des contributions isotopiques, il s'avère que le pic de masse 76 pouvant correspondre à l'agrégat SiO_3^+ est de nature purement isotopique. Le taux de production de l'agrégat Si_6O^+ (masse 184) bien que présent sur le spectre des expériences $Ar \rightarrow SiO_2$, n'est cependant pas reporté sur la figure en raison d'une trop faible statistique. Notons que cet agrégat n'est plus observé lors des expériences réalisées en environnement de molécules H_2O et O_2.

Les taux de production relatifs des agrégats Si_nO^+, $Si_nO_2^+$, $Si_nO_3^+$ présentent des

comportements similaires pour les trois situations expérimentales envisagées jusqu'à la taille n= 3. Le taux de production obtenu pour les agrégats $Si_nO_2^+$ et $Si_nO_3^+$ est en effet maximum pour n= 2 (n= 3 dans le cas de la cible de silicium). Il est maximum pour n= 1 (pic saturé visible sur les spectres) dans le cas des agrégats mixtes Si_nO^+. Les ions moléculaires $Si_4O_2^+$ et $Si_4O_3^+$ ne sont produits que dans les expériences Ar $\rightarrow$ SiO_2 alors que les agrégats mixtes Si_4O^+ le sont pour l'ensemble des situations expérimentales présentées.

Les taux de production des agrégats mixtes Si_nO^+, $Si_nO_2^+$ et $Si_nO_3^+$ présentent des profils similaires jusqu'à n= 4 (ces agrégats ne sont pas produits pour des valeurs de n>4). La production de ces agrégats semble ne pas dépendre de l'environnement gazeux mais rien ne nous permet de distinguer un atome d'oxygène du gaz environnant de celui de la cible. Seuls des environnements gazeux constitués d'atomes d'oxygène isotopiques permettraient d'apporter de nouvelles informations quant à ces résultats.

Notons que les agrégats $Si_nO_{2n+1}^+$, $Si_nO_{2n+2}^+$, $Si_nO_{2n+3}^+$ qui pourraient correspondre à la combinaison d'agrégats $(SiO_2)_n^+$ avec un, deux ou trois atomes d'oxygène de l'environnement gazeux ne sont pas observés sur les spectres de masse correspondant aux diverses situations étudiées.

5.2.2.b Taux de production des agrégats $Si_nO_m^+$

Nous allons comparer dans cette partie les taux de production relatifs des agrégats mixtes $Si_nO_m^+$ produits lors de la pulvérisation par des faisceaux d'atomes d'argon, de cibles de silicium et de silice en environnement de molécules O_2 et H_2O ou sans environnement dans le cas de la cible de silice.

Taux de production relatifs des agrégats $Si_nO_m^+$ produits par pulvérisation d'une cible de silicium placée en environnement de molécules O_2 et H_2O.

Les taux de production des agrégats $Si_nO_m^+$ obtenus lors des expériences Ar $\rightarrow$ $Si(O_2)$ et Ar $\rightarrow$ $Si(H_2O)$ sont présentés dans les Fig. 5.13 a) et b) par familles $Si_2O_m^+$, $Si_3O_m^+$, $Si_4O_m^+$, $Si_5O_m^+$, $Si_6O_m^+$ et $Si_7O_m^+$ en fonction de m en échelle semi-logarithmique. Les taux de production présentés, sont extraits d'un même spectre de masse pour chacune des situations expérimentales explorées et sont normalisés à l'abondance de l'ion Si_2^+.

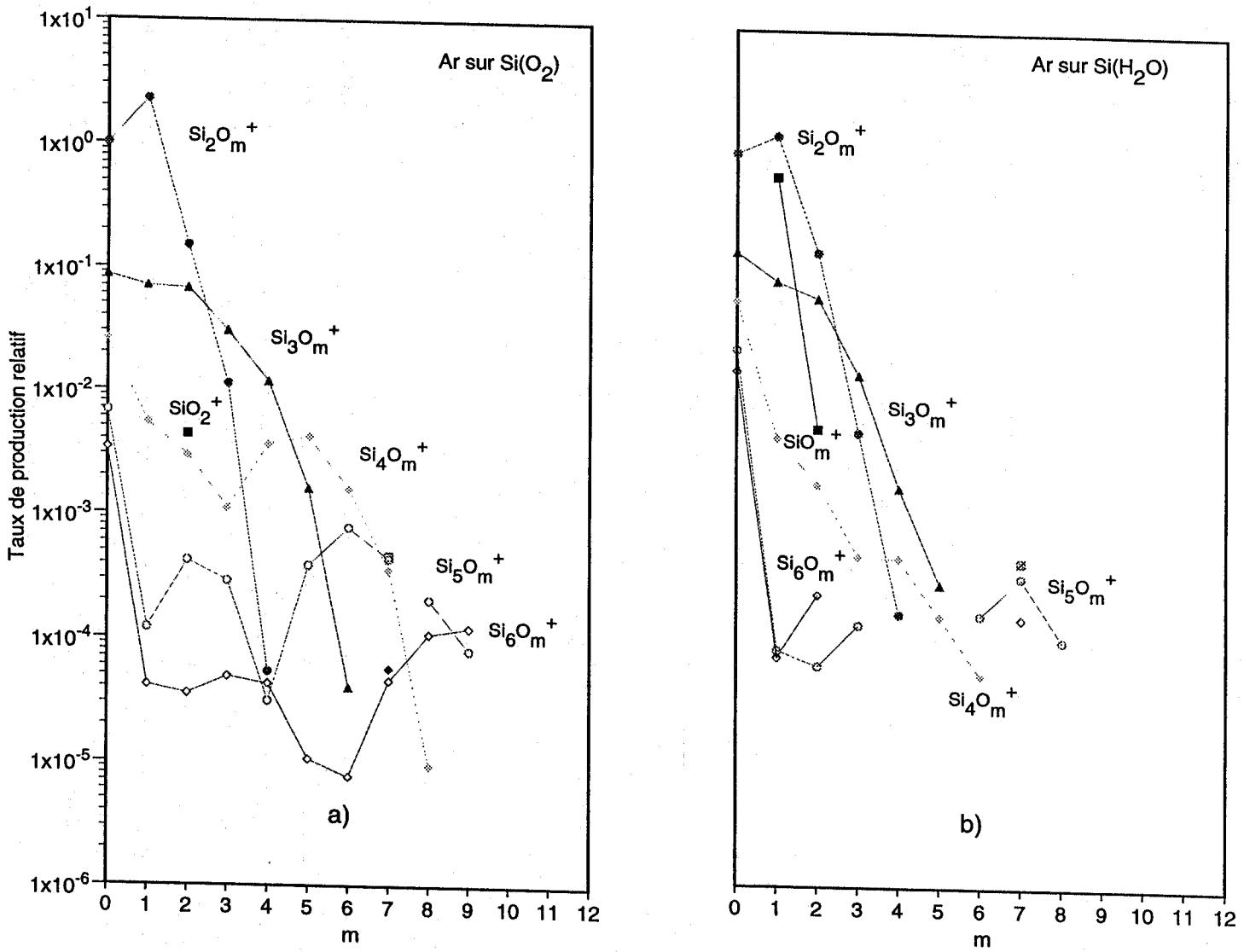

FIG. 5.13: *a) Taux de production des agrégats $Si_nO_m^+$ obtenus lors de la pulvérisation par un faisceau d'atomes d'argon d'une cible de silicium placée, a) en environnement de molécules O_2, b) en environnement de molécules H_2O. Ces taux sont normalisés à l'abondance de l'ion Si_2^+ pour chacune des situations expérimentales présentées.*

Les taux de production des agrégats $Si_nO_m^+$, pour lesquels il n'y a pas de problème de superposition avec des agrégats Si_n^+ sont simplement obtenus à partir de l'intégrale du pic de masse leur correspondant. Pour les autres, en particulier $Si_4O_7^+$, $Si_5O_7^+$ et $Si_6O_7^+$, les taux sont extraits comme décrit au paragraphe 5.2.2. Nous avons cependant reporté sur les courbes a) et b) de la Fig. 5.13, les taux de production non corrigés de ces agrégats $Si_4O_7^+$ et $Si_6O_7^+$. Ces taux, repérés par des symboles différents de ceux des familles $Si_4O_m^+$ et $Si_6O_m^+$, sont légèrement supérieurs à ceux obtenus après correction.

Comme on peut le voir sur la Fig. 5.13 a) les familles d'agrégats mixtes $Si_nO_m^+$, produits lors des expériences Ar $\rightarrow$ $Si(O_2)$, contiennent pour un nombre n d'atomes de silicium fixé (avec n compris entre 1 et 6) un nombre m d'atomes d'oxygène variant de 1 à 2n. Les espèces de valeur m= 0 correspondent aux agrégats purs de silicium Si_n^+. Les taux de production des ions Si^+ et SiO^+ ne sont pas reportés en raison de problèmes de saturation du détecteur liés à leur forte intensité.

Les pics de masses 60, 120, 180 et 240 des spectres de la Fig. 5.1, pourraient correspondre à des agrégats $Si_nO_{2n}^+$ avec n compris entre 1 et 6. Ces pics de masse sont cependant produits dans la continuité de pics intenses de masses M= 56, 116, 176 et 236 dont il ne faut pas négliger la contribution isotopique aux pics de masses 60, 120, 180 et 240. Après soustraction de cette contribution, il apparaît que les pics de masses 60, 120, 180 et 240 contiennent quelques évènements liés à la production d'agrégats $Si_nO_{2n}^+$. Bien que présents en de très faibles proportions, ces agrégats sont observés jusqu'à la taille n= 4 lors des expériences Ar $\rightarrow$ $Si(O_2)$. Le spectre de dissociation des ions de masse 60, réalisé par F.M Devienne et al. [5] et obtenu dans des conditions expérimentales similaires aux notres, confirme la présence des agrégats SiO_2^+ dans ce pic de masse.

Les taux de production des agrégats mixtes $Si_2O_m^+$ et $Si_3O_m^+$ décroissent rapidement quand m augmente pour m>0. Ceux des agrégats $Si_4O_m^+$, $Si_5O_m^+$, $Si_6O_m^+$ se comportent de façon quelque peu différente. Les taux de production de ces familles présentent en effet deux régions de maximum qui se décalent vers des valeurs de m plus grandes lorque n augmente. Voici quelques caractéristiques de ces différentes familles :

- il est possible de produire des agrégats mixtes $Si_4O_m^+$ avec un nombre m d'atomes d'oxygène variant de 0 à 8. Il semble cependant que des agrégats de ce type soient produits de façon plus stable pour certaines valeurs de m. C'est le cas notamment des agrégats mixtes Si_4O^+ et $Si_4O_2^+$ ainsi que $Si_4O_4^+$ et $Si_4O_5^+$ pour lesquels les taux de production sont très similaires et relativement plus élevés que ceux des agrégats $Si_4O_3^+$ et $Si_4O_m^+$ de valeur m>5.
- Le profil du taux de production des agrégats $Si_5O_m^+$ est très semblable à celui de $Si_4O_m^+$

mais décalé en m vers la droite. Les agrégats de cette famille sont produits de façon importante sous la forme $Si_5O_2^+$ et $Si_5O_3^+$ ainsi que sous la forme $Si_5O_6^+$. Les taux de production de ces espèces sont d'ailleurs équivalents. Les minimum du taux de production sont obtenus pour les agrégats de type Si_5O^+ et $Si_5O_4^+$. L' agrégat $Si_5O_{10}^+$ n'a pas été détecté.

- Les agrégats mixtes $Si_6O_m^+$ contenant un nombre m d'atomes d'oxygène compris entre 1 et 4 et m= 8 et 9 sont produits de façon beaucoup plus intense que ceux ne contenant que 5 et 6 atomes d'oxygène. Notons que les taux de production des ions moléculaires $Si_6O_m^+$ sont équivalents pour m compris entre 1 et 4. Les agrégats $Si_6O_{10}^+$ et $Si_6O_{11}^+$ sont visibles sur le spectre a) de la Fig. 5.2 aux masses 328 et 344. La limite de résolution du spectromètre étant atteinte pour ces pics de masse, il ne nous est pas possible d'extraire de façon fiable leurs taux de production. Néanmoins, à partir du spectre a) Fig. 5.2 nous constatons que l'intensité du pic de masse 328 ($Si_6O_{10}^+$) est inférieure à celle de la masse 312 ($Si_6O_9^+$).

On constate que le taux de production des familles $Si_nO_m^+$ diminue en moyenne lorsque n augmente.

Les taux présentés dans la Fig. 5.13 b) sont ceux des familles d'agrégats mixtes produits à partir des expériences Ar $\rightarrow$ Si(H_2O).

les taux de production relatifs sont normalisés à l'intensité de l'agrégat Si_2^+ et sont extraits d'un même spectre de masse. Celui des ions Si^+ n'est pas reporté en raison de problèmes de saturation du détecteur liés à leur forte intensité.

Comme dans le cas des expériences réalisées en environnement de molécules O_2, nous observons une décroissance rapide du taux de production des ions agrégats $Si_2O_m^+$ et $Si_3O_m^+$ avec l'augmentation de m. Les agrégats $Si_nO_{2n}^+$ sont encore observés pour n= 1 et 2.

- le taux de production de la famille $Si_4O_m^+$ présente une décroissance beaucoup plus prononcée avec l'augmentation de m que celui obtenu dans les expériences en environnement de molécules O_2. Notons que les deux régions de maximum des taux de production ne sont quasiment plus visibles. Il semble tout de même subsister les restes d'un "palier" du taux de production pour les agrégats $Si_4O_4^+$. Malgré cette décroissance plus importante, les agrégats mixtes $Si_4O_m^+$ contiennent là encore un nombre d'atomes d'oxygène pouvant varier entre 1 et 6.
- pour la famille $Si_5O_m^+$, les agrégats $Si_5O_4^+$ et $Si_5O_5^+$ dont les taux de production présentaient un minimum dans les expériences en environnement de molécules O_2 ne sont plus détectés. Les taux de production relatifs des agrégats Si_5O^+, $Si_5O_2^+$ et $Si_5O_3^+$ sont également différents de ceux obtenus à partir d'un environnement d'oxygène.
- pour les familles $Si_6O_m^+$, seuls les taux de production pour m= 1, 2, 3 et 7 ont pu être

extraits des données. Les agrégats $Si_6O_3^+$, $Si_6O_4^+$, $Si_6O_5^+$, $Si_6O_6^+$ ne sont plus détectés.

La comparaison des taux de production relatifs des agrégats formés lors de la pulvérisation d'une cible de silicium dans un environnement de molécules O_2 et H_2O montre des comportements similaires de l'évolution du taux avec l'augmentation du nombre d'atomes d'oxygène dans l'agrégat pour les familles $Si_2O_m^+$ et $Si_3O_m^+$. En revanche, pour les agrégats $Si_4O_m^+$, $Si_5O_m^+$ et $Si_6O_m^+$ quelques différences sont observées. Néanmoins, il ne faut pas négliger que des agrégats $Si_nO_mH_p^+$ sont produits en plus des agrégats mixtes $Si_nO_m^+$ dans le cas d'un environnement de molécules H_2O.

Il est difficile de concevoir la formation d'agrégats pouvant contenir 5 atomes de silicium et jusqu'à 9 atomes d'oxygène (cf. les expériences Ar $\rightarrow$ Si(O_2)) à partir de l'adsorption d'atomes d'oxygène à la surface de la cible et de leur insertion entre deux atomes de silicium de la première couche atomique. Ceci reviendrait en effet à considérer que de tels agrégats mixtes sont formés uniquement d'atomes de la surface (première couche monoatomique). Or, l'étude des rapports $\frac{Si_nH_p^+}{Si_n^+}$ effectuée au Chap.4 nous permet d'émettre l'hypothèse que les agrégats contiennent également des atomes de couches plus profondes. On pourrait penser qu'à l'endroit de l'impact, la surface localement chauffée favorise les processus de diffusion de l'oxygène à l'intérieur du solide. La possibilité de former ces agrégats à partir de la recombinaison d'atomes arrachés à la surface de la cible avec les molécules du gaz environnant ne doit pas être écartée.

Taux de production relatifs des agrégats $Si_nO_m^+$ produits par pulvérisation d'une cible de silice en environnement de molécules O_2 et H_2O.

Les abondances relatives des ions moléculaires $Si_nO_m^+$, produits par pulvérisation d'une cible de silice sans environnement gazeux puis placée en environnement de molécules O_2 et H_2O sont présentées en échelle semi logarithmique dans les Fig. 5.14 a), 5.14 b) et 5.14 c). Les taux présentés sous forme des familles SiO_m^+, $Si_2O_m^+$, $Si_3O_m^+$, $Si_4O_m^+$, $Si_5O_m^+$, $Si_6O_m^+$ et $Si_7O_m^+$ sont normalisés à l'abondance de l'agrégat Si_2^+. Notons que les taux de production de ces différentes familles sont extraits du même spectre pour chacune des situations expérimentales explorées .

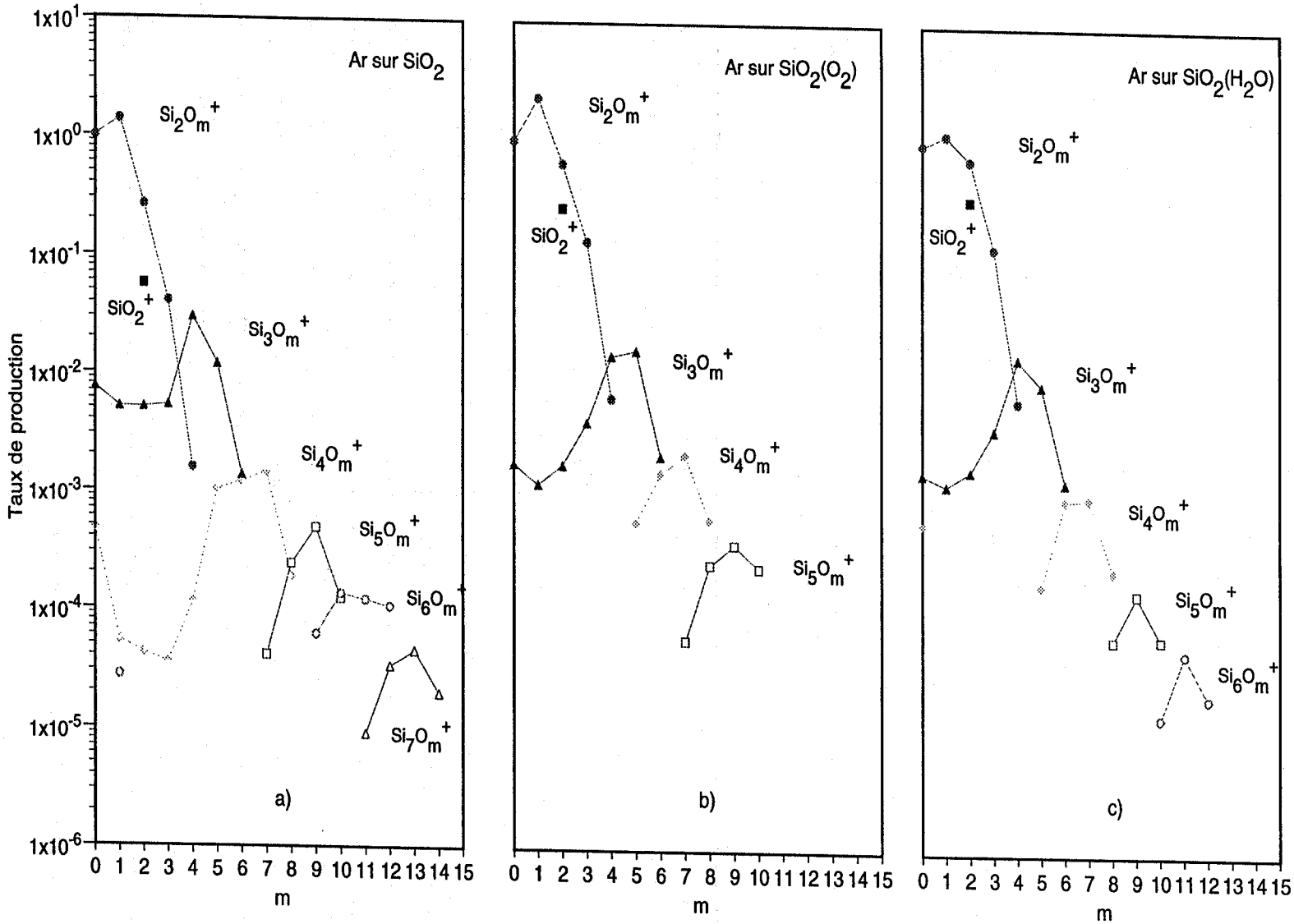

FIG. 5.14: *Taux de production des agrégats $Si_nO_m^+$ obtenus lors de la pulvérisation par un faisceau d'atomes d'argon d'une cible de silice placée, a) dans le vide, b) en environnement de molécules O_2, c) en environnement de molécules H_2O. Ces taux sont normalisés à l'abondance de l'ion Si_2^+ pour chacune des situations expérimentales présentées.*

Les taux de production des ions Si^+ et SiO^+ ne sont pas reportés compte tenu de problèmes de saturation du détecteur sur ces pics de très forte intensité. Cependant, la largeur de la base des pics de masse leur correspondant semble indiquer que l'intensité de l'ion Si^+ est supérieure à celle de l'ion moléculaire SiO^+.

Notons que les problèmes de superposition sont très peu probables dans le cas de la cible de silice. En effet les agrégats purs de silicium Si_n^+ alors produits ne sont observés que jusqu'à la taille n= 4. Nous supposons par conséquent que les pics de masses 196, 224 et 252 sont dus uniquement à la production d'agrégats $Si_3O_7^+$, $Si_4O_7^+$ et $Si_5O_7^+$. Les quantités de molécules H_2O et O_2 introduites sont $2{,}6\times10^{11}$ mol/cm^3 et $1{,}9\times10^{11}$ mol/cm^3 respectivement.

Le maximum du taux de production de l'agrégat $Si_2O_m^+$ est atteint pour m= 1 sur l'ensemble des expériences présentées sur les Fig. 5.14 a), b) et c). L'abondance de ces agrégats décroît ensuite très rapidement pour m>1. Notons que les agrégats $Si_nO_m^+$ contiennent au maximum 2n d'atomes d'oxygène.

Les familles $Si_3O_m^+$ et $Si_4O_m^+$ sont produites avec un nombre m d'atomes d'oxygène compris entre 0 (correspondant à l'agrégat de silicium pur) et 6 respectivement 8, dans les expériences Ar $\rightarrow$ SiO_2. En environnement de molécules O_2 et H_2O, seule la famille $Si_3O_m^+$ est encore observée sur l'ensemble des valeurs m.

Les agrégats $Si_nO_m^+$ avec $n\geq4$ contiennent au minimum 2n-3 atomes d'oxygène pour les expériences Ar $\rightarrow$ SiO_2 et Ar $\rightarrow$ $SiO_2(O_2)$, et 2n-4 atomes d'oxygène pour les expériences en environnement de molécules H_2O.

Les taux de production de chacune des familles présentent des maximum pour Si_2O^+, $Si_3O_4^+$, $Si_4O_7^+$, $Si_5O_9^+$, $Si_6O_{10}^+$ et $Si_6O_{11}^+$, $Si_7O_{13}^+$. De façon plus générale, le taux de production est maximum pour les agrégats mixtes du type $Si_nO_{2n-1}^+$ à partir de n= 4.

Nous remarquons que les profils des taux de production des agrégats $Si_nO_m^+$ sont similaires pour les trois situations expérimentales exposées. Nous constatons cependant que la diversité des agrégats mixtes produits lorsque la cible de silice est placée en environnement de molécules O_2 et H_2O est un peu moins importante comparé au cas où les expériences sont réalisées sans environnement gazeux. Les agrégats $Si_7O_m^+$ ne sont en effet plus détectés dans les expériences Ar $\rightarrow$ $SiO_2(O_2, H_2O)$. Notons que dans le cas d'un environnement de molécules H_2O, la cible semble réagir de façon particulièrement efficace avec son environnement. Nous observons en effet sur le spectre de masse de ces expériences (spectre b) Fig. 5.3) la production d'agrégats $Si_nO_mH_p^+$ variés en plus des agrégats $Si_nO_m^+$. Notons aussi que le taux de production relatif du cation SiO_2^+ augmente légèrement lorsque la cible de silice est placée en environnement gazeux de molécules O_2 et H_2O. Par ailleurs, le taux de production moyen des espèces $Si_nO_m^+$ décroît lorsque n augmente.

L'environnement gazeux dans lequel a été placée la cible de silice ne modifie pas de

façon significative le taux de production des agrégats mixtes $Si_nO_m{}^+$. Les agrégats les plus gros produits contiennent au maximum deux atomes d'oxygène pour un atome de silicium. La présence d'agrégats $Si_nO_{2n+1}{}^+$ et $Si_nO_{2n+2}{}^+$ n'a pas été détectée bien que des atomes d'oxygène (sous forme de molécules O_2 et H_2O) soient apportés en environnement autour de la cible de silice. Cette dernière est en effet naturellement constituée de motifs Si-O-Si-O. Ainsi l'oxygène de l'environnement gazeux ne s'insère pas entre deux atomes de silicium dans la silice comme il semble cependant le faire dans le cas d'une cible constituée uniquement d'atomes de silicium.

En présence de molécules d'eau, nous observons sur les spectres, des agrégats mixtes $Si_nO_mH_p{}^+$ pouvant contenir 2n+1 et 2n+2 atomes d'oxygène. Ainsi, il semble que l'accrochage d'un atome d'oxygène supplémentaire ne puisse se faire sans atome d'hydrogène. L'adsorbtion de molécules O_2 ou de molécules H_2O à la surface de la cible de silice semble se faire par conséquent de façon différente.

Comparaison des taux de production des agrégats $Si_nO_m{}^+$ produits dans les expériences Ar → SiO_2 et Ar → $Si(O_2)$.

Les maximum des taux de production sont atteints pour des agrégats mixtes $Si_nO_m{}^+$ de valeurs n et m différentes.

Les agrégats mixtes $Si_nO_m{}^+$ formés de façon prépondérante à partir d'une cible de silicium en environnement de molécules O_2 et H_2O contiennent moins d'atomes d'oxygène que ceux formés à partir de la cible de silice. Par ailleurs, il semble que la variété des agrégats $Si_nO_m{}^+$ formés dans ce dernier cas soit moins riche que celle obtenue lors des expériences Ar → $Si(O_2)$. Par exemple, les agrégats $Si_5O_2{}^+$ et $Si_5O_3{}^+$ produits lors des expériences Ar → $Si(O_2)$ ne sont pas observés dans les expériences Ar → SiO_2.

Comparaison des taux de production des familles d'agrégats $Si_2O_m{}^+$ et $Si_3O_m{}^+$ avec ceux d'autres auteurs.

Nous présentons dans la Fig. 5.15 l'évolution du taux de production des agrégats mixtes $Si_2O_m{}^+$ obtenus par C.E. Richter et al. [26] et A. Benninghoven et al. [27] à partir d'expériences de pulvérisation variées.

Dans les expériences réalisées par C.E. Richter, l'oxygène présent dans ce type d'agrégat mixte est apporté sous différentes formes :

- en jet moléculaire $O_2{}^+$ rapide sur une cible de silicium ($O_2{}^+$ → Si)
- implantée dans la cible de silicium sur quelques Angström (Ar^+ → SiO_2)
- en environnement gazeux autour de la cible de silicium (Ar^+ → Si+O_2) ,

A. Benninghoven a, quant à lui, étudié les agrégats formés lors de la pulvérisation d'une

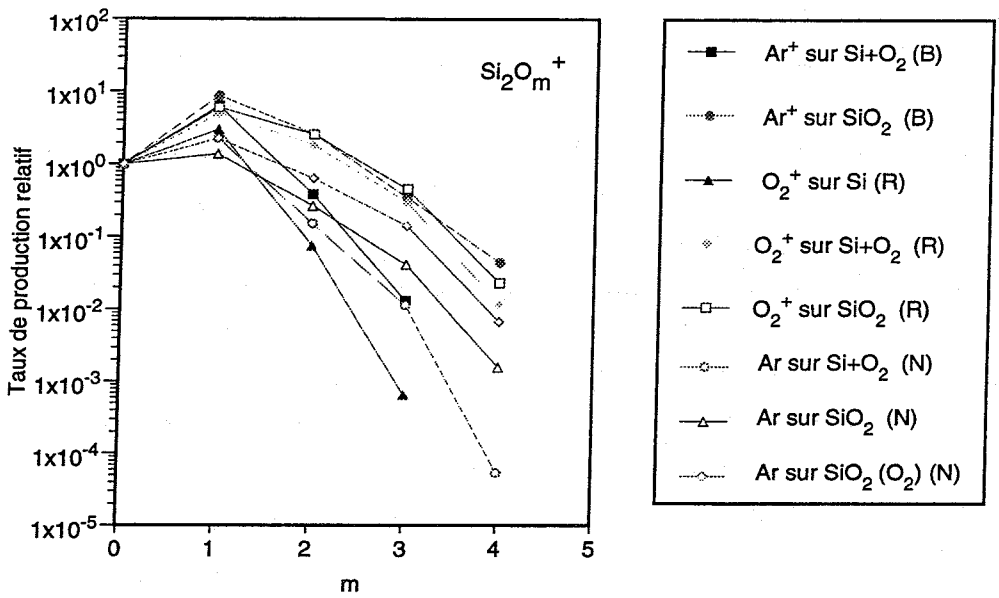

FIG. 5.15: *Taux de production relatifs des agrégats mixtes $Si_2O_m{}^+$, normalisés à l'abondance de l'ion $Si_2{}^+$, obtenus- par Benninghoven (B) lors des expériences $Ar^+ \rightarrow Si(O_2)$ et $Ar^+ \rightarrow SiO_2$ (cible de silicium implantée en oxygène)- par Richter (R) lors des expériences $Ar^+ \rightarrow SiO_2$ (cible de silicium implantée en oxygène), $O_2{}^+ \rightarrow Si$, $O_2{}^+ \rightarrow Si(O_2)$, $O_2{}^+ \rightarrow SiO_2$- nos résultats (N) lors des expériences $Ar \rightarrow Si(O_2)$ (quantité d'oxygène introduite 2×10^{11} mol/cm^3), $Ar^+ \rightarrow SiO_2$, $Ar \rightarrow SiO_2(O_2)$.*

cible de silicium préalablement exposée à 100 Langmuir de dioxygène à température ambiante ($Ar^+ \rightarrow Si{+}O_2$). Nous comparons les données de ces auteurs à celles que nous avons obtenues au laboratoire dans le cas de cibles de silicium et de silice placées en environnement de dioxygène à raison de $1{,}6 \times 10^{11}$ mol/cm^3 et $3{,}3 \times 10^{11}$ mol/cm^3 respectivement. Le taux de production des agrégats $Si_2O_m{}^+$ produits à partir d'une cible de silice sans environnement gazeux est également présenté.

Les expériences réalisées par Richter sont symbolisées par la lettre R, celles effectuées par Benninghoven par la lettre B. Nos résultats sont symbolisés par la lettre N. Le taux de production de cette famille est normalisé à l'abondance de l'agrégat $Si_2{}^+$ obtenu dans chacune des expériences présentées. Notons que la pulvérisation est réalisée avec des faisceaux d'énergie 5,5 keV dans les expériences de Richter et 2,25 keV pour celles de Benninghoven.

Nous constatons que la manière dont l'oxygène amené sur la cible de silicium (en jet moléculaire, en environnement gazeux ou implanté dans la cible) semble n'avoir que peu d'influence sur l'évolution du taux de production relatif des agrégats $Si_2O_m{}^+$. Le taux de production est maximum lorsque m= 1 puis décroît lorsque le nombre d'atomes d'oxygène contenu dans l'agrégat $Si_2O_m{}^+$ est supérieur à cette valeur pour l'ensemble des situations expérimentales présentées. Notons que les agrégats $Si_2O_4{}^+$ ne sont pas observés dans les expériences $Ar^+ \rightarrow Si{+}O_2$

réalisées par Benninghoven ainsi que dans celles de Richter pour un faisceau d'ions O_2^+.

Nous remarquons également que les taux de production relatifs des agrégats $Si_2O_m^+$ sont similaires, que la cible de silicium implantée avec de l'oxygène soit pulvérisée par un faisceau d'ions Ar^+ (B) ou d'ions O_2^+ (R). Notons que le taux de production de la famille $Si_2O_m^+$ produite au laboratoire à partir de la pulvérisation d'une cible de silice décroît de la même façon à partir de m= 1 que celui observé par Richter et Benninghoven pour des cibles implantées. Ces deux derniers cas semblent donc équivalents. Le taux de production relatif des agrégats $Si_2O_m^+$ obtenus lorsque la cible de silicium est placée dans un environnement de molécules O_2 ($1{,}7\times10^{12}$ mol/cm^3) et pulvérisée par un faisceau d'ions O_2^+ (R) est similaire aux cas précédents.

Nous observons que le taux de production relatif de cette famille décroît plus rapidement lorsque l'oxygène est apporté en environnement gazeux autour de la cible de silicium, celle-ci étant alors bombardée par un faisceau d'atomes d'argon. Une décroissance rapide est également observée dans le cas où la cible de silicium est pulvérisée par un faisceau d'ions O_2^+.

La production d'agrégats $Si_2O_m^+$ pouvant contenir un nombre important d'atomes d'oxygène semble dépendre de la quantité d'oxygène apportée sur la cible. Ceci est d'ailleurs très bien illustré par les expériences de Richter. En effet, lorsque la cible de silicium est pulvérisée par un faisceau d'ions O_2^+, nous constatons que le taux de production des agrégats $Si_2O_3^+$ obtenu lorsque la cible est placée en environnement de molécules O_2 est supérieur d'un facteur 1000 environ à celui obtenu lorsque ces mêmes expériences sont réalisées sous vide. Le taux de production relatif des agrégats $Si_2O_m^+$ obtenus à partir des expériences $O_2^+ \rightarrow$ Si est similaire à celui observé pour la silice.

Il apparaît donc que le taux de production des agrégats $Si_2O_m^+$ pouvant contenir un grand nombre d'atomes d'oxygène augmente lorsque le taux d'oxydation de la cible augmente.

Nous présentons dans la Fig. 5.16 l'évolution du taux de production de la famille $Si_3O_m^+$ avec l'augmentation du nombre m d'atomes d'oxygène contenus dans l'agrégat. Ils sont produits à partir des expériences décrites ci-dessus.

L'évolution du taux de production relatif des agrégats $Si_3O_m^+$ avec l'augmentation du nombre d'atomes d'oxygène dans l'agrégat est équivalente jusqu'à m= 2, pour l'ensemble des situations expérimentales présentées. Il apparaît que les agrégats Si_3O^+ et $Si_3O_2^+$ sont produits avec la même abondance relative quelle que soit la situation expérimentale considérée.

A partir de m= 3, le taux de production des agrégats $Si_3O_m^+$ présente deux évolutions différentes suivant le type d'expérience. D'une part, le taux de production decroît avec l'augmentation de m lors des expériences Ar $\rightarrow$ Si(O_2) et $Ar^+ \rightarrow$ Si(O_2) (Résultats de Benninghoven et les nôtres) et lors des expériences $O_2^+ \rightarrow$ Si (Richter).

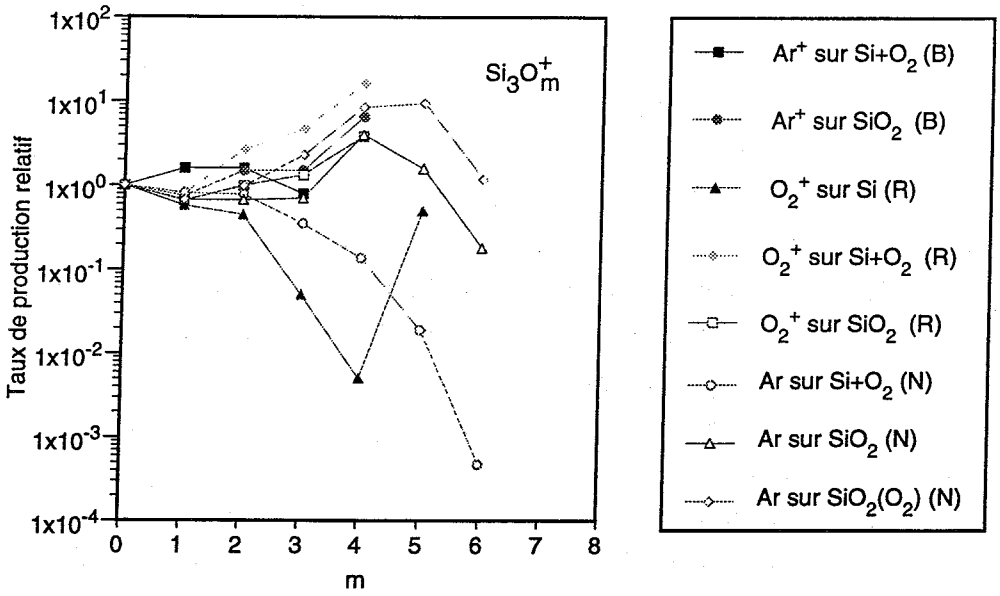

FIG. 5.16: *Taux de production relatifs des agrégats mixtes $Si_3O_m^+$, normalisés à l'abondance de l'agrégat Si_3^+, obtenus- par Benninghoven (B) lors des expériences $Ar^+ \rightarrow Si(O_2)$ et $Ar^+ \rightarrow SiO_2$ (cible de silicium implantée en oxygène)- par Richter (R) lors des expériences $Ar^+ \rightarrow SiO_2$ (cible de silicium implantée en oxygène), $O_2^+ \rightarrow Si$, $O_2^+ \rightarrow Si(O_2)$, $O_2^+ \rightarrow SiO_2$- nos résultats (N) lors des expériences $Ar \rightarrow Si(O_2)$ (quantité d'oxygène introduite 2×10^{11} mol/cm^3), $Ar^+ \rightarrow SiO_2$, $Ar \rightarrow SiO_2(O_2)$.*

D'autre part, ce taux augmente jusqu'à m= 4 pour les expériences Ar $\rightarrow$ SiO_2 (nos expériences sur des cibles de silice), $Ar^+ \rightarrow SiO_2$ (cible implantée en oxygène B) et $O_2^+ \rightarrow Si(O_2)$ (Richter). Dans cette dernière, l'apport d'oxygène sous forme de jet moléculaire en plus de l'environnement de molécules O_2 autour de la cible de silicium, contribue très certainement à augmenter le taux d'oxydation de la cible.

L'ensemble de ces expériences nous permet de montrer qu'il est plus facile de produire des agrégats $Si_3O_m^+$ contenant un grand nombre d'atomes d'oxygène lorsque le taux d'oxydation de la cible de silicium augmente.

Les diverses situations expérimentales explorées dans cette première partie ont permis de mettre en évidence la production d'agrégats mixtes formés d'atomes de silicium et d'oxygène. La complexité de ces agrégats dépend cependant de la façon dont l'oxygène est amené dans l'environnement de la cible (présent dans la silice ou apporté dans l'environnement de la cible de silicium sous forme gazeuse O_2 et H_2O). Notons par ailleurs que des agrégats communs aux différentes situations étudiées ont pu être observés . Il apparaît que ces agrégats formés dans des conditions pourtant différentes semblent posséder des structures identiques.

Afin d'illustrer ce fait, nous présentons à titre d'exemple dans la Fig. 5.17 les spectres de dissociation de l'agrégat de masse 116 ($Si_3O_2^+$) produit lors des expériences Ar $\rightarrow$ SiO_2, Ar $\rightarrow$ $Si(O_2)$ et Ar $\rightarrow$ $Si(H_2O)$.

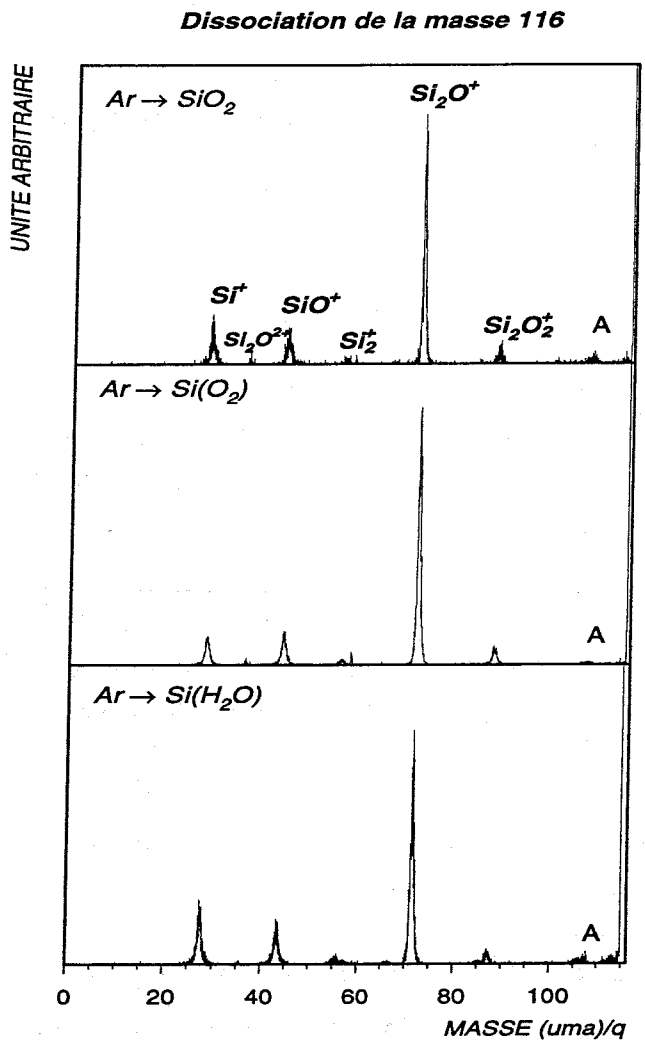

FIG. 5.17: *Spectres de dissociation de l'agrégat $Si_3O_2^+$ (masse 116) produit par pulvérisation par un faisceau d'atomes d'argon de cibles solides lors de différentes expériences, a) Ar→SiO_2, b) Ar→$Si(O_2)$, c) Ar→$Si(H_2O)$.*

Nous remarquons que le type de fragments observés ainsi que les intensités relatives des pics leur correspondant sont identiques pour les différentes expériences présentées. Ainsi, nous pouvons observer sur chacun de ces spectres, les fragments de masse 28 (Si^+), 44 (SiO^+), 56 (Si_2^+), 72 (Si_2O^+) et 88($Si_2O_2^+$). Notons que sur l'ensemble des spectres de dissociation présentés, le pic de masse 72 correspondant aux fragments Si_2O^+ est particulièrement intense.

La similitude des spectres de dissociation de l'agrégat de masse 116 produit lors de la

pulvérisation de cibles solides, silicium avec un environnement de molécules O_2 ou H_2O ou cible de silice, laisse à penser que ces ions possèdent la même structure géométrique.

5.3 Les agrégats $Si_nO_mH_p^+$ et $Si_nO_mD_p^+$

5.3.1 Où les trouve t'on ?

Les spectres de masse des agrégats obtenus à partir des expériences de pulvérisation suivante,

- $Ar \rightarrow Si(H_2O)$ et $Ar \rightarrow Si(D_2O)$
- $Ar \rightarrow SiO_2(H_2O)$ et $Ar \rightarrow SiO_2(D_2O)$
- $Ar \rightarrow SiO_2(D_2)$

pemettent de mettre en évidence la production d'agrégats mixtes $Si_nO_m^+$ et $Si_nO_mH_p^+$ variés. C'est à cette dernière famille que nous allons nous intéresser dans le paragraphe suivant. Nous présentons dans un premier temps les différents types d'agrégats $Si_nO_mH_p^+$ produits à partir des diverses situations expérimentales explorées.

Une grande variété d'agrégats mixtes $Si_nO_mH_p^+$ est observée dans les spectres a) des Fig. 5.3 et 5.4 (expériences $Ar \rightarrow Si(H_2O)$). Les homologues deutériés de ces familles sont présentés sur les spectres a) des Fig. 5.5 et 5.6 enregistrés lors des expériences $Ar \rightarrow Si(D_2O)$. Celles-ci permettent en particulier de confirmer la nature de certains agrégats mixtes formés d'atomes de silicium, d'oxygène et d'hydrogène produits lors des expériences $Ar \rightarrow Si(H_2O)$. Notons que l'ensemble des espèces observées sur ces spectres a déjà été décrit dans la première partie de ce chapitre. Nous rappelons par conséquent brièvement la nature des différents agrégats $Si_nO_mH_p^+$ observés lors de ces expériences.

Les agrégats $Si_nO_{2n}H_p^+$ sont produits de façon plus stable avec 3 atomes d'hydrogène. Ils sont également observés avec 5 atomes d'hydrogène lorsque 3 atomes de silicium au minimum sont présents dans l'agrégat. La présence de ces derniers est d'ailleurs confirmée par celle de leurs homologues deutériés dans les expériences réalisées en environnement de molécules D_2O. Par exemple, le pic de masse 185 observé sur le spectre a) de la Fig. 5.3 est attribué à l'ion moléculaire $Si_3O_6H_5^+$. A la masse 190 du spectre de masse a) de la Fig. 5.5 (expériences $Ar \rightarrow Si(D_2O)$), nous observons son homologue deutérié $Si_3O_6D_5^+$.

Nous remarquons que le taux de production de certains agrégats mixtes $Si_nO_mH_p^+$ reste inférieur à celui des agrégats mixtes $Si_nO_m^+$ contenant le même nombre d'atomes de silicium et d'oxygène. C'est le cas notamment des ions moléculaires Si_2O^+, Si_3O^+ et $Si_3O_2^+$ pour lesquels l'intensité des pics de masse correspondant 72, 100 et 116 reste supérieure à celle des pics de masse 73, 101 et 117 attribués aux agrégats Si_2OH^+, Si_3OH^+ et $Si_3O_2H^+$.

Les agrégats $Si_nO_nH_p^+$ sont produits de façon stable avec un atome d'hydrogène et sont observés (spectre a) Fig. 5.4) jusqu'à la taille n= 7. Notons que ces agrégats peuvent également contenir 3 atomes d'hydrogène comme ceci est d'ailleurs observé pour les agrégats $Si_3O_3H_3^+$ et $Si_4O_4H_3^+$.

Les agrégats de type $Si_nO_{2n+1}H_3^+$ sont également détectés lors de ces expériences. Cependant, ils n'apparaissent que pour les tailles n= 1 et 2 correspondant aux agrégats $SiO_3H_3^+$ (masse 79) et $Si_2O_5H_3^+$ (masse 139).

Les espèces $Si_nO_{2n-1}H_3^+$ sont observées pour n= 2 et 3. En dehors de ces familles particulières, de nombreux autres agrégats mixtes formés d'atomes de silicium d'oxygène et d'hydrogène $Si_nO_mH^+$ sont également produits. Les agrégats mixtes produits de façon stable contiennent un nombre impair d'atomes d'hydrogène.

La production d'agrégats mixtes $Si_nO_mH_p^+$ est également obtenue lors des expériences de pulvérisation d'une cible de silice placée en environnement de molécules H_2O. Notons que ces agrégats ont également été produits par Surman et al. [36] lors d'expériences similaires mais pour une gamme en masse plus restreinte (comprise entre 0 et 200 uma).

Tout comme dans le cas de la cible de silicium, nous constatons que les différents agrégats mixtes $Si_nO_mH_p^+$ présents sur les spectres b) des Fig. 5.3 et 5.4 sont produits de façon plus stable avec un nombre impair d'atomes d'hydrogène. Ces agrégats peuvent en contenir 1, 3 et 5.

Parmi les agrégats n'en contenant qu'un, nous remarquons en particulier la famille $Si_nO_{2n}H^+$ observée pour des valeurs de n comprises entre 1 et 8. Le taux de production de ces agrégats décroît lorsque le nombre d'atomes de silicium n dans l'agrégat augmente. Par ailleurs, pour les tailles n= 5 et 7, les pics de masses 303 et 423 correspondant aux agrégats $Si_5O_{10}H_3^+$ et $Si_7O_{14}H_3^+$ sont particulièrement intenses. A priori, ceci n'est observé que pour des valeurs de n impaires et seulement à partir de n= 5. Le taux de formation particulièrement important de ces agrégats est d'ailleurs confirmé par la présence de leurs homologues deutériés $Si_5O_{10}D_3^+$ et $Si_7O_{14}D_3^+$ aux masses 306 et 426 du spectre b) de la Fig. 5.6 (expériences Ar $\rightarrow$ $SiO_2(D_2O)$).

Les agrégats mixtes contenant 3 atomes d'hydrogène et formés lors de ces expériences sont de type $Si_nO_{2n+1}H_3^+$. Ils sont observés pour des tailles n comprises entre 1 à 8.

Des agrégats mixtes $Si_nO_{2n+2}H_5^+$ sont également formés à partir de n= 4. Nous observons en effet sur le spectre a) de la Fig. 5.4, la présence de pics aux masses 277(n= 4), 337(n= 5), 397(n= 6) et 457(n= 7) qui sont attribués aux agrégats de cette nature. La nature des agrégats contenus dans ces pics de masse est d'ailleurs confirmée par la présence de leurs homologues deutériés aux masses 282, 342, 402, 462 sur les spectres réalisés lors des expériences de pulvérisation d'une cible de silice placée en environnement de molécules D_2O.

Comme dans le cas de la cible de silicium, nous constatons que l'intensité des pics correspondant à certains agrégats mixtes $Si_nO_mH_p^+$ reste inférieure à celle des agrégats $Si_nO_m^+$

de mêmes valeurs de n et m. Ceci est notamment observé pour les agrégats Si_2O^+ (masse 72) et $Si_2O_2{}^+$ (masse 88) dont l'abondance reste prédominante relativement à celle des agrégats Si_2OH^+ (masse 73) et $Si_2O_2H^+$ (masse 89).

Enfin, des agrégats mixtes $Si_nO_{2n-2}H^+$ (n= 3 et 4) et $Si_nO_{2n-1}H^+$ (à partir de n= 3 et jusqu'à n= 8) sont également formés.

Remarquons que, pour l'ensemble des familles obtenues, changer de valeur de n par pas de 1 revient à rajouter une entité élémentaire SiO_2 à la série précédente.

Les agrégats présentés ici sont constitués d'atomes de silicium, d'oxygène et d'hydrogène. Cependant, il nous est très difficile de déterminer combien d'atomes d'oxygène de l'eau entrent dans leur composition. En effet, les atomes d'oxygène de l'eau ne sont pas discernables de ceux contenus dans la silice. Ainsi, la famille $Si_nO_{2n}H^+$ pourrait contenir un groupement OH ou un atome d'hydrogène de l'eau en supposant que l'adsorption de l'eau se fasse de façon dissociative sur la surface comme dans le cas de la cible de silicium. La famille $Si_nO_{2n+1}H_3{}^+$ pourrait être formée à partir de l'adsorption en surface d'un ion H_3O^+ ou de trois groupements OH voir même par adsorption d'une molécule d'eau. On pourrait également envisager la formation des agrégats $Si_nO_{2n+2}H_5{}^+$ par adsorption sur la surface de deux molécules H_2O et d'un groupement OH ou d'un atome d'hydrogène. On pourrait également envisager l'adsorption d'une molécule H_2O et de plusieurs groupements OH par exemple. Une des façons d'accéder au nombre d'atomes d'oxygène de l'eau entrant dans la composition de ces agrégats mixtes consisterait à utiliser de l'eau isotopique $D_2{}^{17}O$ en complément de ces expériences.

Remarquons que pour un nombre n donné d'atomes de silicium, les agrégats $Si_nO_{2n}H^+$, $Si_nO_{2n+1}H_3{}^+$ et $Si_nO_{2n+2}H_5{}^+$ différent d'une masse 18 correspondant à la masse d'une molécule d'eau H_2O. On pourrait émettre l'hypothèse que les agrégats $Si_nO_{2n+1}H_3{}^+$ sont formés à partir d'agrégats $Si_nO_{2n}H^+$ ayant "capturé" une molécule d'eau du gaz environnant. Jusqu'à présent les hypothèses évoquées pour la formation de ces agrégats mixtes, reposent sur le fait que des molécules du gaz environnant peuvent être adsorbées à la surface de la cible. Cependant, on pourrait aussi supposer que les agrégats éjectés lors de la pulvérisation puissent "capturer" des molécules de ce gaz. Les études réalisées au Chap. 3 sur les taux de production d'agrégats $Si_n{}^+$ et $(SiO_2)_n{}^+$ ont notamment permis de montrer qu'il pouvait y avoir des collisions entre les agrégats éjectés et les molécules du gaz environnant. Les agrégats quittent la cible avec des vitesses très faibles, aussi des processus de capture des molécules du gaz environnant par les agrégats éjectés pourraient donc être envisagés.

Nous avons montré dans le Chap. 2 que les spectres de dissociation couplés à des calculs de structures, basés sur les potentiels de surface de la molécule, ainsi que la prédiction théorique des différents canaux de dissociation pouvaient permettre de déduire la structure de l'agrégat étudié. Un tel travail pourrait être mené sur les agrégats $Si_nO_{2n+1}D_3{}^+$. Ceci permettrait notam-

ment de déterminer si ces agrégats sont éjectés tels quels hors de la cible ou s'ils peuvent être formés à partir de la capture d'une molécule d'eau du gaz environnant par un agrégat $Si_nO_{2n}D^+$.

Nous présentons dans la Fig. 5.18 les spectres de dissociation des agrégats $Si_2O_4D^+$ de masse 122 (espèce $Si_nO_{2n}D^+$) et $Si_2O_5D_3{}^+$ de masse 142 (espèce $Si_nO_{2n+1}D_3{}^+$) produits lors de la pulvérisation par un faisceau d'atomes d'argon d'une cible de silice placée dans un environnement de molécules D_2O.

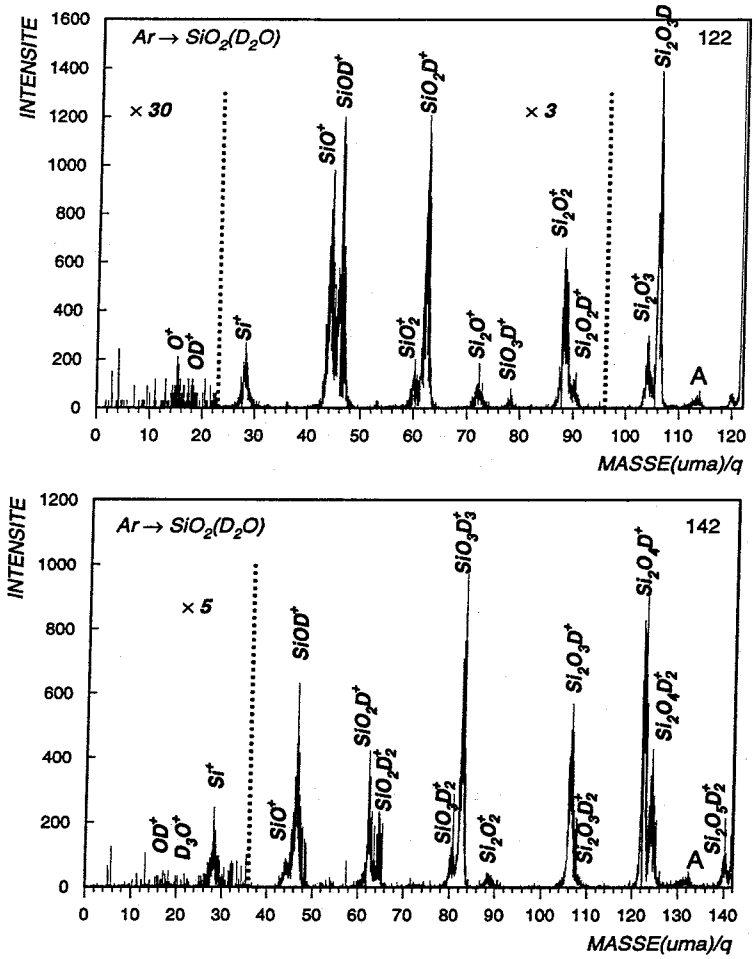

FIG. 5.18: *Spectres de dissociation des agrégats $Si_2O_4D^+$ (masse 122) et $Si_2O_5D_3{}^+$ (masse 142) produits par pulvérisation par un faisceau d'atomes d'argon d'une cible de silice placée dans un environnement de molécules D_2O.*

Les spectres comportent plusieurs pics correspondant aux différents fragments possibles. Sur le spectre de dissociation de l'agrégat de masse 122 ($Si_2O_4D^+$), le fragment de masse 120 ($Si_2O_4{}^+$) trés faiblement produit correspond à la perte d'un atome de deutérium dans l'agrégat $Si_2O_4D^+$. Le pic de masse 104 ($Si_2O_3{}^+$) correspond, quant à lui, à la perte d'un groupement

OD par l'agrégat de masse 122. Remarquons cependant que ces canaux de fragmentation sont peu privilégiés. Par contre, les canaux correspondant à la perte d'un atome d'oxygène d'une part, et d'un fragment SiO_2 (pic de masse 62 : SiO_2D^+) d'autre part semblent être favorisés.

Nous observons sur le spectre de dissociation de l'agrégat $Si_2O_5D_3{}^+$, deux pics intenses aux masses 82 ($SiO_3D_3{}^+$) et 122 ($Si_2O_4D^+$). Ces canaux de fragmentation correspondent respectivement à la perte par l'agrégat $Si_2O_5D_3{}^+$, d'un groupement de masse 60 (SiO_2) dans le premier cas et d'un groupement de masse 20. Ce dernier pourrait être attribué à la perte d'une molécule D_2O mais également à celle d'un groupement OD et d'un atome de deutérium. Notons que le canal correspondant à la perte d'un groupement OD (pic de masse 124) est peu favorisé par comparaison avec celui correspondant à la perte d'une molécule D_2O. Bien que présents en de très faibles quantités, les pics correspondant aux fragments OD^+ et D_3O^+ sont tout de même visibles aux masses 18 et 22 de ce spectre.

Compte tenu de ces résultats, il semblerait qu'un groupement D_2O participe à la structure de l'agrégat $Si_2O_5D_3{}^+$. Cependant, des calculs ab initio des structures possibles de cet agrégat permettraient d'apporter des informations complémentaires.

Les agrégats mixtes $Si_nO_mD_p{}^+$ sont également produits lors des expériences $Ar \rightarrow SiO_2(D_2)$. Ils ne contiennent cependant qu'un atome de deutérium comme on peut l'observer sur les spectres a) des Fig. 5.7 et 5.8. Nous pouvons par conséquent supposer que l'adsorption de la molécule D_2 se fait de façon dissociative à la surface de la cible de silice. Notons que ce type d'agrégat reste toutefois produit de façon minoritaire comparé aux agrégats mixtes $Si_nO_m{}^+$. Il semblerait également que la production des agrégats $Si_nO_mD^+$ se fasse principalement sous la forme $Si_nO_{2n}D^+$.

Les résultats présentés dans ce paragraphe permettent de mettre en évidence que des familles variées d'agrégats mixtes constitués d'atomes de silicium, d'oxygène et d'hydrogène sont formés lors de la pulvérisation de cibles solides placées dans des environnements de molécules d'eau et H_2 (cas de la cible de silice).

Par ailleurs, des agrégats de même formule brute peuvent être produits à partir de situations expérimentales différentes. Les spectres de dissociation des composés communs à diverses situations expérimentales montrent cependant que les structures de ces agrégats peuvent être différentes. Nous présentons à titre d'exemple dans la Fig. 5.19 les spectres de dissociation de l'agrégat $SiO_3D_3{}^+$ de masse 82 produit dans les expériences $Ar \rightarrow Si(D_2O)$ et $Ar \rightarrow SiO_2(D_2O)$. La dissociation de cet agrégat est induite par collision sur une cible gazeuse d'argon.

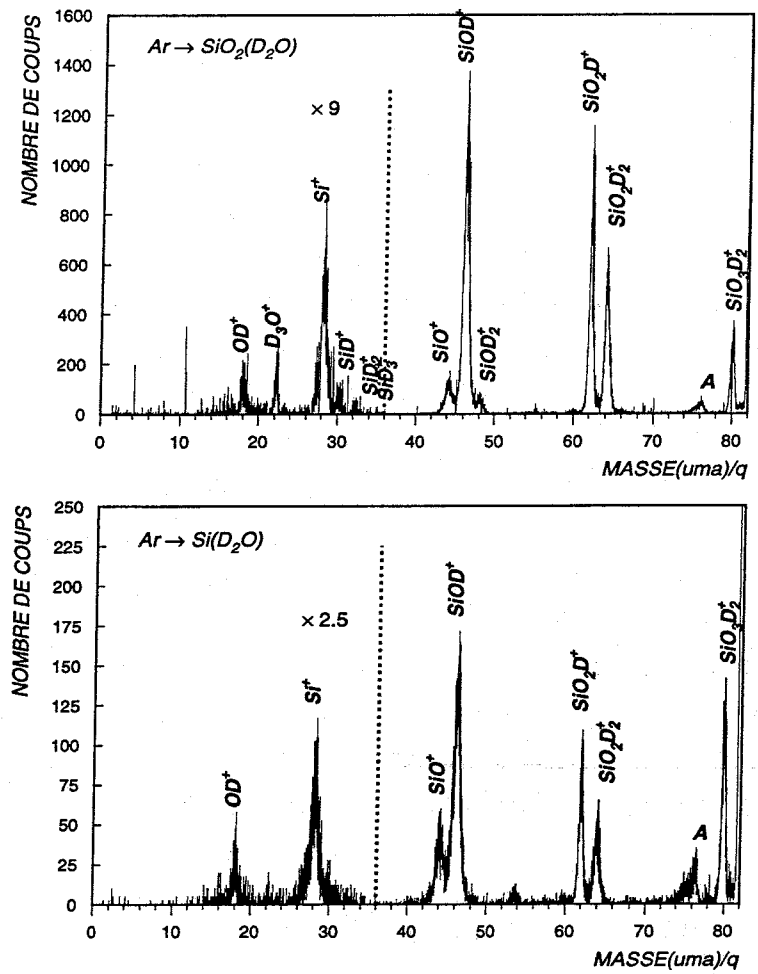

FIG. 5.19: *Spectres de dissociation de l'agrégat $SiO_3D_3^+$ (masse 82) produit par pulvérisation par un faisceau d'atomes d'argon, a) d'une cible de silice, b) d'une cible de silicium. Les cibles sont placées dans un environnement de molécules D_2O.*

Les spectres comportent plusieurs pics correspondant aux différents fragments possibles. Leurs intensités relatives peuvent apporter des informations quant à la structure de la molécule ou de l'agrégat dissocié.

Les intensités relatives des pics observés sur le spectre a) indiquent que certains canaux de fragmentation semblent être privilégiés. Comparés à leurs voisins de masse 28, 44 et 48, les pics de masses 46 ($SiOD^+$) et 62 (SiO_2D^+) sont très intenses. Ils correspondent à la perte de groupements de masses 36 et 20 par l'agrégat $SiO_3D_3^+$. La perte d'une masse égale à 20 pourrait être associée à celle d'une molécule d'eau (D_2O) mais également à celle d'un groupement OD et d'un atome de deutérium par exemple. Bien que très peu intense, la présence du pic de masse 22 (D_3O^+) peut cependant indiquer que certains agrégats de masse 82 contiennent un groupement D_2O et un atome de deutérium. Dans cette dernière hypothèse, la recombinaison,

lors de la dissociation, de l'atome de deutérium et du groupement D_2O présents dans l'agrégat pourrait conduire à la formation de l'ion D_3O^+. Notons que le spectre de dissociation de l'agrégat $SiO_3H_3^+$, obtenu lors des expériences $Ar \rightarrow Si(H_2O)$, comporte des fragments de nature et d'abondance similaires à ceux de l'agrégat $SiO_3D_3^+$ produit lors des expériences en environnement de molécules D_2O.

Le spectre de dissociation b) de l'agrégat $SiO_3D_3^+$ produit à partir d'une cible de silicium est différent de celui observé dans le cas de la cible de silice. Nous observons en particulier que l'intensité du pic de masse 22 correspondant au fragment D_3O^+ est très nettement inférieure à celle du fragment OD^+. Dans le cas de la cible de silice, les intensités relatives de ces pics sont équivalentes. Le pic de masse 48, très peu intense dans le cas a), n'est maintenant plus présent. Nous observons également que relativement au pic de masse 46, les intensités des pics de masse 28 (Si^+) et 44 (SiO^+) sont plus importantes que celles observées dans le cas de la cible de silice. Par contre les intensités relatives des pics correspondant aux fragments de masse 46 et 62 sont très similaires pour les deux cas étudiés.

Ces résultats constituent la mise en évidence expérimentale de structures différentes de l'agrégat $SiO_3D_3^+$ suivant qu'il est produit à partir d'une cible de silicium ou de silice, les cibles étant placées en environnement de molécules D_2O. Ces différences sont aussi observées dans le cas d'expériences en environnement de molécules H_2O et pour de nombreux agrégats mixtes $Si_nO_mH_p^+$.

5.3.2 Taux de production des agrégats $Si_nO_mH_p^+$

5.3.2.a Taux de production des agrégats $Si_nO_mH_p^+$ avec $1 \leq n \leq 5$

Les taux de production des agrégats $SiO_mH_p^+$, $Si_2O_mH_p^+$, $Si_3O_mH_p^+$, $Si_4O_mH_p^+$, $Si_5O_mH_p^+$, produits par bombardement d'une cible de silicium en environnement de molécules H_2O, sont présentés dans la Fig. 5.20 pour p= 1, 2 et 3 en échelle semi-logarithmique en fonction de m, nombre d'atomes d'oxygène contenus dans l'agrégat.

Les taux de production présentés ici ont été extraits à partir du même spectre de masse. Ceci nous permet donc de mener une étude comparative du taux de production pour une expérience donnée.

Notons que la dépendance du taux de production avec le nombre d'atomes d'oxygène m contenus dans l'agrégat n'est pas monotone pour l'ensemble des familles étudiées et ceci quelque soit p, nombre d'atomes d'hydrogène contenus dans l'agrégat.

L'étude des taux de production des familles $Si_nO_mH_p^+$ montre que les agrégats du type $Si_nO_{2n+1}H_3^+$ et $Si_nO_{2n}H_3^+$ sont produits de façon plus stable que leurs homologues $Si_nO_{2n+1}H_p^+$ et $Si_nO_{2n}H_p^+$ ne contenant qu'un ou deux atomes d'hydrogène. Les taux de production des agrégats $Si_5O_mH_p^+$ ne sont reportés que jusqu'à m= 8. Au delà de cette valeur de m, le nombre d'évènements correspondant à de tels agrégats est trop faible pour être significatif.

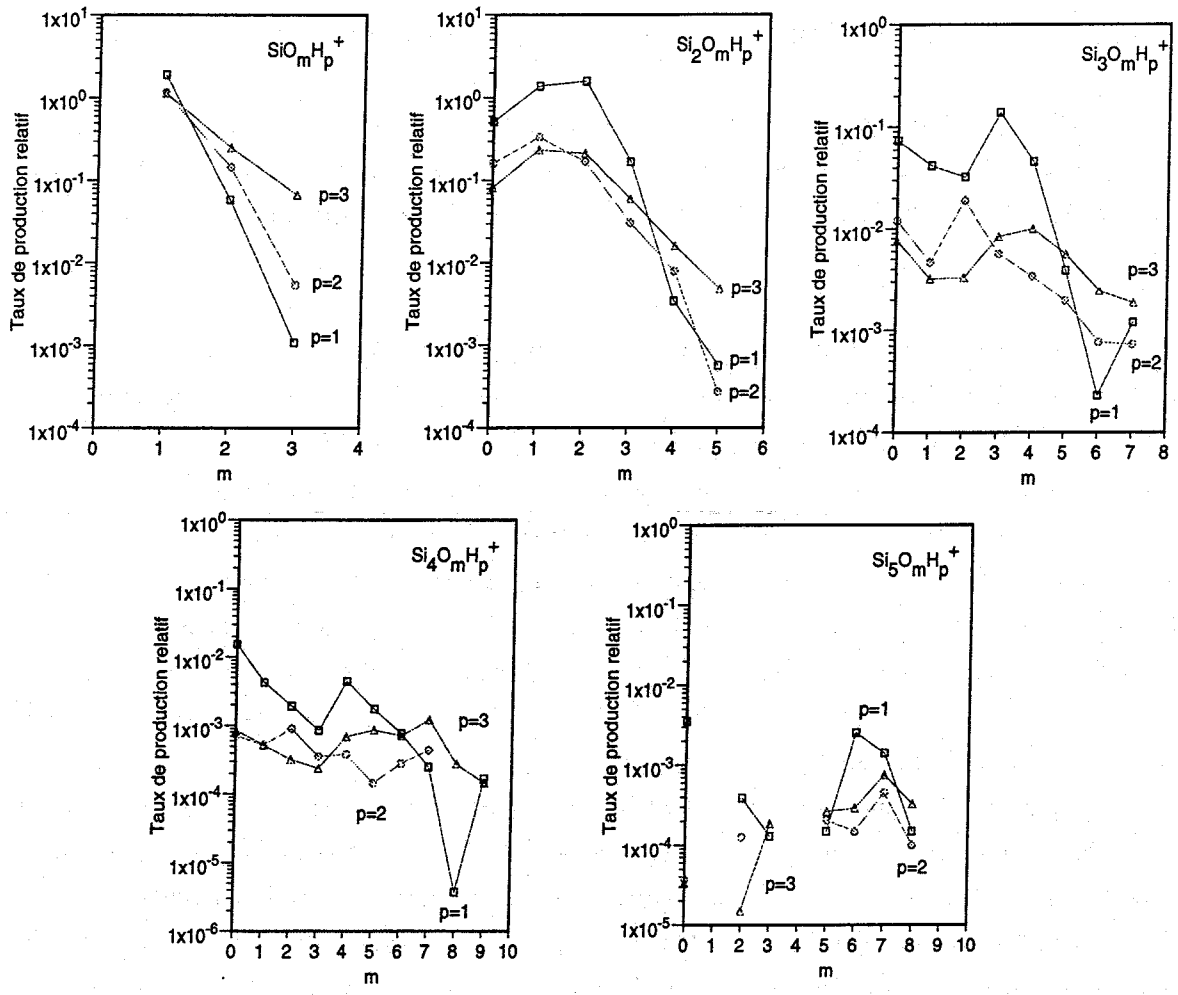

FIG. 5.20: *Taux de production en échelle semi-logarithmique des agrégats $SiO_mH_p^+$, $Si_2O_mH_p^+$, $Si_3O_mH_p^+$, $Si_4O_mH_p^+$, $Si_5O_mH_p^+$ pour p=1, 2 et 3 normalisés à l'abondance de l'ion Si_2^+. Ces agrégats sont produits par bombardement par un faisceau d'atomes d'argon d'une cible de silicium placée en environnement de molécules H_2O.*

De façon plus générale, ces courbes montrent que les agrégats $Si_nO_mH_p^+$ contenant un nombre m d'atomes d'oxygène inférieur au nombre n d'atomes de silicium (pour n fixé) sont produits de façon plus stable sous la forme $Si_nO_mH^+$ et $Si_nO_mH_2^+$. Par contre, pour des valeurs de m supérieures à n (pour n fixé), ils apparaissent préférentiellement sous la forme $Si_nO_mH^+$ et $Si_nO_mH_3^+$.

Nous constatons qu'en moyenne, les taux de production de ces agrégats décroissent avec l'augmentation de m. De plus, les taux de production des familles $Si_nO_m^+$ et $Si_nO_mH_p^+$ présentent certaines similitudes. En effet, les régions de m peuplées sont similaires pour les deux familles.

Les taux de production des agrégats $Si_nO_mH_p^+$, formés lors de la pulvérisation d'une cible de silice placée dans un environnement de molécules H_2O présentent un comportement différent de ceux obtenus dans les expériences Ar $\rightarrow$ Si(H_2O). Ces différents taux sont reportés dans la Fig. 5.21 en fonction de m (nombre d'atomes d'oxygène contenu dans l'agrégat), en échelle semi-logarithmique pour un nombre n d'atomes de silicium compris entre 1 et 6. Comme pour le cas de la cible de silicium, nous constatons que les taux de production des agrégats $Si_nO_mH_p^+$ en fonction de m pour p= 1, 2 et 3 ne sont pas monotones. A partir de n= 3 et pour p= 1, 2 et 3, une augmentation du taux de production avec l'augmentation de m est observée. Notons que les taux de production des agrégats $Si_nO_{2n+2}H_p^+$ ne sont pas reportés en raison de la très faible statistique des pics correspondant à ces agrégats.

A partir des taux présentés dans la Fig. 5.21, nous constatons que les agrégats $Si_nO_{2n+1}H_p^+$ sont produits de façon plus stable sous la forme $Si_nO_{2n+1}H_3^+$ et un peu moins sous la forme $Si_nO_{2n+1}H_2^+$. Les espèces $Si_nO_{2n+1}H^+$ sont, quant à elles, inexistantes.

Les agrégats du type $Si_nO_{2n}H_p^+$ sont produits principalement sous la forme $Si_nO_{2n}H^+$. Remarquons cependant que les taux de production des agrégats $Si_5O_{10}H^+$ et $Si_5O_{10}H_3^+$ sont équivalents. Ce phénomène survient à nouveau pour des agrégats contenant un nombre n d'atomes de silicium égal à 7 comme nous pouvons le constater sur le spectre b) de la Fig. 5.4. Notons que les taux de production des agrégats $Si_3O_6H^+$ et $Si_3O_6H_3^+$ ne présentent pas cette particularité. Il en est de même pour l'agrégat $Si_6O_{12}H_3^+$.

En dehors des agrégats $Si_5O_{10}H_p^+$ et $Si_7O_{14}H_p^+$ pour p= 1 et 3, l'étude des taux de production permet de mettre en évidence que les agrégats $Si_nO_mH_p^+$ contenant un nombre m d'atomes d'oxygène inférieur à 2n+1 sont produits de façon prépondérante avec un atome d'hydrogène.

Les espèces $Si_nO_mH_p^+$ et $Si_nO_m^+$ sont produites dans les mêmes gammes de m.

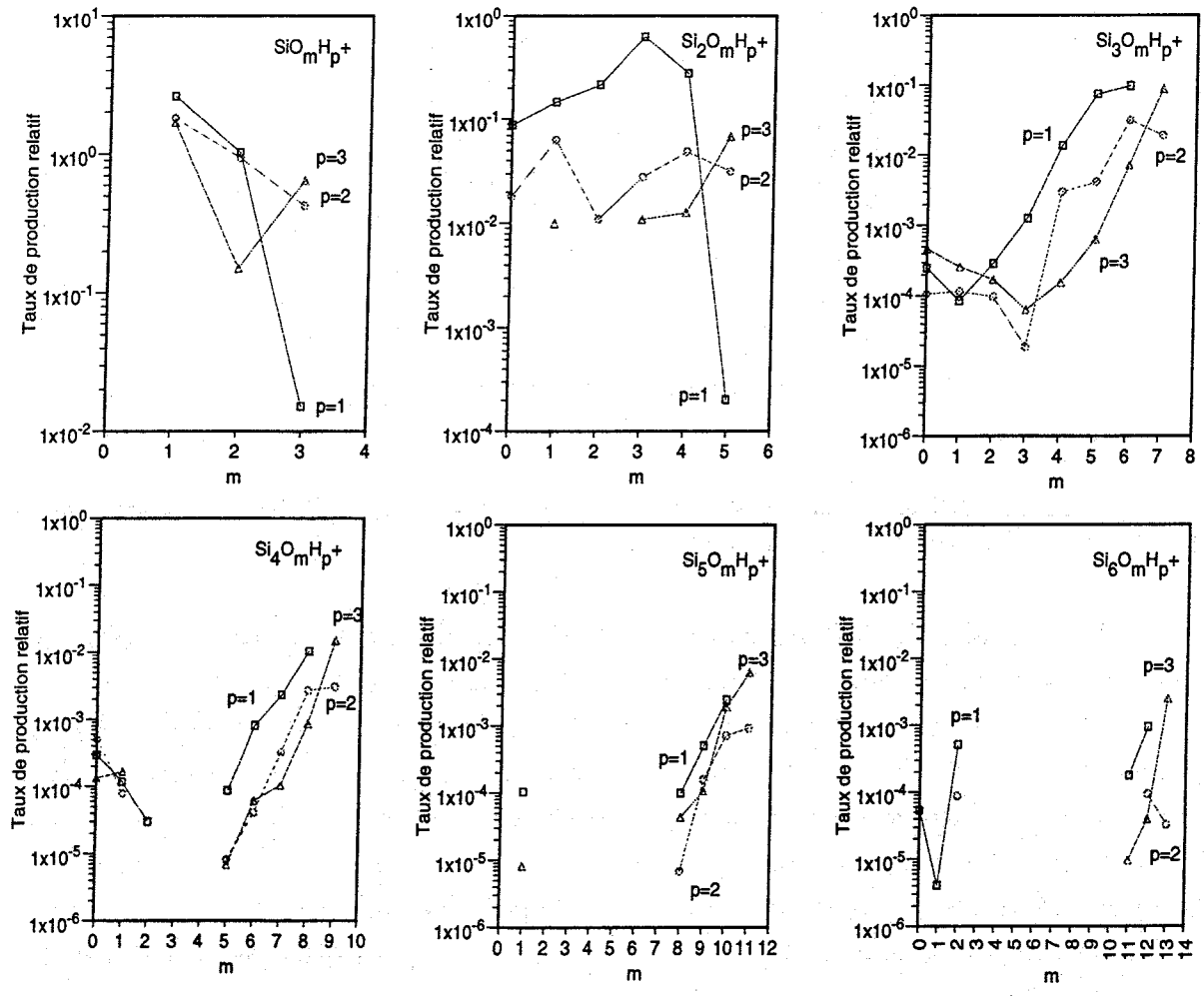

FIG. 5.21: *Taux de production en échelle semi logarithmique des agrégats $SiO_mH_p^+$, $Si_2O_mH_p^+$, $Si_3O_mH_p^+$, $Si_4O_mH_p^+$, $Si_5O_mH_p^+$, $Si_6O_mH_p^+$ normalisés à l'abondance de l'ion Si_2^+. Ces agrégats sont produits par bombardement par un faisceau d'atomes d'argon d'une cible de silice placée en environnement de molécules H_2O .*

Les rapports des abondances des agrégats $\frac{(SiO_2)_nH^+}{(SiO_2)_n^+}$, $\frac{(SiO_2)_nH_2^+}{(SiO_2)_n^+}$, $\frac{(SiO_2)_nH_3^+}{(SiO_2)_n^+}$ sont présentés dans la Fig. 5.22. Ces agrégats sont produits par pulvérisation par un faisceau d'atomes d'argon rapides d'une cible de silice placée dans un environnement de molécules H_2O.

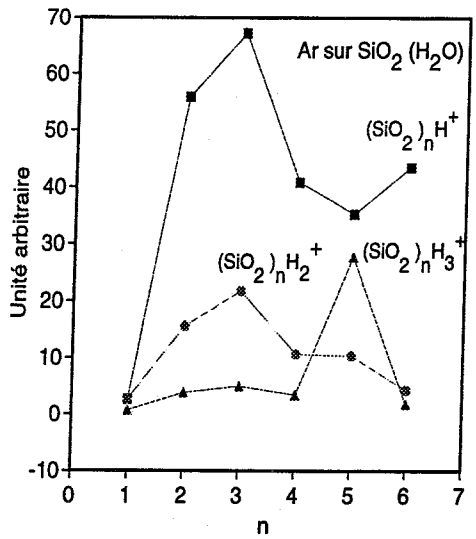

FIG. 5.22: *Taux de production des agrégats $(SiO_2)_nH^+$, $(SiO_2)_nH_2^+$, $(SiO_2)_nH_3^+$ normalisés à l'abondance de l'agrégat $(SiO_2)_n^+$ de même valeur de n.*

Les rapports observés varient de 0 à 70. Ceci signifie que les agrégats $(SiO_2)_n^+$ sont produits de façon minoritaire relativement aux agrégats du type $(SiO_2)_nH_p^+$.

Contrairement aux résultats obtenus sur les rapports des abondances $\frac{Si_nH^+}{Si_n^+}$, $\frac{Si_nO^+}{Si_n^+}$ qui décroissent lorsque la taille n de l'agrégat augmente, nous observons ici une augmentation du rapport $\frac{(SiO_2)_nH^+}{(SiO_2)_n^+}$ avec la taille de l'agrégat jusqu'à n= 3. Au delà de cette taille, ce rapport décroît brutalement. Il augmente à nouveau pour n= 6. Par ailleurs, les rapports observés pour les agrégats $(SiO_2)_nH_p^+$ avec p= 2 et 3 restent inférieurs à celui obtenu pour p= 1. Ceci a aussi été observé pour les agrégats $Si_nH_p^+$ (cf Chap. 4). On remarquera également la singularité du rapport $\frac{(SiO_2)_nH_3^+}{(SiO_2)_n^+}$ pour la taille n= 5. Pour cette taille uniquement, le rapport est supérieur à celui obtenu pour l'agrégat $(SiO_2)_5H_2^+$.

Rappelons qu'il n'est pas possible de déterminer si les atomes d'oxygène contenus dans ce type d'agrégat proviennent de l'environnement gazeux, de la cible de silice, ou alors de la contribution des deux. L'utilisation d'eau isotopique en oxygène permettrait d'apporter des informations. Par ailleurs, les valeurs maximales des rapports $\frac{(SiO_2)_nH^+}{(SiO_2)_n^+}$, et $\frac{(SiO_2)_nH_2^+}{(SiO_2)_n^+}$ sont obtenues pour n= 3. Le maximum du rapport $\frac{(SiO_2)_nH_3^+}{(SiO_2)_n^+}$ est atteint pour n= 5. Nous remarquons que ces valeurs correspondent à des agrégats $(SiO_2)_nH_p^+$ de valeur de n impaire.

5.3.2.b Taux de production des familles principales formées au cours des diverses situations expérimentales explorées.

A partir des spectres de masse, nous pouvons mettre en évidence la production de familles d'agrégats particulières. En effet, parmi les nombreux ions moléculaires formés lors du bombardement d'une cible de silice placée dans un environnement de molécules H_2O, les familles $Si_nO_{2n+1}H_p^+$, $Si_nO_{2n}H_p^+$, $Si_nO_{2n-1}H_p^+$, $Si_nO_{2n-2}H_p^+$ sont produites de façon importante. Les taux de production de ces espèces particulières sont reportés sur la Fig. 5.23, en fonction de n, en échelle log-log. Les taux sont extraits d'un même jeu de donnée et sont normalisés à l'abondance de l'ion Si_2^+.

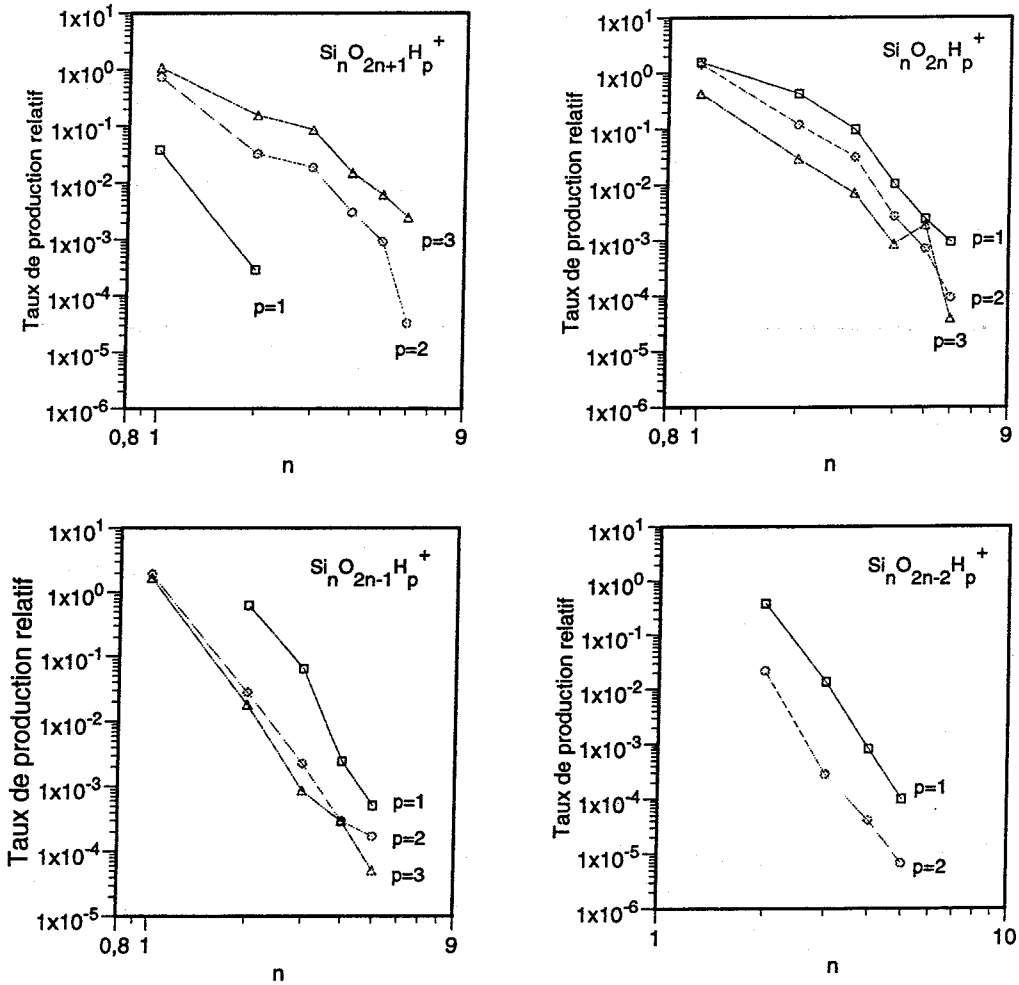

FIG. 5.23: *Taux de production en échelle log-log des agrégats $Si_nO_{2n+1}H_p^+$, $Si_nO_{2n}H_p^+$, $Si_nO_{2n-1}H_p^+$, $Si_nO_{2n-2}H_p^+$ normalisés à l'abondance de l'ion Si_2^+. Ces agrégats sont produits par bombardement par un faisceau d'atomes d'argon d'une cible de silice placée en environnement de molécules H_2O.*

Ainsi, nous constatons que les agrégats $Si_nO_{2n}H_p^+$ sont produits de façon prépondérante

sous la forme $Si_nO_{2n}H_3^+$. Les taux de production des agrégats $Si_nO_{2n}H_2^+$ et $Si_nO_{2n}H^+$ sont en effet inférieurs à celui des agrégats $Si_nO_{2n}H_3^+$ sur l'ensemble des tailles n reportées. Rappelons cependant la singularité de l'agrégat $Si_5O_{10}H_p^+$ pour lequel le taux de production de l'agrégat $Si_5O_{10}H^+$ est équivalent à celui de $Si_5O_{10}H_3^+$.

Les agrégats du type $Si_nO_{2n-1}H_p^+$, $Si_nO_{2n-2}H_p^+$ et $Si_nO_{2n}H_p^+$ sont, quant à eux, produits de façon plus conséquente avec un atome d'hydrogène. Les taux de production de ces familles, pour p= 2 et 3, restent en effet inférieurs sur l'ensemble des n à celui obtenu pour p= 1.

Les différents taux reportés présentent une décroissance avec l'augmentation de n, quelque soit la valeur de p. En particulier, une décroissance linéaire du taux de production est observée pour les familles $Si_nO_{2n-1}H^+$ et $Si_nO_{2n-2}H^+$.

De la même façon nous observons, sur les spectres de masse correspondant aux expériences Ar $\rightarrow$ Si(H_2O), que les pics correspondant aux agrégats $Si_nO_{2n}H_p^+$ et $Si_nO_nH_p^+$ sont particulièrement intenses. Les taux de production de ces agrégats, extraits à partir d'un même fichier de données, sont reportés sur la Fig. 5.24 en échelle log-log en fonction de n.

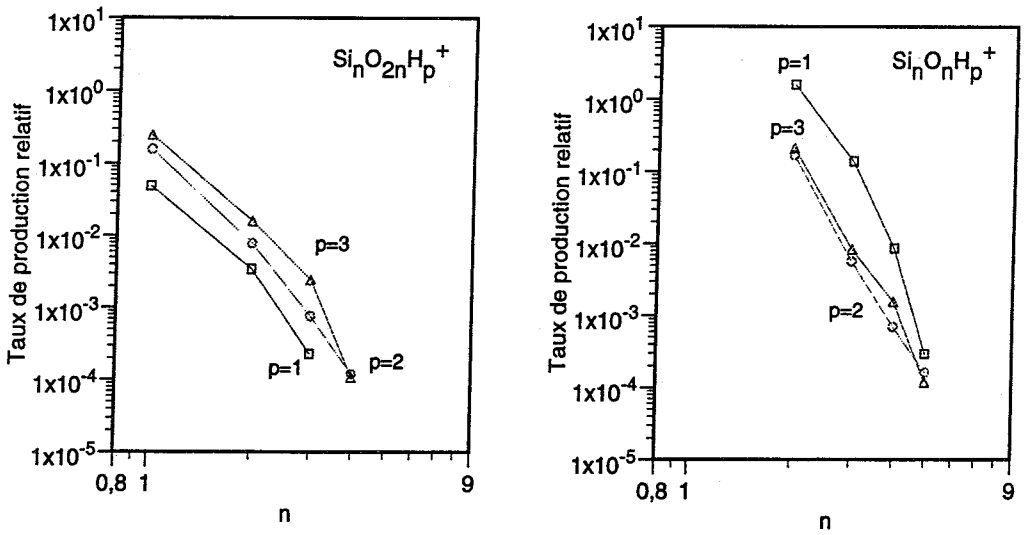

FIG. 5.24: *Taux de production en échelle log-log des agrégats $Si_nO_{2n}H_p^+$, $Si_nO_nH_p^+$ normalisés à l'abondance de l'ion Si_2^+. Ces agrégats sont produits par bombardement par un faisceau d'atomes d'argon d'une cible de silicium placée en environnement de molécules H_2O.*

Les taux de production des agrégats du type $Si_nO_{2n}H_p^+$, pour p= 1, 2 et 3, indiquent qu'ils sont préférentiellement produits sous la forme $Si_nO_{2n}H_3^+$. Notons que dans le cas d'une cible de silice, ces agrégats sont du type $Si_nO_{2n}H^+$.

Les agrégats $Si_nO_nH_p^+$ sont, quant à eux, produits sous la forme $Si_nO_nH^+$ essentiellement. Notons que le taux de production relatif des agrégats $Si_nO_nH_p^+$ décroît plus rapidement avec n que celui des agrégats $Si_nO_{2n}H_p^+$.

5.4 Conclusion

Nous avons étudié différentes situations expérimentales conduisant à la production d'agrégats mixtes contenant soit de l'oxygène et du silicium ($Si_nO_m{}^+$) soit du silicium de l'oxygène et de l'hydrogène ($Si_nO_mH_p{}^+$). Ces agrégats sont produits à partir de la pulvérisation par impact d'atomes d'argon d'une cible de silicium en présence d'oxygène ou d'eau, mais aussi à partir de celle d'une cible de silice dans les mêmes environnements et dans le gaz résiduel. Une grande variété d'agrégats mixtes est observée.

En présence d'oxygène, la pulvérisation d'une cible de silicium par impact d'argon conduit à la formation d'agrégats mixtes $Si_nO_m{}^+$. Les variations des taux de production en fonction de la taille de l'agrégat produit sont nettement différentes de celles observées pour les agrégats purs de silicium. Nos résultats montrent que le nombre maximum d'atomes d'oxygène contenus dans l'agrégat mixte formé dépend du nombre d'atomes de silicium. Ils contiennent en effet deux atomes d'oxygène pour un atome de silicium. La variation du taux de production des agrégats $Si_nO_m{}^+$ avec le nombre d'atomes d'oxygène m contenu dans l'agrégat est monotone pour des valeurs de n inférieure à 3. Pour des valeurs de n plus importantes (supérieur à 3), la variation du taux n'est plus monotone et les abondances restent, en moyenne, du même ordre de grandeur sur l'ensemble de la gamme en taille observée. Il apparaît cependant que les agrégats du type $Si_nO_{n-1}{}^+$ sont moins produits.

Lorsque la cible est placée en environnement de molécules d'eau, nous observons des variations similaires pour les taux de production des agrégats $Si_nO_m{}^+$. Cependant, les agrégats contenant de grands nombres d'atomes de silicium (n) et d'oxygène (m) ne sont plus observés.

La pulvérisation d'une cible de silice sans environnement gazeux conduit également à la formation d'agrégats mixtes $Si_nO_m{}^+$. Les variations des taux de production de ces derniers sont différents de ceux obtenus à partir d'une cible de silicium en environnement de molécules O_2. En particulier, les agrégats $Si_nO_m{}^+$ contenant un nombre d'atomes de silicium n supérieur à 4 ne sont plus produits avec de faibles valeurs de m. Lorsque la cible de silice est placée en environnement de molécules O_2, les variations des taux de production sont similaires mais les agrégats de taille n plus importante (6 et 7 atomes de silicium) ne sont plus observés.

Nous avons étudié l'évolution du taux de production des agrégats $Si_nO_m{}^+$ normalisé à celui des agrégats $Si_n{}^+$ de même valeur de n, produits lors des expériences $Ar \rightarrow Si(O_2)$, en fonction de n et pour m= 1, 2, 3. Pour m= 1, le rapport $\frac{Si_nO_m^+}{Si_n^+}$ décroît de façon monotone avec n tout comme les rapports $\frac{Si_nH_p^+}{Si_n^+}$ et $\frac{Si_nOH_p^+}{Si_n^+}$ pour p= 1, 2, 3. Par contre les variations des rapports d'abondances $\frac{Si_nO_2^+}{Si_n^+}$ et $\frac{Si_nO_3^+}{Si_n^+}$ ne sont pas monotones. Ces rapports présentent en effet des maximum lorsque les agrégats mixtes $Si_nO_2{}^+$ et $Si_nO_3{}^+$ contiennent 3 et 5 atomes de silicium. Les rapports $\frac{Si_nO_m^+}{Si_n^+}$ avec m= 1, 2 et 3, obtenus dans le cadre des expériences $Ar \rightarrow Si(H_2O)$, présentent des comportements similaires au cas précédent. Notons cependant que la singularité

à la taille n= 5 disparaît.

Les différences de comportement observées pour les variations des rapports $\frac{Si_nO_m^+}{Si_n^+}$, $\frac{Si_nH_p^+}{Si_n^+}$ et $\frac{Si_nOH_p^+}{Si_n^+}$ avec n, pour m= 2 et 3 et p= 1, 2 et 3, semblent indiquer que les mécanismes d'adsorption de l'oxygène de l'eau et du dioxygène sont différents de ceux des groupements OH et H provenant de l'adsorption dissociative de l'eau à la surface de la cible.

En présence d'eau, la pulvérisation d'une cible de silicium conduit également à la production d'agrégats mixtes formés d'atomes de silicium, d'oxygène et d'hydrogène $Si_nO_mH_p^+$. Les agrégats alors produits sont très différents de ceux obtenus lors de la pulvérisation d'une cible de silice. Notons par ailleurs que ces agrégats contiennent principalement un nombre impair d'atomes d'hydrogène.

Pour les agrégats $Si_nO_mH_p^+$ formés à partir de la pulvérisation d'une cible de silice placée dans un environnement de molécules d'eau, il apparaît que le nombre d'atomes d'hydrogène présents dans l'agrégat varie avec le nombre d'atomes d'oxygène et de silicium. Ainsi, les agrégats contenant 2n, 2n+1 et 2n+2 atomes d'oxygène sont observés avec, respectivement, 1, 3 ou 5 atomes d'hydrogène. Les espèces en contenant 3 et 5 ne sont observées qu'à partir de n= 4. Notons que les familles $Si_nO_{2n}H^+$, $Si_nO_{2n+1}H_3^+$, $Si_nO_{2n+2}H_5^+$ diffèrent d'un groupement de masse 18 pouvant correspondre à une molécule d'eau. Cependant, rien ne nous permet de distinguer un atome d'oxygène de l'eau de celui de la cible de silice. L' utilisation d'eau isotopique en oxygène notamment, permettrait d'apporter des informations. Les agrégats mixtes $Si_nO_{2n}H_p^+$ peuvent contenir 3 atomes d'hydrogène mais uniquement lorsque l'agrégat contient 5 et 7 atomes de silicium. Les taux de production de ces agrégats ne sont pas monotones. Cependant, au delà d'un nombre minimum m d'atomes d'oxygène dans l'agrégat $Si_nO_mH_p^+$, le taux croît avec l'augmentation de m.

Les agrégats $Si_nO_mH_p^+$ produits à partir de la pulvérisation d'une cible de silicium placée dans un environnement de molécules d'eau, sont différents de ceux obtenus par pulvérisation d'une cible de silice. La variété des agrégats produits est en effet plus importante dans le cas d'une cible de silicium. Là encore, les agrégats contenant un nombre impair d'atomes d'hydrogène sont produits de façon plus importante. Nous avons par ailleurs remarqué que, pour un nombre m d'atomes d'oxygène donné, l'agrégat contient 1 et 3, ou 3 et 5 atomes d'hydrogène suivant la valeur de m. Notons que les agrégats $Si_nO_{2n}H_p^+$ sont produits plus efficacement sous la forme $Si_nO_{2n}H_3^+$. Dans le cas d'une cible de silice cet agrégat est produit de façon plus stable avec un atome d'hydrogène.

L'étude des taux de production des agrégats $Si_2O_mH_p^+$, $Si_3O_mH_p^+$, $Si_4O_mH_p^+$, $Si_5O_mH_p^+$ montre un changement du comportement du taux avec l'augmentation du nombre d'atomes de silicium dans l'agrégat mixte. Ainsi, jusqu'à n= 3 le taux de production de ces agrégats décroît avec l'augmentation du nombre d'atomes d'oxygène contenus dans l'agrégat.

Pour n= 4 et 5 l'amplitude des variations du taux de production avec m est nettement moins importante.

Chapitre 6

Production d'agrégats mixtes de silicium, d'oxygène et d'azote par impact de jets moléculaires N_2 et N_2O sur des cibles de silicium et de silice

La pulvérisation par un faisceau d'atomes d'argon rapides de cibles solides placées dans différents environnements gazeux conduit à la production d'agrégats mixtes formés d'atomes de la cible et du gaz environnant. Nous nous interresserons dans ce chapitre aux agrégats mixtes $Si_nN_m^+$ et $Si_nN_mO_p^+$ formés lors de l'impact de faisceaux de molécules N_2 et N_2O sur des cibles de silicium et de silice.

6.1 Production d'agrégats mixtes $Si_nN_m^+$ et $Si_nN_mO_p^+$ dans différentes situations expérimentales

La production d'agrégats mixtes $Si_nN_m^+$ et $Si_nN_mO_p^+$ a été envisagée à partir de diverses situations expérimentales.

Les constituants azote et oxygène de ces agrégats ont été amenés dans l'environnement de la cible (silicium ou silice) sous la forme de molécules N_2 et N_2O, la cible étant alors soumise à l'impact d'atomes d'argon. Dans ces conditions, la production d'agrégats mixtes $Si_nN_m^+$ et $Si_nN_mO_p^+$ n'a pas été observée. Nous rappelons que les spectres de masse correspondant à ces expériences sont présentés dans le Chap. 3.

Par contre, la pulvérisation de cibles de silicium et de silice par des faisceaux de molécules N_2 et N_2O conduit à la production de ce type d'agrégats. Cependant, le dispositif expérimental actuel ne permet pas de connaître avec exactitude la composition des faisceaux produits à partir d'un gaz de molécules N_2 et N_2O. Le faisceau de molécules N_2O est composé en partie de molécules N_2O mais aussi d'atomes d'azote, d'oxygène et de NO dans des proportions

auxquelles nous n'avons pas accès. Cette indétermination est également présente dans le cas des faisceaux produits à partir d'un gaz de molécules N_2. Nous conserverons cependant la dénomination de faisceaux de molécules N_2 et N_2O afin de simplifier la lecture. Notons que les expériences présentées dans ce chapitre ont été réalisées pour une température de la cible de 100K.

Nous présentons dans les paragraphes qui vont suivre, les spectres de masse des agrégats produits au cours de ces diverses situations expérimentales et comparons les différents spectres. L'étude de la production des agrégats mixtes $Si_nN_m^+$ et $Si_nN_mO_p^+$ a pu être menée de manière qualitative malgré des problèmes d'indétermination sur la composition de certains pics de masse. Cette indétermination est liée au fait que la masse d'un atome de silicium ^{28}Si est égale à celle de deux atomes d'azote ^{14}N. Par conséquent, il n'est pas possible de différencier, à partir du seul spectre primaire, un agrégat contenant des atomes de silicium et au moins deux atomes d'azote ^{14}N, d'un autre, de même masse, ne contenant que des atomes de silicium. Cependant, les spectres de dissociation permettent d'obtenir quelques informations quant à la nature des agrégats présents dans un pic de masse donné et en particulier de mettre en évidence la présence d'atomes d'azote dans ces agrégats.

6.2 Spectres de masse des agrégats produits par bombardement par un faisceau de molécules N_2 et N_2O d'une cible de silicium

6.2.1 Effet d'un jet moléculaire N_2 rapide sur la pulvérisation d'une cible de silicium

Les spectres de masse des agrégats produits lors des expériences de pulvérisation d'une cible de silicium par un faisceau de molécules N_2 sont présentés dans la Fig. 6.1 a) pour les agrégats dont les masses sont comprises entre 0 et 220 uma et dans la Fig. 6.1 b) pour ceux de masses comprises entre 208 et 450 uma.

Les pics de masse n×28 (1<n<9), déjà présents dans les spectres réalisés lors des expériences de pulvérisation d'une cible de silicium par un faisceau d'atomes d'argon, sont encore observés sur ces spectres de masse. Les spectres de dissociation des agrégats correspondant sont présentés dans la Fig. 6.2 pour des valeurs de n comprises entre 2 et 7.

En particulier, nous observons sur certains d'entre eux la présence de pics aux masses 42 (SiN^+), 70 (Si_2N^+), 98 ($Si_{n1}N_{m1}^+$), 154 ($Si_{n2}N_{m2}^+$). Ces pics signent la présence d'azote ^{14}N dans les agrégats dissociés. C'est le cas par exemple des agrégats de masse 112, 140 et 196 que nous avons déjà présentés dans le Chap. 3. Par contre, ce type de fragment n'est pas observé dans les spectres de dissociation des agrégats de masse 56, 84 et 168 pour lesquels les différents fragments sont de masse q×28 avec q entier. Notons qu'ils sont aussi observés dans les spectres de dissociation des agrégats de masse 112, 140 et 196.

les spectres de dissociation indiquent que les pics de masse 56, 84 et 168 obtenus dans le spectre a) de la Fig.6.1 sont constitués d'agrégats purs de silicium Si_n^+. Ceux de masse 112, 140 et 196 sont composés d'agrégats purs de silicium Si_4^+, Si_5^+, Si_7^+, auxquels s'ajoute la contribution d'agrégats mixtes $Si_nN_m^+$ de mêmes masses, contenant un nombre pair d'atomes d'azote. Ces pics sont repérés par le symbole P sur le spectre de masse. Nous remarquons par ailleurs que l' intensité du pic de masse 112 est plus importante que celle du pic de masse 84. L'inverse est observé sur les spectres correspondant aux expériences Ar $\rightarrow$ Si. Cette observation confirme que le pic de masse 112 des expériences $N_2 \rightarrow$ Si est bien dû à la contribution de deux agrégats de nature différente : Si_n^+ et $Si_nN_m^+$.

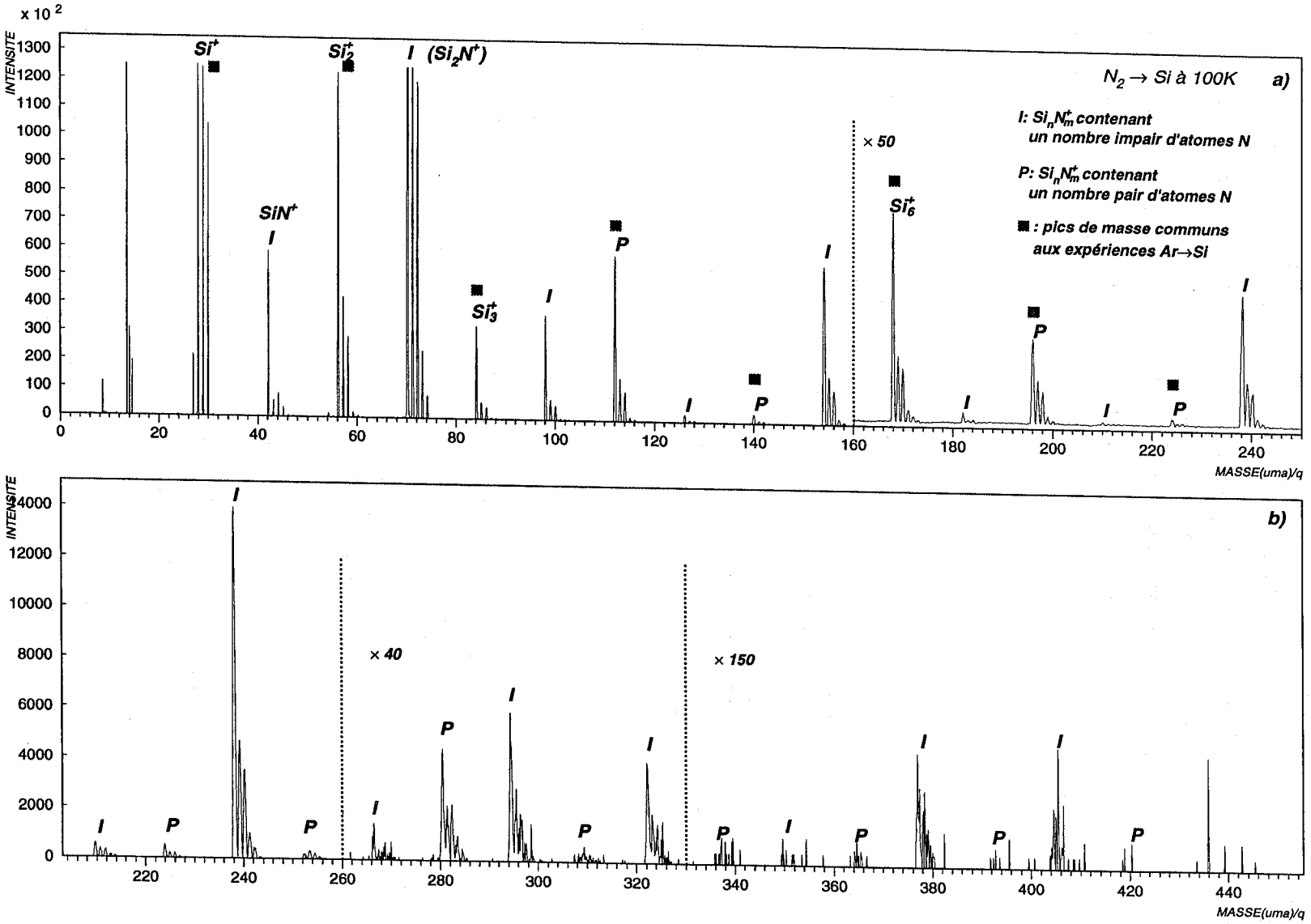

FIG. 6.1: *Spectres de masse des agrégats produits par bombardement par un faisceau de molécules N_2 rapides d'une cible de silicium de température 100K. a) Région de masses comprises entre 0 et 250 uma, b) région de masses comprises entre 203 et 450 uma.*

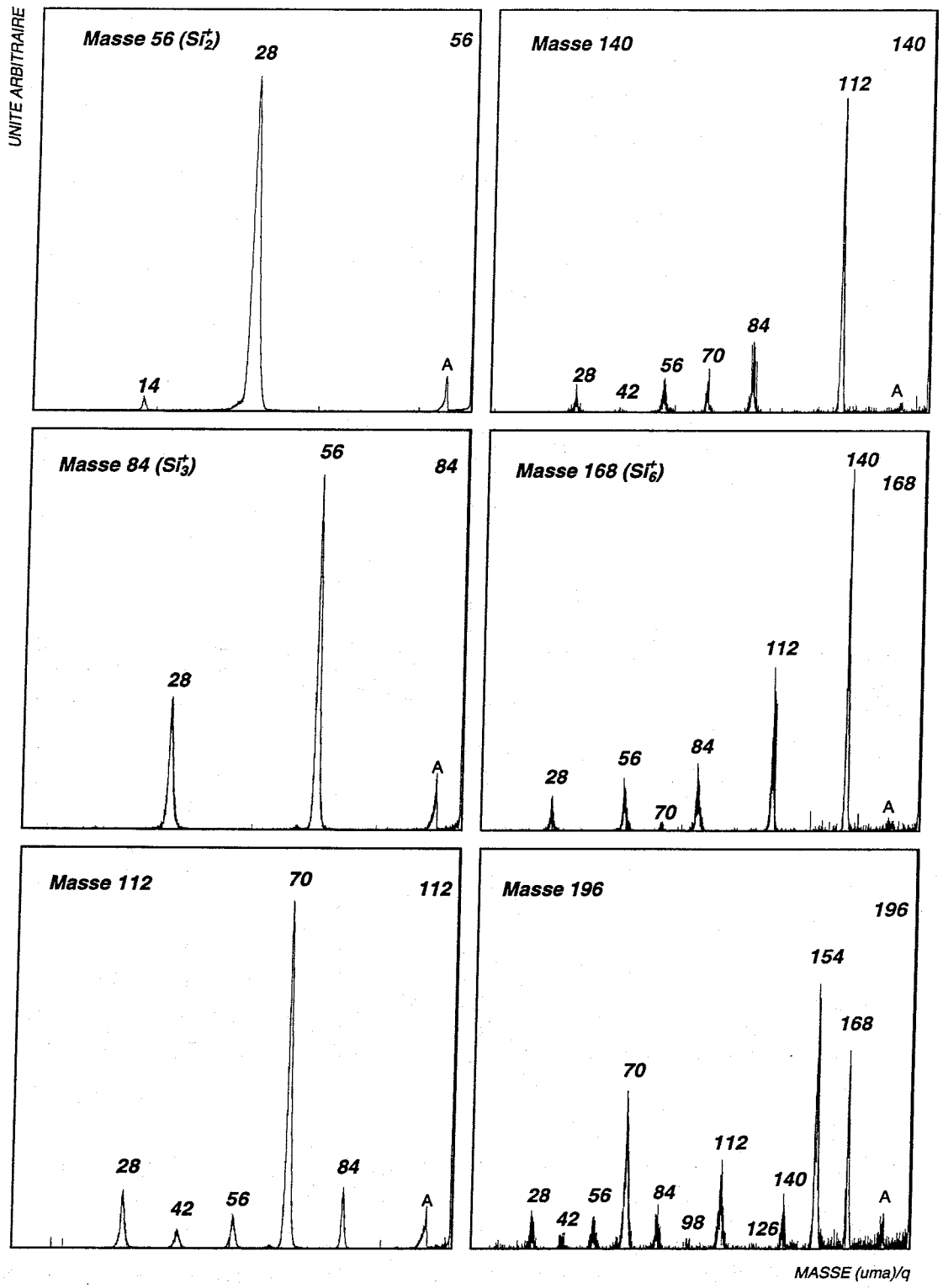

FIG. 6.2: *Spectres de dissociation des agrégats de masses 56, 84, 112, 140, 168 et 196 produits lors des expériences $N_2 \rightarrow Si$.*

D'autres pics, de masse 98, 126, 154, 238, 294 etc..., apparaissent également sur les spectres a) et b) de la Fig. 6.1. Ces pics correspondent à des agrégats $Si_nN_m^+$, de masse n×28+m×14. Pour ces agrégats, le nombre d'atomes d'azote est impair. Les pics correspondant sont repérés par le symbole I sur les spectres a) et b). A titre d'exemple, nous présentons dans la Fig. 6.3 les spectres de dissociation des agrégats de masse 70, 98, 154 et 238. De nombreux fragments sont observés sur chacun des spectres.

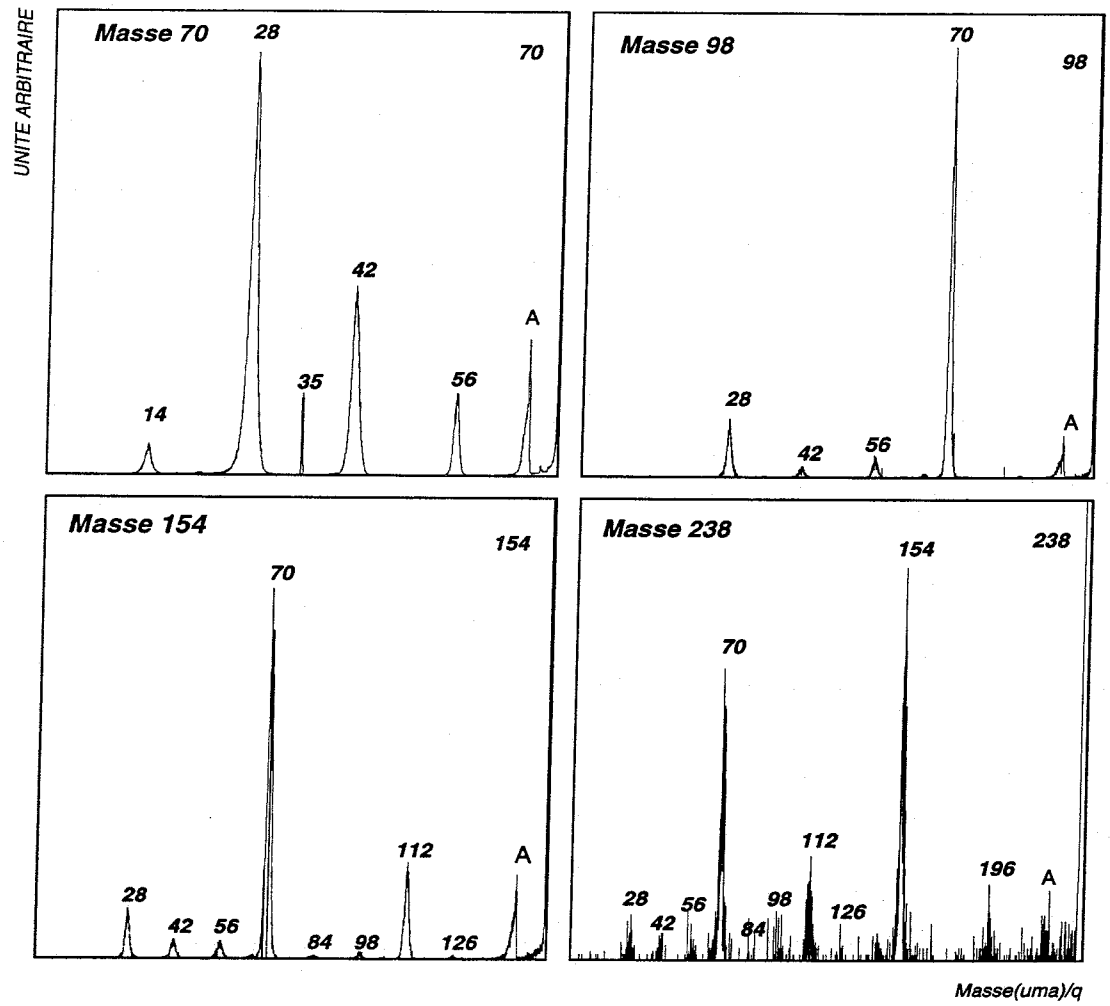

FIG. 6.3: *Spectres de dissociation des agrégats de masses 70, 98, 154 et 238 produits lors des expériences $N_2 \rightarrow Si$.*

Sur celui de l'agrégat de masse 70, nous observons les fragments de masse 28, 42 (SiN^+) et 56. Nous remarquons l'intensité particulièrement élevée du fragment de masse 28. Le pic de masse 70 peut être attribué à l'agrégat Si_2N^+ mais aussi à SiN_3^+. Le spectre de dissociation de cet agrégat n'est pas suffisant, à lui seul, pour en déterminer sa nature. En effet, le pic de masse

28 présent dans le spectre de dissociation, peut être associé à l'ion Si^+ mais également à $N_2{}^+$. Notons que le pic très fin de masse 35 correspond au fragment doublement chargé de l'espèce de masse 70.

Dans le spectre de dissociation de l'agrégat de masse 98, nous observons que les intensités des pics correspondant aux fragments de masse 28, 42 (SiN^+), 56 et 84 sont très faibles en comparaison de celle du pic correspondant au fragment de masse 70. Notons que ce dernier est dû à la perte d'un fragment de masse 28 par l'agrégat de masse 98. Par ailleurs, la nature des différents fragments reste incertaine. En effet, les pics de masse 28 et 56 pourraient être attribués aux ions Si^+ et $Si_2{}^+$ mais également à $N_2{}^+$ et $SiN_2{}^+$ respectivement.

Sur le spectre de dissociation de l'agrégat de masse 154, nous observons également de nombreux fragments parmi lesquels nous retrouvons ceux déjà présents dans le spectre de dissociation de l'agrégat de masse 98. Nous observons notamment le pic de masse 70 très intense. Il correspond à la perte d'un fragment de masse 84 par l'agrégat de masse 154. Nous remarquons que les intensités des pics correspondant aux fragments de masse 84, 98 et 126 restent très faibles. De plus, les abondances relatives des fragments de masse 28, 42 et 56 sont similaires à celles observées dans le spectre de dissociation de l'agrégat de masse 98. Là encore, il n'est pas possible de déterminer simplement à partir du spectre de dissociation la nature de l'agrégat de masse 154. Notons toutefois que cette masse peut correspondre à l'agrégat $Si_3N_5{}^+$, $Si_4N_3{}^+$ mais aussi à Si_5N^+. Cependant, nous pourrions dans ce dernier cas, nous attendre à observer sur le spectre de dissociation le fragment de masse 140. le pic correspondant n'a pas été détecté.

Sur le spectre de dissociation de l'agrégat de masse 238, deux pics très intenses apparaissent aux masses 70 et 154. Nous remarquons que ce dernier correspond, comme dans le cas précédent, à la perte d'un fragment de masse 84 par l'agrégat de masse 238. De plus, nous observons que les intensités relatives des pics correspondant aux différents fragments observés à gauche de celui de masse 154 sont similaires à celles obtenues sur le spectre de dissociation de la masse 154. Comme dans le cas précédent, il nous est très difficile de déduire, à partir de ce spectre, le nombre d'atomes d'azote entrant dans la composition de l'agrégat de masse 238.

6.2.2 Effet d'un jet de molécules N_2 rapides sur la pulvérisation d'une cible de silicium placée dans un environnement de molécules O_2

Nous étudions dans ce paragraphe, les agrégats mixtes formés lors de la pulvérisation par un faisceau de molécules N_2 d'une cible de silicium placée dans un environnement de molécules O_2.

Le spectre de masse des agrégats dont les masses sont comprises entre 0 et 250 uma est présenté dans la Fig. 6.4 a). Les agrégats de masses plus importantes, comprises entre 203 et 400 uma, sont présentés dans la Fig. 6.4 b). Cette expérience a été réalisée pour une température

de la cible de 100K et la quantité d'oxygène introduite de $1{,}3\times10^{11}$ mol/cm^3.

Les agrégats $Si_nN_m^+$ produits lors de ces expériences sont repérés par le symbole I lorsque ces agrégats contiennent un nombre impair d'atomes d'azote. Le symbole P est attribué aux agrégats qui en contiennent un nombre pair. Par comparaison avec les spectres obtenus lorsque la cible n'est placée dans aucun environnement gazeux, nous constatons la présence de nombreux pics supplémentaires. Nous remarquons en particulier que ces pics sont produits dans des régions de masse contigües à celles des agrégats $Si_nN_m^+$ de masse M. En effet, dans la distribution des pics de masses correspondant à ces agrégats, apparaissent des pics intenses qui ne sont pas observés dans le spectre des expériences $N_2 \rightarrow$ Si. Par exemple un pic de masse 100, intense, est observé dans la distribution des agrégats $Si_nN_m^+$ de masse 98. De façon plus générale, nous observons des pics de masse M+2x avec x entier dans la distribution de chaque agrégat $Si_nN_m^+$. Nous remarquons aussi que le nombre de pics de masse M+2x semble dépendre de la parité du nombre d'atomes d'azote contenus dans l'agrégat $Si_nN_m^+$. Ainsi, pour l'agrégat $Si_nN_m^+$ de masse M égale à 98 (Si_3N^+ ou $Si_2N_3^+$, nombre d'atomes d'azote impair) nous observons un seul pic intense à la masse M+2 (pic de masse 100). A la droite du pic de masse 112 ($Si_3N_2^+$ ou $Si_2N_4^+$, nombre pair d'atomes d'azote) deux pics intenses de masse M+2 et M+4 (pics de masse 114 et 116) sont observés.

Nous constatons également que les intensités relatives des pics de masse M+2x (x= 1, 2, 3,...) sont différentes d'une distribution à l'autre. On distingue en effet 4 catégories :

- les distributions pour lesquelles l'intensité des pics de masse M+2x reste inférieure à celle du pic de masse M correspondant aux agrégats $Si_nN_m^+$. C'est le cas par exemple de la distribution des pics de masse M+2x des agrégats $Si_nN_m^+$ de masses 98, 112, 280, 294.
- les distributions pour lesquelles l'intensité des pics de masse M+2x est supérieure à celle du pic de masse M. Ceci est par exemple observé pour la distribution des pics correspondant aux agrégats $Si_nN_m^+$ de masses 126, 168, 210, 252.
- la distribution des pics de certains agrégats $Si_nN_m^+$ ne présente pas cette particularité. C'est le cas notamment de la distribution des pics de masse 154, et 238 pour lesquels aucune augmentation de l'intensité des pics de masse M+2 n'est observée.
- enfin, il apparaît de nouvelles distributions aux masses 130, 270, 274, 314.

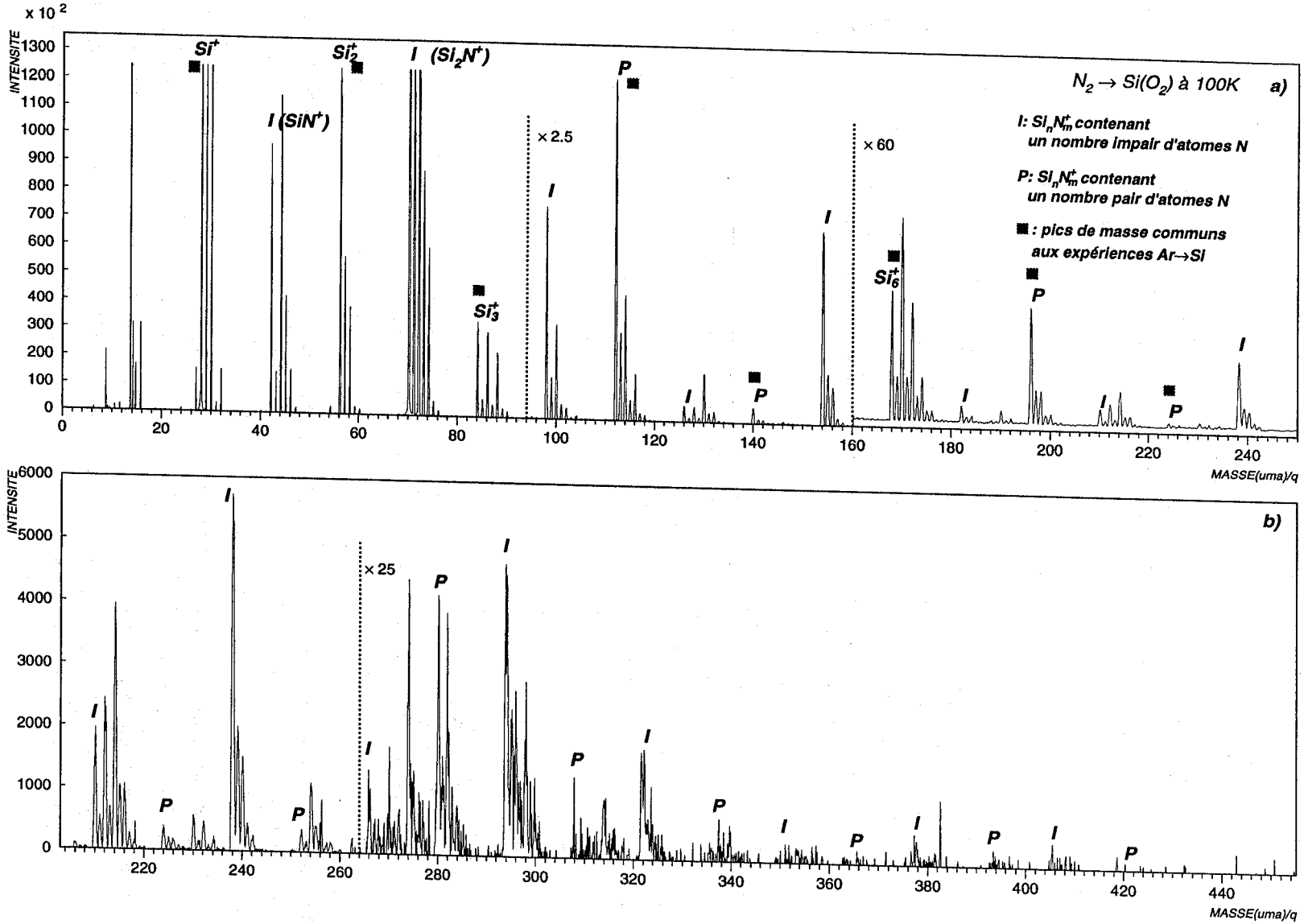

FIG. 6.4: *Spectres de masse des agrégats produits par bombardement par un faisceau de molécules rapides N_2 d'une cible de silicium de température 100K placée dans un environnement de molécules O_2. a) Région des masses comprises entre 0 et 250 uma, b) région des masses comprises entre 203 et 454 uma.*

La détermination de la nature des agrégats contenus dans les pics de masse M+2x reste néanmoins très incertaine. En effet, il ne nous est pas possible de discerner un atome de silicium ^{28}Si de deux atomes d'azote ^{14}N. Ainsi, un pic de masse peut correspondre, dans certains cas, à un agrégat $Si_nO_m{}^+$ mais aussi à un agrégat $Si_nN_mO_p{}^+$. Les spectres de dissociation des agrégats correspondant à ces pics de masse permettent de mettre en évidence la présence de l'une et l'autre ou bien de l'une ou l'autre de ces espèces. Cependant, les spectres de dissociation ne peuvent fournir d'indications quant au nombre d'atomes d'azote contenus dans l'agrégat. Par conséquent, nous ne pouvons formuler actuellement que des hypothèses quant à la nature des espèces formées lors des expériences $N_2 \rightarrow Si(O_2)$.

Nous présentons cependant à titre d'exemple dans les Fig. 6.5 et 6.6, les spectres de dissociation de certains de ces agrégats.

Nous comparons dans la Fig. 6.5, les spectres de dissociation de l'agrégat de masse 100 produit lors des expériences $N_2 \rightarrow Si(O_2)$ et $Ar \rightarrow Si(O_2)$. Dans ce dernier cas, le pic de masse 100 correspond à l'agrégat Si_3O^+.

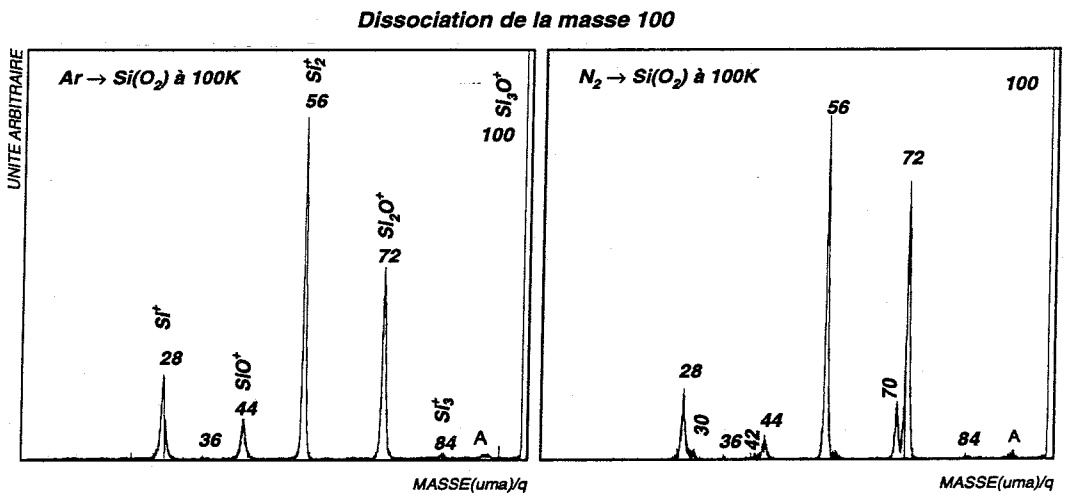

FIG. 6.5: *Spectres de dissociation des agrégats de masse 100 (Si_3O^+) produits lors des expériences $Ar \rightarrow Si(O_2)$ (cadre de gauche) et $N_2 \rightarrow Si(O_2)$ (cadre de droite).*

Nous remarquons que les intensités relatives des fragments de masse 28, 44, 56, 72 et 84 sont similaires dans les deux cas présentés. Cependant, des fragments de masse 30, 42, 70 et 86 apparaissent en supplément dans le spectre de dissociation de l'agrégat de masse 100 produit dans les expériences $N_2 \rightarrow Si(O_2)$. Bien que d'intensités très faibles, ces pics indiquent néanmoins la présence d'agrégats contenant de l'azote (probablement $Si_2N_2O^+$), en plus des agrégats Si_3O^+, dans le pic de masse 100.

Nous présentons dans la Fig. 6.6, les spectres de dissociation des agrégats de masse 112, 114 et 116 produits lors des expériences $N_2 \rightarrow Si(O_2)$. Nous comparons ces derniers à ceux obtenus pour les expériences $Ar \rightarrow Si(O_2)$.

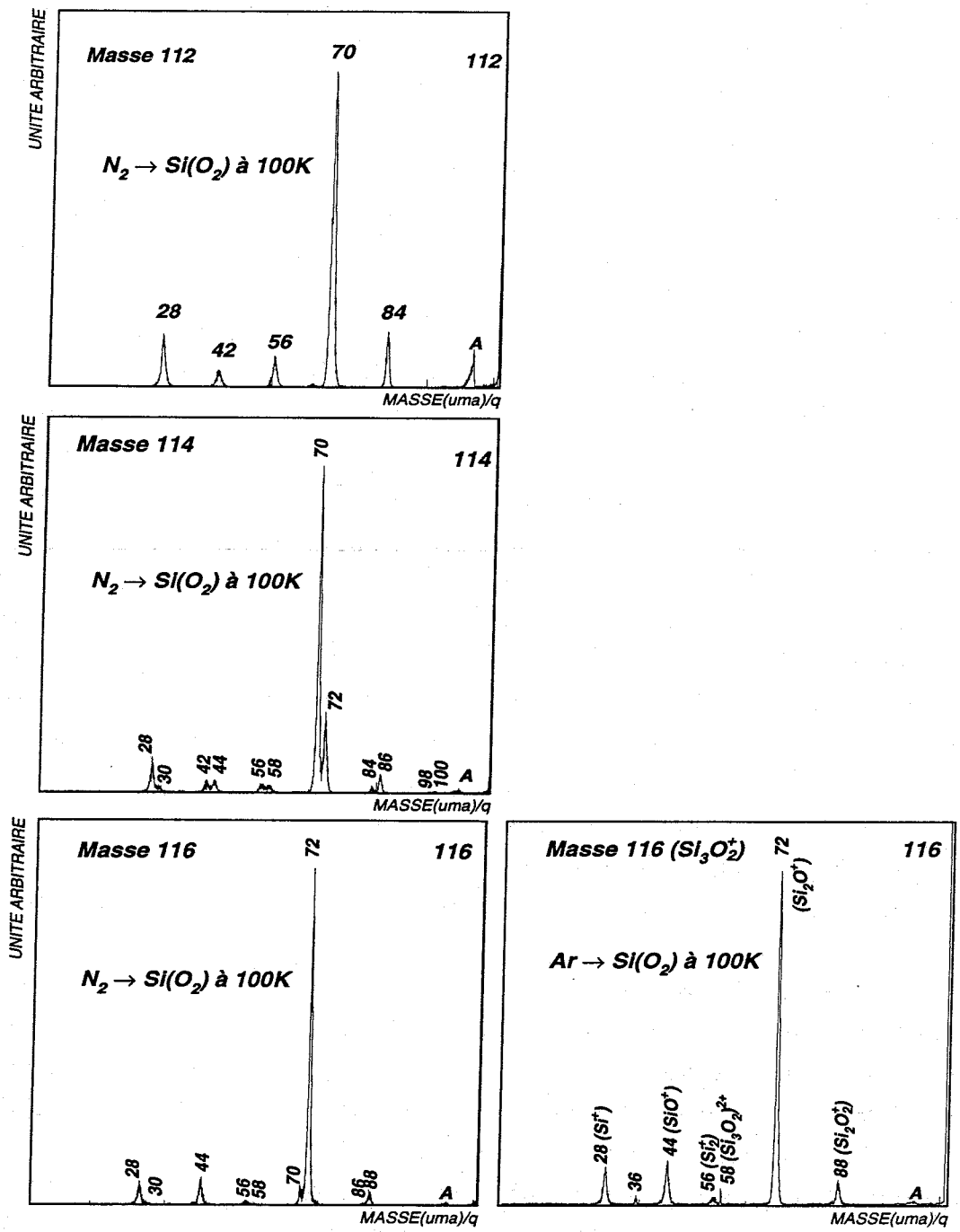

FIG. 6.6: *Spectres de dissociation des agrégats de masses 112 , 114, 116 produits lors des expériences $N_2 \rightarrow Si(O_2)$. Comparaison avec le spectre de dissociation de l'agrégat de masse 116 ($Si_3O_2^+$) produit lors des expériences $Ar \rightarrow Si(O_2)$.*

Nous observons dans le spectre de dissociation de la masse 112 correspondant à un agrégat du type $Si_nN_m^+$ ($Si_3N_2^+$ ou $Si_2N_4^+$), de nombreux fragments aux masses 28, 42, 56, et 84 dont les intensités relatives sont équivalentes. Un pic très intense est présent à la masse 70. Notons que ce dernier correspond à la perte d'un fragment de masse 42 (SiN^+) par l'agrégat de masse 112. De plus, les intensités relatives des fragments de masses 70, 56, 42 et 28 sont similaires à celles observées dans le spectre de dissociation de l'agrégat de masse 98 décrit au paragraphe précédent.

Dans le spectre de dissociation de l'agrégat de masse 114, nous retrouvons des fragments déjà présents dans celui de la masse 112. Les intensités relatives des pics correspondant à ces fragments sont identiques pour les deux spectres. Par ailleurs, d'autres pics sont également observés aux masses 30, 44 58, 72 et 86. Ils correspondent à des fragments composés d'atomes de silicium, d'oxygène et d'azote. Par exemple, le pic de masse 58 correspond à l'agrégat $SiNO^+$ et celui de masse 86 aux fragments du type Si_2NO^+ ou SiN_3O^+. Le pic de masse 72 correspond sûrement au fragment Si_2O^+. Compte tenu de la nature des fragments observés, le pic de masse 114 peut correspondre aux agrégats Si_3NO^+ ou $Si_2N_3O^+$. Cependant, le spectre de dissociation, à lui seul, ne nous permet pas de trancher en faveur de l'un ou l'autre de ces deux agrégats.

Par ailleurs, nous constatons que les spectres de dissociation des agrégats de masse 116 produits lors des expériences Ar $\rightarrow$ $Si(O_2)$ et N_2 $\rightarrow$ $Si(O_2)$ sont similaires. Dans les deux cas, le fragment de masse 72 est produit de façon très intense relativement à ceux de masses 28, 44 et 88. Cette similitude des spectres de dissociation permet de valider que des agrégats mixtes, constitués d'atomes d'oxygène et de silicium, peuvent être produits lors des expériences N_2 $\rightarrow$ $Si(O_2)$. De plus, cet agrégat possède une structure similaire à celle de l'agrégat de masse 116 des expériences Ar $\rightarrow$ $Si(O_2)$. Dans cette dernière, le pic de masse 116 est attribué sans ambiguïté à l'agrégat $Si_3O_2^+$. La présence du fragment de masse 70 indique que certains des agrégats de masse 116 dissociés contiennent deux ou plusieurs atomes d'azote. Cependant, la très faible intensité de ce pic (relativement au pic de masse 72) montre que ces agrégats sont produits de façon minoritaire.

Le pic de masse 112, présent dans les expériences N_2 $\rightarrow$ $Si(O_2)$, correspond aux agrégats Si_4^+ et $Si_nN_m^+$ de valeur m paire. Par ailleurs, les spectres de dissociation des agrégats de masse 114 et 116, présents dans la distribution du pic de masse 112 comportent des similitudes avec le spectre de ce dernier : fortes intensités des pics correspondant aux fragments de masses 70 (Si_2N^+) et 72 (Si_2O^+) respectivement dans les spectres de dissociation des agrégats de masse 114 et 116 ; faibles intensités des pics correspondant aux fragments de masse 28, 42 et 44, 84 et 86 dans le spectre de dissociation de l'agrégat de masse 114 et des fragments de masse 28, 44, 86 et 88 pour celui de l'agrégat de masse 116. Ces rapprochements laissent à penser que le nombre d'atomes de silicium contenus dans l'agrégat de masse 112 pourrait être déduit de celui contenu dans le pic de masse 116. En effet, le pic de masse 114 pourrait correspondre à un agrégat du type $Si_nN_m^+$

dans lequel un atome d'azote aurait été remplacé par un atome d'oxygène. De même, le pic de masse 116 pourrait correspondre à l'agrégat de masse 114 dans lequel un atome d'azote aurait été remplacé par un atome d'oxygène. Si cette hypothèse est vérifiée, le pic de masse 112 observé sur le spectre a) de la Fig. 6.4 pourrait être attribué à l'agrégat $Si_3N_2^+$. Nous remarquons que le nombre de pics de masse M+2x, appartenant à la distribution du pic de masse M égale à 112, est pair. Dans l'hypothèse que ce nombre puisse donner des renseignements sur le nombre d'atomes d'azote contenus dans l'agrégat de masse M, l'agrégat $Si_nN_m^+$ de masse 280 pourrait ne contenir que deux atomes d'azote alors que celui de masse 210 en contiendrait au moins trois voire cinq.

La détermination de la nature des agrégats mixtes $Si_nN_m^+$ et $Si_nN_mO_p^+$ par cette méthode reste cependant à confirmer. L'utilisation de faisceaux d'atomes isotopiques ^{15}N, notamment, permettrait de conclure. De plus il serait intéressant de compléter ces études par des calculs de structure des agrégats observés.

6.2.3 Effet d'un jet moléculaire N_2O sur la pulvérisation d'une cible de silicium

Le spectre de masse des agrégats mixtes produits par impact d'un jet moléculaire N_2O sur une cible de silicium est présenté dans la Fig. 6.7 a) pour les agrégats dont les masses sont comprises entre 0 et 250 uma. Le spectre concernant les agrégats de masses plus importantes, comprises entre 203 et 450 uma, est présenté dans la Fig. 6.7 b).

Les pics de masses correspondant aux agrégats $Si_nN_m^+$ sont encore présents sur les spectres a) et b) enregistrés lors des expériences $N_2O \rightarrow Si$. Les agrégats de ce type, contenant un nombre impair d'atomes d'azote, sont repérés par le symbole I. Ceux qui en contiennent un nombre pair sont repérés par le symbole P.

De grandes similitudes sont observées entre ces spectres de masse et ceux obtenus lors des expériences $N_2 \rightarrow Si(O_2)$. les spectres sont identiques dans la région de masse comprise entre 0 et 180 uma . Nous observons en effet des pics de mêmes positions en masse et de mêmes intensités relatives pour les deux situations. Notons cependant une petite différence dans la distribution de l'agrégat de masse 84 pour lequel les intensités relatives des différents pics sont inversées.

La variété des agrégats mixtes, de masses comprises entre 204 et 400 uma, est en revanche plus importante dans le cas des expériences $N_2O \rightarrow Si$ comparée à celle des expériences $N_2 \rightarrow Si(O_2)$. Il apparaît par exemple dans la distribution de l'agrégat de masse M égale à 196 des expériences $N_2O \rightarrow Si$, que les pics de masse M+2x avec x entier sont particulièrement intenses relativement aux pics voisins de masse M+x. Ceci est également observé dans la distribution des agrégats de masse 224, 238, 274 et 284. Cette variation de l'intensité est due à la production d'agrégats du type $Si_nN_mO_p^+$ et $Si_nO_m^+$. La distribution de l'agrégat de masse 196 dans les expériences $N_2 \rightarrow Si(O_2)$ reste, quant à elle, identique à celle obtenue dans les expériences $N_2 \rightarrow Si$. Par contre, les intensités relatives des pics présents dans la

distribution de l'agrégat de masse 154 restent inchangées et sont similaires à celles des expériences $N_2 \rightarrow Si$. Cet agrégat pourrait correspondre à une espèce $Si_nN_m{}^+$ particulièrement stable.

L'analyse de la nature des agrégats $Si_nN_m{}^+$ et $Si_nN_mO_p{}^+$ présents dans ces spectres de masse ne peut être poussée plus loin en raison de l'indétermination sur le nombre d'atomes d'azote contenus dans ces agrégats. La présence d'agrégats $Si_nO_m{}^+$ et $Si_pN_qO_r{}^+$ dans un pic de même masse est confirmée par les spectres de dissociation correspondant.

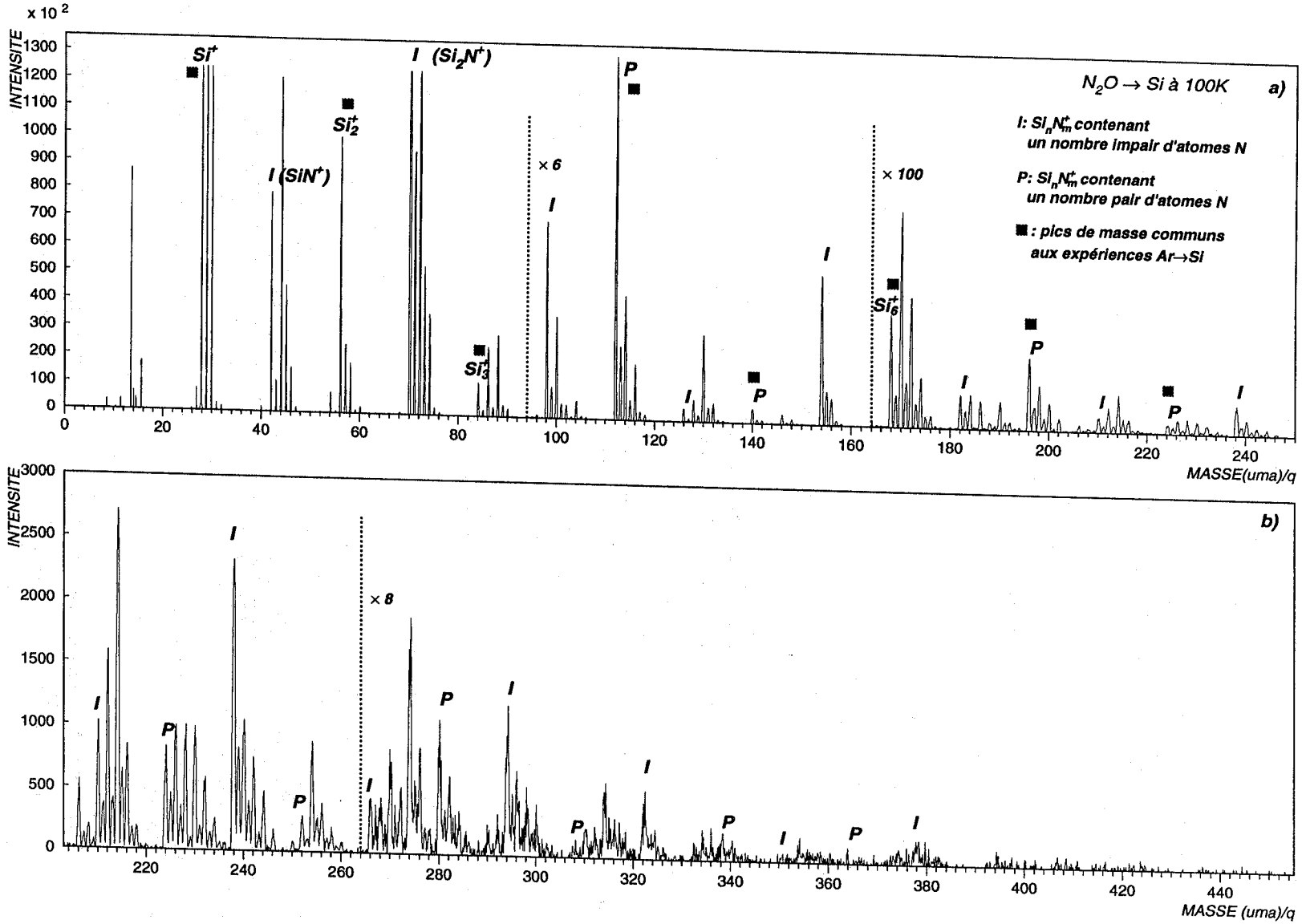

FIG. 6.7: *Spectres de masse des agrégats produits par bombardement par un faisceau de molécules rapides N_2O d'une cible de silicium de température 100K. a) Région des masses comprises entre 0 et 250 uma, b) région des masses comprises entre 204 et 454 uma.*

Afin de vérifier que les pics de masse communs aux expériences $N_2 \rightarrow Si(O_2)$ et $N_2O \rightarrow Si$ correspondent aux mêmes agrégats, nous avons réalisé leurs spectres de dissociation. Il s'avère que les spectres obtenus sont similaires. Nous présentons à titre d'exemple, dans la Fig. 6.8, les spectres de dissociation des agrégats de masse 100, 114 et 116 présents dans la distribution de l'agrégat de masse 112 (agrégats du type $Si_nN_m{}^+$). les spectres de fragmentation des agrégats de masse 126, 128, 130 et 132 sont présentés dans la Fig. 6.9.

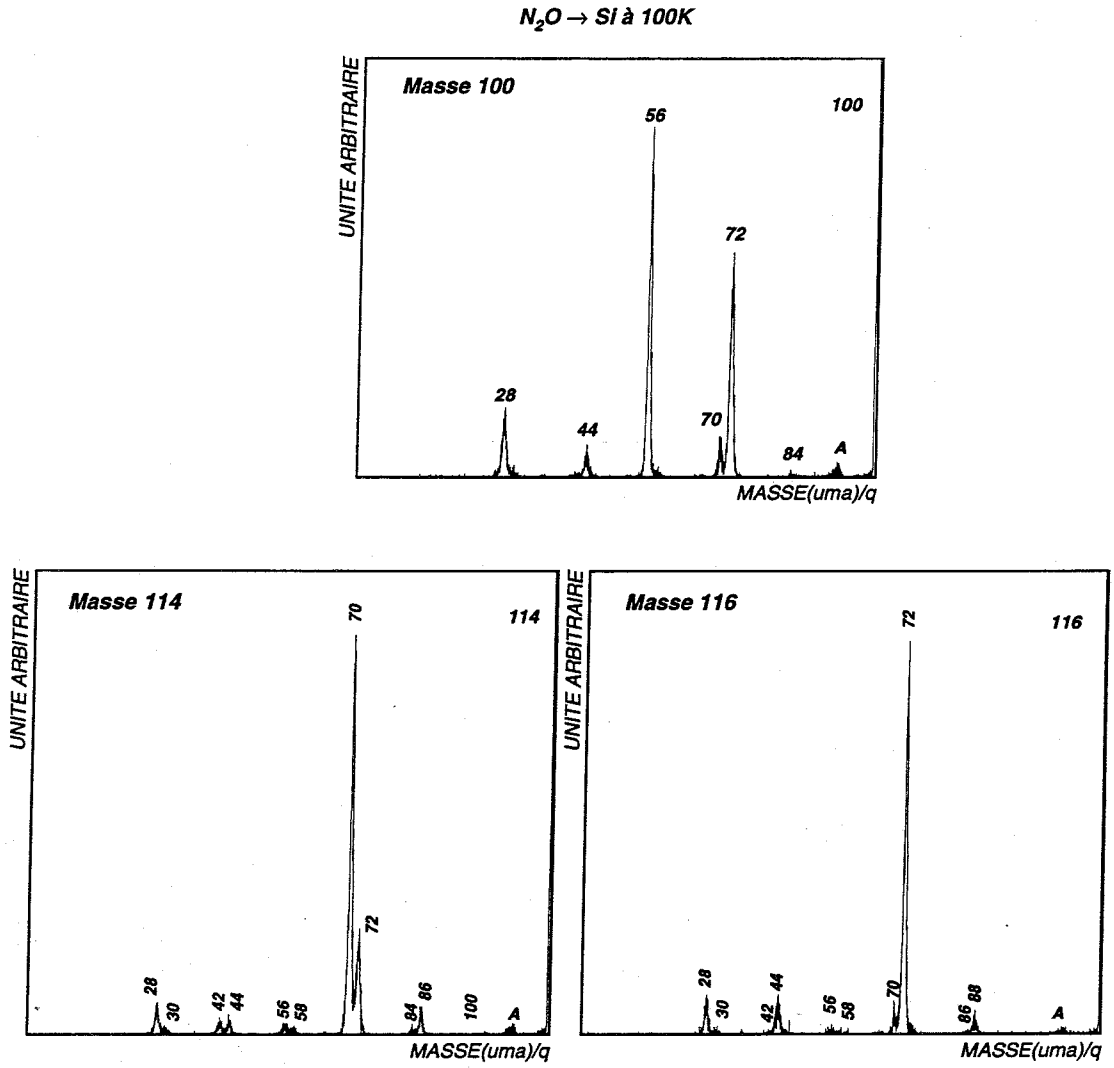

FIG. 6.8: *Spectres de dissociation des agrégats de masses 100, 114 et 116 produits lors des expériences $N_2O \rightarrow Si$.*

Les spectres de dissociation des agrégats de masse 100, 114 et 116 sont semblables à ceux obtenus lors des expériences $N_2 \rightarrow Si(O_2)$ (cf Fig. 6.5 et 6.6). Les fragments sont de même nature et les canaux de fragmentation privilégiés sont identiques pour les deux expériences.

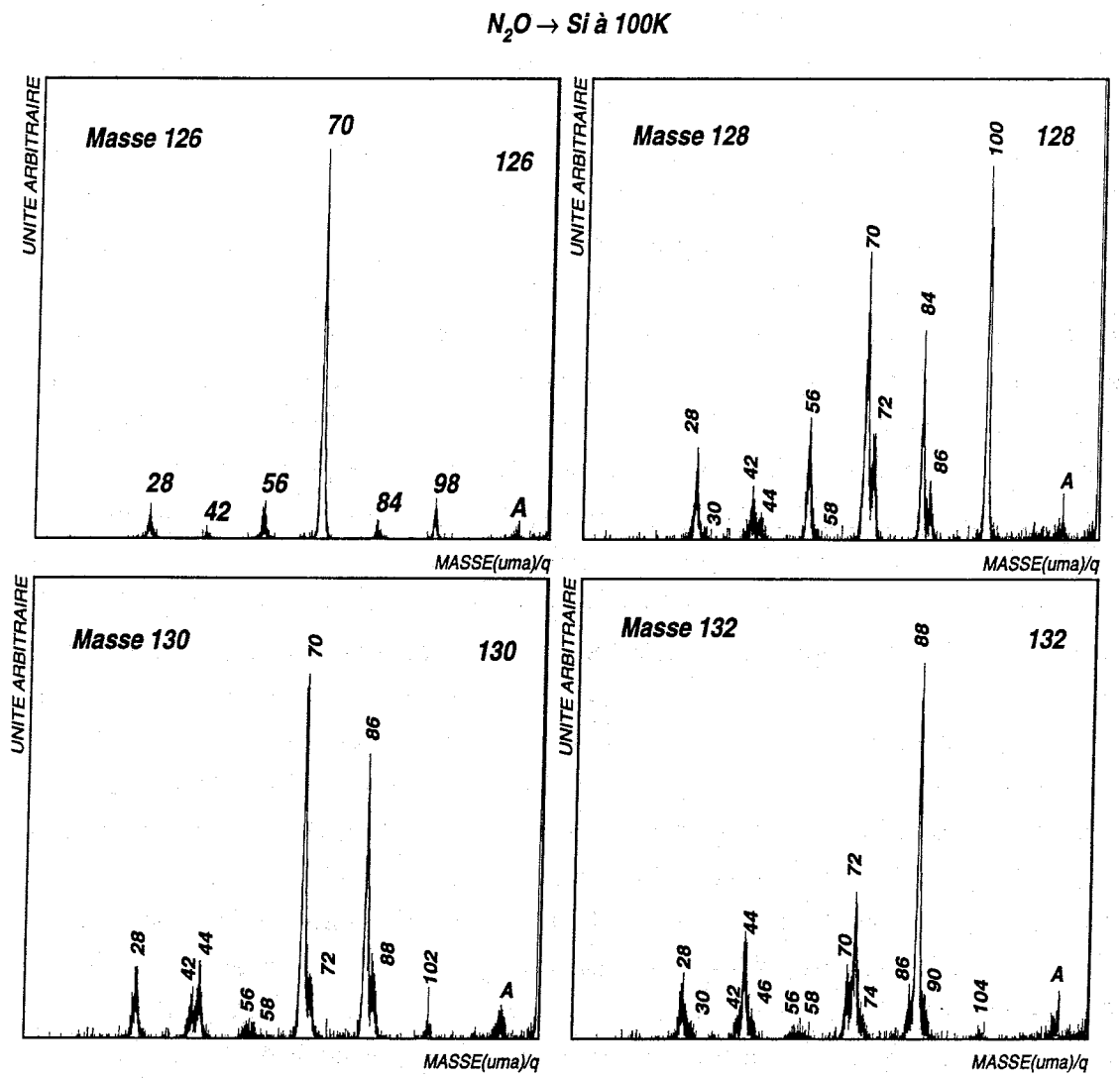

FIG. 6.9: *Spectres de dissociation des agrégats de masses 126, 128, 130 et 132 produits lors des expériences $N_2O \rightarrow Si$.*

Les différents fragments observés dans le spectre de dissociation de l'agrégat de masse 126 (cf Fig. 6.9) sont caractéristiques d'un agrégat mixte du type $Si_nN_m{}^+$. Sur ce spectre, l'amplitude du pic correspondant au fragment de masse 70 est très forte par comparaison à celles des pics liés à la présence des fragments de masses 28, 42, 56, 84 et 98. Notons que ce canal de fragmentation particulièrement privilégié est observé sur l'ensemble des spectres de dissociation des agrégats mixtes $Si_nN_m{}^+$ contenant un nombre impair d'atomes d'azote (cf Fig. 6.3).

Les spectres de dissociation des agrégats de masse 128, 130 et 132, produits dans la distribution de l'agrégat de masse 126, présentent des allures très différentes de celle obtenue pour l'agrégat de masse 126. Nous remarquons que les intensités relatives des pics correspondant aux fragments de masse 70 ou 72 (dans la dissociation de la masse 132) par rapport à celles des fragments de masses voisines, varient suivant la nature de l'agrégat dissocié. Ainsi, le pic de masse 70 est très intense (relativement aux fragments de masses voisines) dans le spectre de dissociation de l'agrégat de masse 126. Ceci n'est plus vérifié sur les spectres de dissociation des agrégats de masses 128, 130 et 132. Par exemple, le pic correspondant au fragment de masse 100 est plus intense que celui de masse 70 sur le spectre de dissociation de la masse 128. Par contre, nous remarquons que les fragments de masses 70 et 72, observés dans les spectres de dissociation des agrégats de masses 114 et 116 (Fig. 6.8) produits dans la distribution de l'agrégat de masse 112, demeurent des canaux de fragmentation privilégiés.

Nous remarquons l'évolution des intensités relatives des pics correspondant à certains fragments lorsque nous comparons les spectres de dissociation des agrégats de masses 128, 130 et 132. En particulier, le groupement des pics de masses 84 et 86 observé sur le spectre de dissociation de l'agrégat de masse 128 évolue en un groupement de pics de masses 86 et 88 sur celui de la masse 130, puis en un groupement de fragments de masses 88 et 90 dans le spectre de la masse 132. De plus, les intensités relatives des pics correspondant aux fragments de masses 42 et 44 dans le spectre de dissociation de l'agrégat de masse 128 sont inversées sur les spectres de dissociation des agrégats de masses 130 et 132. Sur ce dernier, l'intensité du fragment de masse 44 (SiO^+) est prédominante. Nous observons à droite de ce pic un fragment de masse 46 de faible intensité. Là encore, il reste difficile de déterminer la nature des fragments observés. En effet, nous pouvons attribuer au fragment de masse 86, l'agrégat Si_2NO^+ mais aussi SiN_3O^+. De même, le fragment de masse 70 peut correspondre à l'agrégat $SiN_3{}^+$ ou Si_2N^+. Par contre, les fragments de masses 42 et 44 peuvent être attribués sans ambiguïté aux ions SiN^+ et SiO^+. Compte tenu de la nature des fragments observés, nous pouvons cependant affirmer que les pics de masses 128, 130 et 132 contiennent des agrégats du type $Si_nN_mO_p{}^+$. Le pic de masse 132 du spectre a) Fig. 6.7 contient également des agrégats $Si_3O_3{}^+$ en plus des agrégats $Si_nN_mO_p{}^+$. Nous observons en effet que les intensités relatives des fragments de masses 28, 44, 72 et 88 sont similaires à celles obtenues sur le spectre de dissociation de l'agrégat de masse 132 des expériences $Ar \rightarrow Si(O_2)$ (cf Chap. 2). Par ailleurs, les intensités des pics correspondant aux fragments de

masses 30, 46, 70, 86 et 90, qui attestent la présence d'atomes d'azote dans certains des agrégats constituant le pic de masse 132, restent faibles relativement aux fragments de masses 44, 72, 88.

Compte tenu de l'évolution des spectres de dissociation des agrégats de masses 128, 130 et 132, nous pouvons émettre l'hypothèse que ces trois agrégats contiennent le même nombre d'atomes de silicium. Ainsi, si le pic de masse 128 correspond à l'agrégat $Si_3N_2O^+$, nous pouvons penser que les pics de masses 130 et 132 correspondent, quant à eux, aux agrégats $Si_3NO_2^+$ et $Si_3O_3^+$. Notons que les spectres de dissociation des agrégats de masses 128, 130 et 132 des expériences $N_2 \rightarrow Si(O_2)$ sont similaires à ceux présentés dans ce paragraphe.

Comme dans le cas précédent, l'utilisation d'azote isotopique ^{15}N permettrait de déterminer complètement la nature des agrégats produits lors de ces expériences.

6.3 Spectres de masse des agrégats produits par impacts de molécules N_2 et N_2O sur une cible de silice (SiO_2)

6.3.1 Effet d'un jet moléculaire rapide N_2 sur la pulvérisation d'une cible de silice (SiO_2)

Le spectre de masse des agrégats mixtes produits lors du bombardement d'une cible de silice par un jet de molécules N_2, est présenté dans la Fig. 6.10 a) pour les agrégats de masses comprises entre 0 et 240 uma. Ceux de masses plus importantes, comprises entre 204 et 430 uma, sont présentés dans le spectre b). Ces expériences ont été réalisées pour une cible de température 100K.

Des pics de masses M similaires à ceux des expériences $Ar \rightarrow SiO_2$ sont présents sur les spectres a) et b). Les spectres de dissociation de certains d'entre eux permettent d'ailleurs de confirmer que les pics observés correspondent à des agrégats du type $Si_nO_m^+$.

Nous comparons dans la Fig. 6.11 les spectres de dissociation des agrégats de masses 88 ($Si_2O_2^+$), 132 ($Si_3O_3^+$) et 148 ($Si_3O_4^+$) obtenus lors des expériences $N_2 \rightarrow SiO_2$ et $Ar \rightarrow SiO_2$.

Nous constatons que les spectres obtenus pour chacune de ces situations expérimentales sont similaires. Par ailleurs, les fragments de masses 42 et 70 qui signent habituellement la présence d'azote dans l'agrégat dissocié, ne sont observés sur aucun des spectres de dissociation des expériences $N_2 \rightarrow SiO_2$. L'ensemble de ces résultats permet de confirmer que les agrégats de même masse que ceux observés lors des expériences $Ar \rightarrow SiO_2$ sont bien du type $Si_nO_m^+$ et qu'ils possèdent des structures identiques.

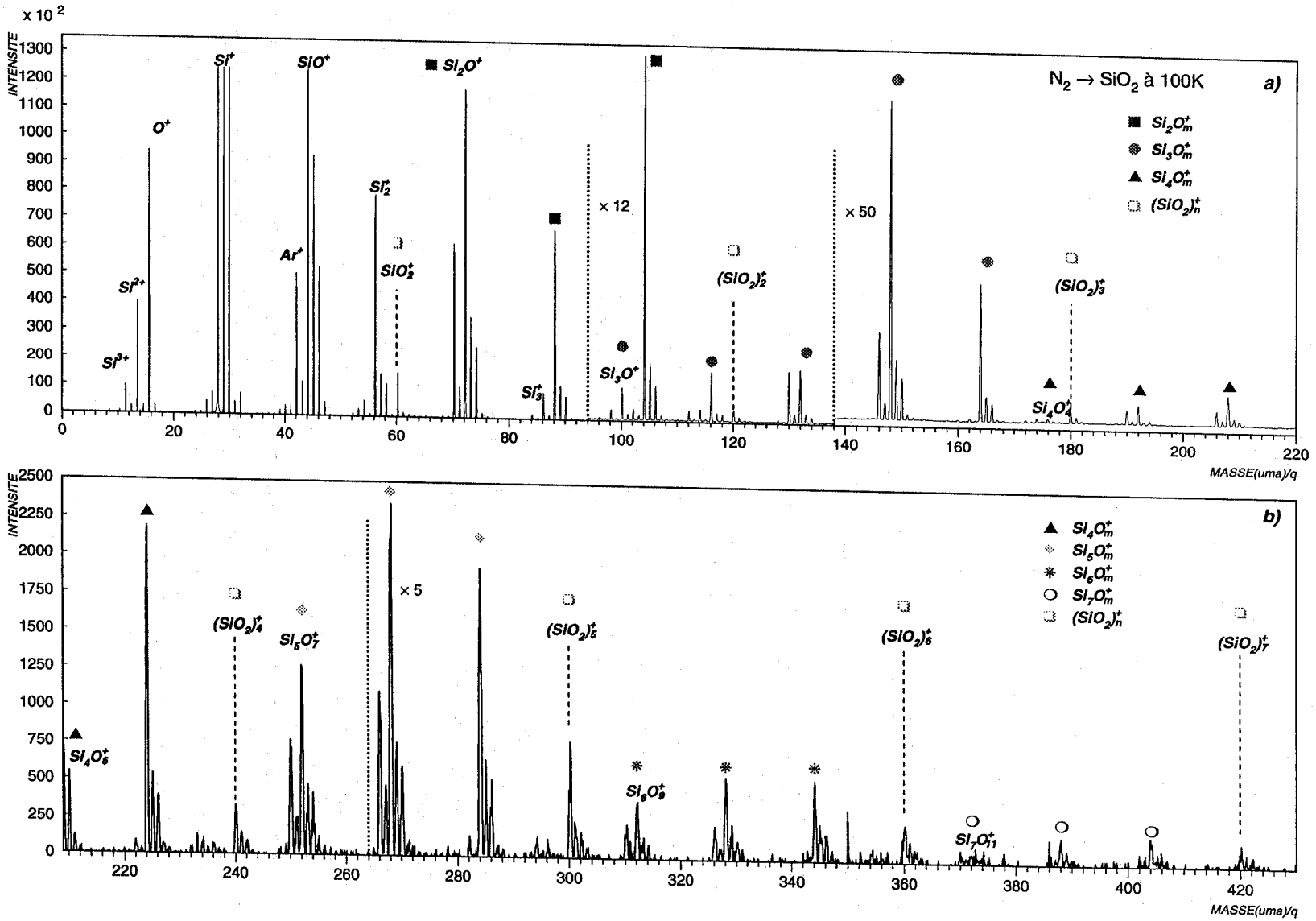

FIG. 6.10: *Spectres de masse des agrégats produits par bombardement par un faisceau de molécules N_2 rapides d'une cible de silice de température 100K. a) Région des masses comprises entre 0 et 220 uma, b) région des masses comprises entre 203 et 430 uma.*

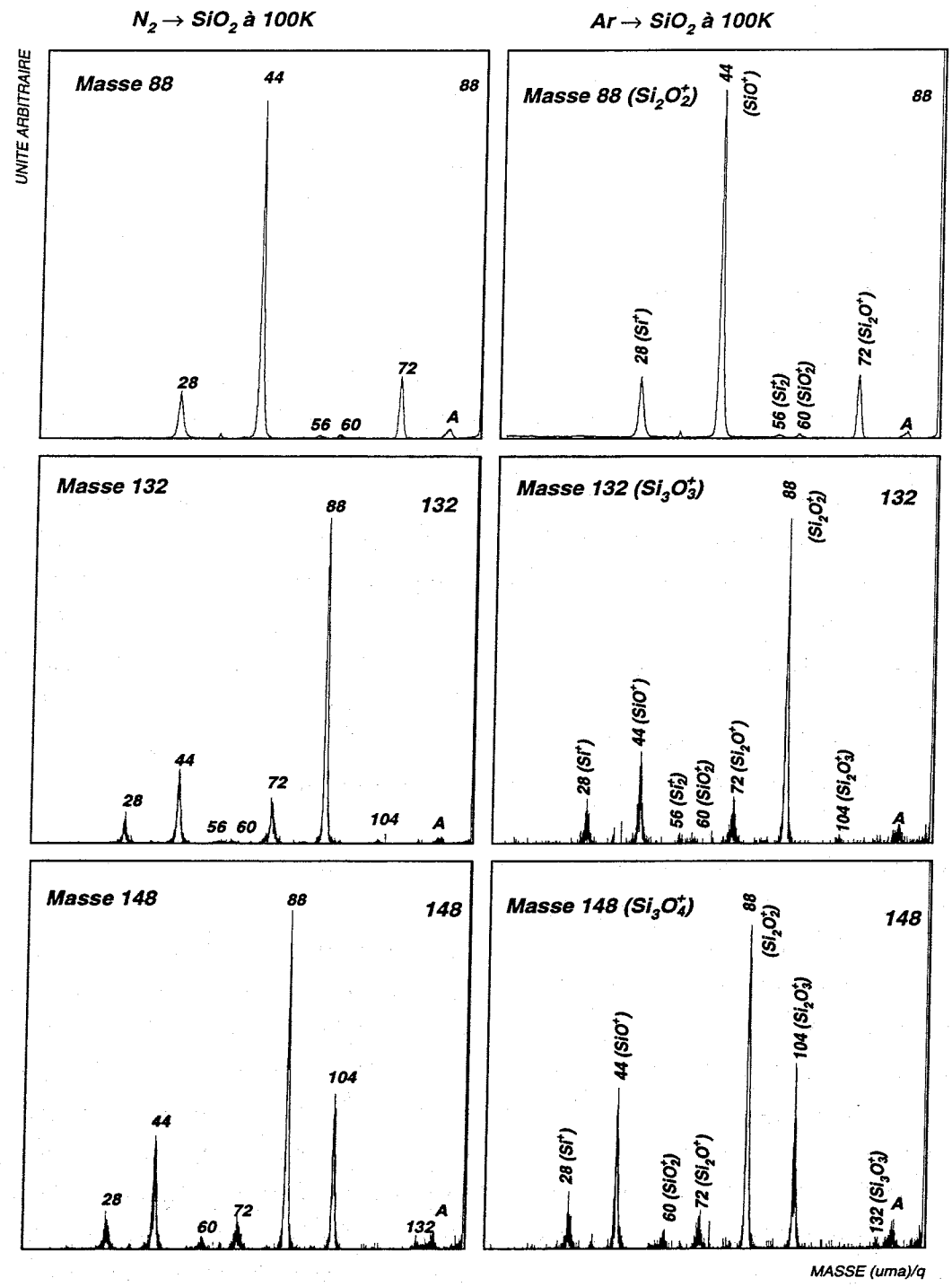

FIG. 6.11: *Spectres de dissociation des agrégats de masses 88, 132 et 148 produits par pulvérisation d'une cible de silice de température 100K par a) un faisceau de molécules N_2, b) un faisceau d'atomes d'argon.*

Les pics correspondant aux agrégats mixtes $Si_nO_m{}^+$ sont regroupés par famille. Nous retrouvons sur ces spectres l'ensemble des agrégats $Si_nO_m{}^+$ produits lors des expériences $Ar \rightarrow SiO_2$. Les intensités relatives des pics leurs correspondant sont également bien reproduites. Par conséquent, chaque famille est repérée par un symbole identique à celui ayant servi à annoter la même famille dans les expériences $Ar \rightarrow SiO_2$. Rappelons que ces agrégats ont été largement étudiés dans le Chap. 5.

Soit M la masse des agrégats du type $Si_nO_m{}^+$. Nous observons sur les spectres de masse de la Fig. 6.10 des pics, aux masses M-2, situés à gauche de la distribution correspondant à l'agrégat de masse M. Par ailleurs, les pics de masses M-4 et M-6 ne sont pas observés. Les rapports d'intensités des pics correspondant aux agrégats de masse M-2 et M varient suivant la nature de l'agrégat $Si_nO_m{}^+$. Ainsi, ceux de masses M-2 ne sont pas, ou peu, observés à gauche de la distribution des pics de masse M des agrégats $(SiO_2)_n{}^+$ et $Si_nO_{2n-1}{}^+$. Par exemple, nous n'observons aucun pic à gauche de la distribution de l'agrégat de masse 240 uma ($(SiO_2)_4{}^+$).

Par contre, relativement à l'intensité du pic de masse M, celles des pics de masses M-2 sont beaucoup plus importantes lorsque les agrégats considérés sont du type $Si_nO_{2n-2}{}^+$ et $Si_nO_{2n-3}{}^+$. Par exemple, nous observons à gauche des pics de masses M égales à 148, 208, 268, 328 ($Si_nO_{2n-2}{}^+$), des pics de masse M-2. Ces derniers sont également présents à gauche de la distribution des pics de masses 132, 192, 252, 314 correspondant aux agrégats du type $Si_nO_{2n-3}{}^+$. Ces pics de masses M-2 correspondent à des agrégats du type $Si_nO_{m-1}N^+$.

Les spectres de dissociation des agrégats de masses 86 (Si_2NO^+), 130 ($Si_3NO_2{}^+$) et 146 ($Si_3NO_3{}^+$) sont présentés dans la Fig. 6.12 à titre d'exemple.

Pour chacun de ces spectres, nous constatons la présence des fragments de masses 42 (SiN^+), 70 (Si_2N^+), 86 (Si_2NO^+) et 102 ($Si_2NO_2{}^+$) qui indiquent la présence d'azote dans l'agrégat dissocié. Notons que les fragments de masse 70 et 86 correspondent à des canaux de dissociation privilégiés. Nous remarquons de façon plus générale que les pics les plus intenses correspondent à des fragments qui contiennent un atome d'azote. Ainsi, l'intensité du pic attribué au fragment de masse 70 (Si_2N^+) est supérieure à celle du pic correspondant au fragment de masse 72 (Si_2O^+). De même, l'intensité du pic correspondant au fragment de masse 86 (Si_2NO^+) est supérieure à celle du fragment de masse 88 ($Si_2O_2{}^+$). Notons que le spectre de dissociation de l'agrégat de masse 130 des expériences $N_2 \rightarrow SiO_2$ est assez semblable à celui obtenu lors des expériences $N_2O \rightarrow Si$ (cf Fig. 6.9). Les agrégats de masse 130 produits à partir de deux situations expérimentales pourtant différentes semblent donc possèder les mêmes structures.

De l'ensemble de ces résultats, il apparaît que les agrégats formés lors de la pulvérisation d'une cible de silice par un faisceau de molécules neutres N_2 sont du type $Si_nO_m{}^+$ et $Si_nO_{m-1}N^+$.

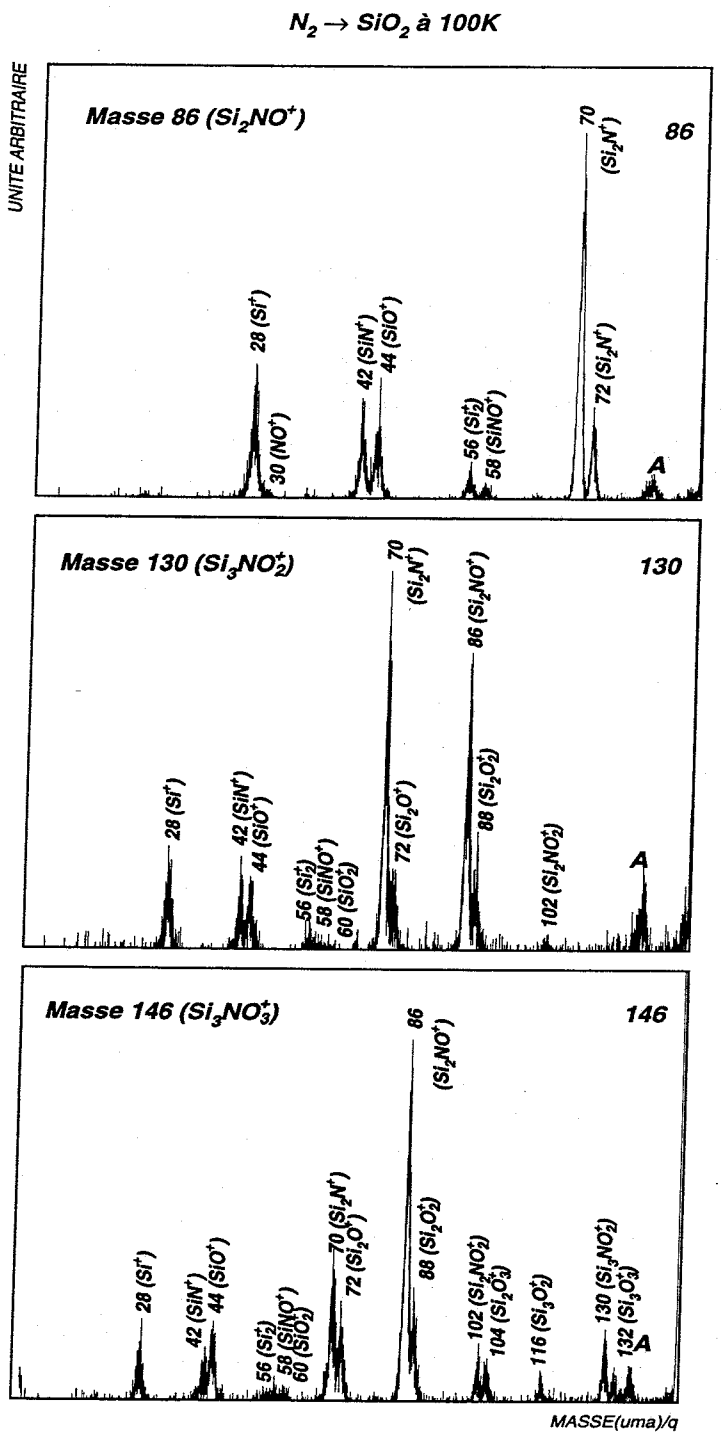

FIG. 6.12: *Spectres de dissociation des agrégats de masses 86, 130 et 146 produits lors des expériences $N_2 \rightarrow SiO_2$.*

Cependant, la variété des espèces $Si_nO_mN_p{}^+$ observées est moins importante dans ce cas que dans celui des expériences $N_2 \rightarrow Si(O_2)$.

6.3.2 Effet d'un jet de molécules N_2O rapides sur la pulvérisation d'une cible de silice (SiO_2)

Nous présentons dans la Fig. 6.13 les spectres de masse des agrégats produits lors de la pulvérisation d'une cible de silice par un faisceau de molécules N_2O. Les agrégats dont les masses sont comprises entre 0 et 220 uma sont présentés dans le spectre a). Ceux de masses plus importantes, comprises entre 209 et 430 uma, sont présentés dans le spectre b). Ces spectres sont similaires à ceux obtenus lors des expériences $N_2 \rightarrow SiO_2$. Nous observons par ailleurs, de nombreux pics déjà présents dans les expériences $Ar \rightarrow SiO_2$. Ceci indique que des agrégats du type $Si_nO_m{}^+$ sont formés au cours des expériences $N_2O \rightarrow SiO_2$.

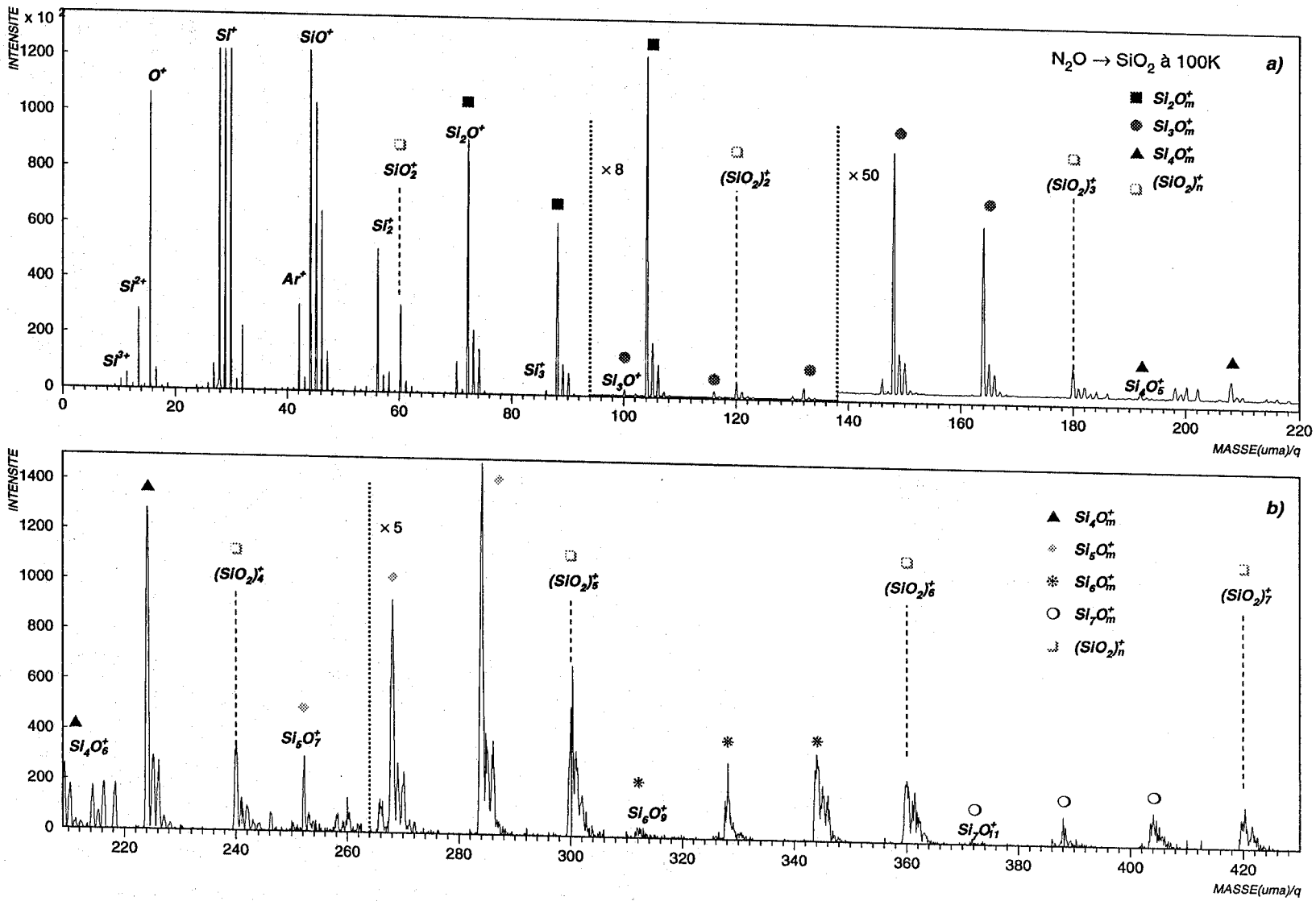

FIG. 6.13: *Spectres de masse des agrégats produits par bombardement par un faisceau de molécules rapides N_2O d'une cible de silice de température 100K. a) Région des masses comprises entre 0 et 220 uma, b) région des masses comprises entre 208 et 430 uma.*

Ce résultat est confirmé par les spectres de dissociation de certains agrégats $Si_nO_m{}^+$. Nous présentons à titre d'exemple sur la Fig. 6.14 le spectre de dissociation de l'agrégat de masse 148.

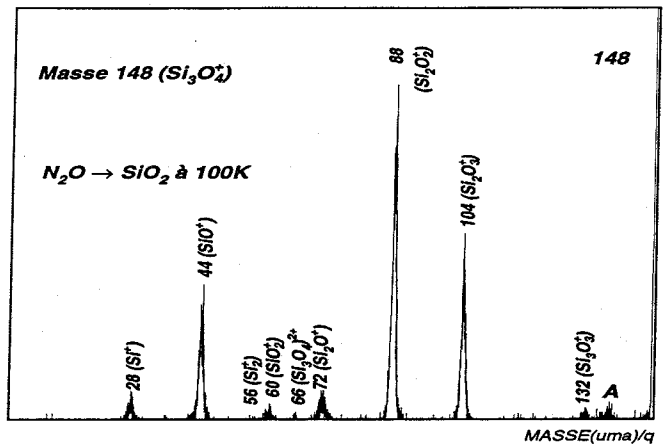

FIG. 6.14: *Spectre de dissociation de l'agrégat de masse 148 produit lors des expériences* $N_2O \rightarrow SiO_2$.

Aucun fragment de masse 42 ou 70, caractéristique de la présence d'azote dans l'agrégat dissocié, n'est observé sur ce spectre. Notons que le fragment de masse 88 correspond à la perte d'un fragment de masse 60 par l'agrégat $Si_3O_4{}^+$ dissocié. Nous remarquons que la nature des fragments ainsi que les intensités relatives des pics correspondant sont similaires à celles observées sur le spectre de dissociation de l'agrégat de masse 148 (cf Fig. 6.11) des expériences $N_2 \rightarrow SiO_2$.

Comme dans le cas précédent, les agrégats $Si_nO_m{}^+$ sont regroupés par familles, annotées de façon identique à celle des spectres enregistrés lors des expériences $Ar \rightarrow SiO_2$. Ainsi, nous reconnaissons sur ces spectres les familles d'agrégats $(SiO_2)_n{}^+$ (repérées par des traits en pointillé), ainsi que des agrégats $Si_nO_m{}^+$ regroupés par famille de valeur de n fixée et de valeur de m variable. Nous retrouvons également sur ces spectres, l'ensemble des pics correspondant aux agrégats $Si_nO_m{}^+$ déjà présents lors des expériences $Ar \rightarrow SiO_2$.

Les intensités des pics correspondant aux agrégats $(SiO_2)_n{}^+$, relativement à celles de leurs plus proches voisins, sont plus importantes dans les expériences $N_2O \rightarrow SiO_2$ que dans les expériences $N_2 \rightarrow SiO_2$. Nous constatons par exemple que l'amplitude du pic de masse 120 ($(SiO_2)_2{}^+$) est plus grande que celle du pic de masse 116. Le contraire est généralement observé dans les expériences réalisées avec une cible de silice. De même, le pic de masse 360 ($(SiO_2)_6{}^+$) est aussi important que celui de masse 344, alors qu'il est généralement plus petit.

Nous observons à gauche des pics correspondant aux agrégats $Si_nO_m{}^+$ de masse M, d'autres pics aux masses M-2. Ces pics sont caractéristiques de la formation d'agrégats mixtes $Si_nO_{m-1}N^+$. Cependant, comme dans le cas des expériences $N_2 \rightarrow SiO_2$, nous remarquons que

ces pics ne sont pas présents à gauche de la distribution correspondant aux agrégats $(SiO_2)_n{}^+$. Autrement dit, les agrégats du type $Si_nO_{2n-1}N^+$ ne sont pas produits. De façon plus générale, nous constatons que les agrégats mixtes $Si_nO_{m-1}N^+$ sont produits de façon moins efficace quand les faisceaux utilisés sont constitués de molécules N_2O plutôt que de molécules N_2. En effet, relativement à l'amplitude des pics de masse M, celle des pics de masse M-2 est beaucoup plus faible dans le cas des faisceaux de molécules N_2O.

6.4 Conclusion

La caractérisation des agrégats formés lors des différentes situations expérimentales présentées dans ce chapitre n'a pu être complètement réalisée en raison de l'indétermination entre la masse de deux atomes d'azote ^{14}N et celle d'un atome de silicium ^{28}Si. Cependant, les spectres de dissociation nous ont permis de mettre en évidence la formation d'agrégats complexes composés d'atomes de silicium d'oxygène et d'azote.

Nous avons pu mettre en évidence la production d'agrégats $Si_nN_m{}^+$ lors de la pulvérisation d'une cible de silicium par un faisceau de molécules rapides N_2. D'autre part, des agrégats du type $Si_nN_mO_p{}^+$ et $Si_nO_m{}^+$ sont également produits lorsque la cible de silicium est placée dans un environnement de molécules O_2 ou pulvérisée par un faisceau de molécules N_2O. Pour ces deux situations expérimentales, il apparaît que les variétés d'agrégats observés sont très semblables. La pulvérisation d'une cible de silice par des faisceaux de molécules N_2 ou N_2O conduit à la production d'agrégats mixtes $Si_nN_mO_p{}^+$ et $Si_nO_m{}^+$. Les agrégats produits sont de même nature pour les deux faisceaux moléculaires. Il apparaît cependant que les agrégats $Si_nN_mO_p{}^+$ formés ne contiennent qu'un seul atome d'azote. Ils sont du type $Si_nO_{m-1}N^+$ de valeurs m et n égales à celles des agrégats $Si_nO_m{}^+$ également produits. Notons que les agrégats $Si_nN_m{}^+$ ne sont pas observés pour ces situations expérimentales. D'autre part, les agrégats produits à partir de la pulvérisation d'une cible de silicium sont plus variés que ceux formés à partir d'une cible de silice. En effet, les agrégats mixtes composés d'atomes d'azote, d'oxygène et de silicium peuvent contenir plusieurs atomes d'azote lorsqu'ils sont produits à partir d'une cible de silicium. Ceux produits à partir d'une cible de silice n'en contiennent qu'un. Nous n'observons dans ce cas que des agrégats du type $Si_nO_{m-1}N^+$. Par ailleurs, les spectres de dissociation ont permis de mettre en évidence des structures identiques pour des agrégats de mêmes masses produits lors de situations expérimentales différentes.

L'ensemble de ces expériences apporte de nouveaux résultats quant à la formation d'agrégats mixtes notamment du point de vue de la réactivité. Pour aller au delà, il serait très intéressant de poursuivre cette étude en utilisant des faisceaux d'azote isotopique ^{15}N. Ceci permettrait de caractériser complètement les agrégats mixtes produits dans ces situations expérimentales.

Conclusion

L'étude des taux de production relatifs des agrégats de silicium Si_n^+ produits lors de la pulvérisation d'une cible de silicium par un faisceau d'atomes d'argon a permis de mettre en évidence une décroissance du taux de production lorsque la taille n ($1<n<12$) de l'agrégat augmente, et cela suivant deux lois de puissance en $n^{-\delta}$. Une dépendance en loi de puissance de la distribution en taille des agrégats $(SiO_2)_n^+$ produits à partir de la pulvérisation d'une cible de silice est également observée. Cette dépendance en loi de puissance fait apparaître un comportement universel qui pourrait être relié à un changement d'état du premier ordre pour un système de taille finie. Ainsi dans ce cadre, la pulvérisation peut être considérée comme la sublimation du petit volume de cible chauffé par l'impact du projectile incident.

Il s'est avéré que la présence d'éléments chimiques (en environnement gazeux ou apportés par le faisceau) susceptibles de réagir avec les cibles de silicium et de silice tend à défavoriser la production des agrégats Si_n^+ et $(SiO_2)_n^+$ de grande taille. En particulier, la présence d'oxygène à la surface de la cible, ou à l'intérieur de celle-ci, influe fortement sur la dépendance du taux de production avec la taille de l'agrégat. Ainsi, le taux de production des agrégats Si_n^+ produits à partir de cibles de silice (contenant de l'oxygène) décroît plus rapidement avec la taille n de l'agrégat que lorsque ces agrégats sont produits à partir d'une cible de silicium. Cette décroissance est d'autant plus accentuée que les cibles de silicium et de silice sont placées dans des environnements de molécules d'eau et d'oxygène. La valeur de l'exposant δ obtenue dans le cas d'un environnement de molécules O_2 est en effet plus importante que celle obtenue pour un environnement d'eau. La production d'agrégats $(SiO_2)_n^+$ de grandes tailles à partir de la pulvérisation d'une cible de silice est également défavorisée lorsque la cible est placée en environnement de molécules O_2 et H_2O. Un effet inverse à celui obtenu pour la production d'agrégats Si_n^+ est cependant observé. En effet, la valeur de l'exposant δ dans le cas d'un environnement de molécules O_2 est inférieure à celle obtenue dans le cas d'un environnement d'eau.

Les expériences réalisées avec des faisceaux de molécules N_2 et N_2O mettent en évidence une augmentation de la valeur de l'exposant δ par comparaison avec celle obtenue pour un faisceau d'atomes d'argon. Notons que les faisceaux de molécules N_2 et N_2O sont réactifs avec les cibles de silicium et de silice.

L'effet de la température de la cible sur le taux de production des agrégats Si_n^+ et

$(SiO_2)_n^+$ a été étudié dans les cas de la pulvérisation des cibles de silicium et de silice par un faisceau d'atomes d'argon. D'une manière générale, l'effet est faible compte tenu du fort écart de température considéré (100K et 300K). En ce qui concerne la production d'agrégats Si_n^+ à partir d'une cible de silicium, nous avons observé que la valeur de l'exposant δ est plus faible pour une température de 100K qu'à température ambiante. Par contre, l'inverse est observé lorsque les agrégats Si_n^+ et $(SiO_2)_n^+$ sont produits à partir de la cible de silice. Notons que l'effet observé est plus faible dans le cas de la cible de silice que dans le cas de la cible de silicium.

La formation d'agrégats $Si_nH_p^+$ a été étudiée pour des situations expérimentales variées. Nous avons ainsi constaté que des agrégats de ce type peuvent être produits à partir de la pulvérisation par un faisceau d'atomes d'argon d'une cible de silicium placée en environnement de molécules H_2O. Ils sont également produits lors de la pulvérisation d'une cible de silice placée en environnement de molécules H_2 ou H_2O. L'oxygène présent sous forme moléculaire H_2O ou dans la cible de silice semble favoriser la formation des agrégats mixtes $Si_nH_p^+$. Ces agrégats ne sont en effet pas observés dans les situations expérimentales pour lesquelles la cible de silicium est placée en environnement de molécules H_2.

Les taux de production relatifs des agrégats $Si_nH_p^+$ (p= 1, 2 et 3), produits à partir d'une cible de silicium, présentent une décroissance en loi de puissance $n^{-\delta}$. La production d'agrégats Si_nH^+ est favorisée comparée à celles des espèces $Si_nH_2^+$ et $Si_nH_3^+$. Enfin, l'étude des rapports des taux de production des agrégats $^{28}Si_nH^+$ et $^{28}Si_n^+$ ainsi que ceux des agrégats $^{28}Si_nOH_p^+$ et $^{28}Si_n^+$ semble indiquer que les ions et dimères produits sont principalement constitués d'atomes de la première couche de surface. Les agrégats de tailles plus importantes seraient formés d'atomes de couches plus profondes.

Pour les agrégats mixtes contenant de l'oxygène, nous avons mis en évidence que la nature chimique des corps mis en jeu ainsi que la manière dont les éléments sont apportés dans l'environnement de la cible influaient sur le type d'agrégats formés. En effet, nous avons pu remarquer que les familles d'agrégats mixtes du type $Si_nO_m^+$ et $Si_nO_mH_p^+$ pouvaient être très différentes suivant la situation expérimentale à partir de laquelle ces espèces ont été produites. Ainsi, les agrégats $Si_nO_m^+$ produits lors de la pulvérisation d'une cible de silicium placée dans un environnement de molécules O_2 sont différents de ceux obtenus à partir d'une cible de silice. Cependant, pour une cible de composition donnée, nous constatons que la nature de l'environnement gazeux, contenant l'élément oxygène, n'influe que faiblement sur les taux de production relatifs des agrégats $Si_nO_m^+$.

En présence d'eau, la pulvérisation d'une cible de silicium conduit à la formation d'agré-

gats mixtes variés formés d'atomes de silicium, d'oxygène et d'hydrogène ($Si_nO_mH_p^+$). Les familles obtenues sont très différentes de celles observées lors de la pulvérisation d'une cible de silice placée dans le même environnement. Notons par ailleurs que ces agrégats contiennent principalement un nombre impair d'atomes d'hydrogène. En particulier, les agrégats $Si_nO_mH_p^+$ formés à partir de la cible de silice dans un environnement d'eau peuvent contenir jusqu'à 5 atomes d'hydrogène. Ceci n'est pas observé lorsque les agrégats sont produits à partir d'une cible de silicium.

Des agrégats de même masse ont été observés dans différentes situations expérimentales. L'étude de leurs spectres de dissociation montre que dans certains cas, ces agrégats ont la même structure alors que pour d'autres conditions expérimentales, la structure varie.

Nous avons montré que des agrégats mixtes $Si_nN_m^+$, $Si_nN_mO_p^+$ et $Si_nO_m^+$ sont produits lors de la pulvérisation de cibles de silicium par des faisceaux de molécules N_2O et N_2. Dans ce dernier cas, l'oxygène est apporté dans l'environnement de la cible sous forme de molécules O_2. Les agrégats produits à partir de l'une ou l'autre de ces situations expérimentales sont assez semblables.

Les agrégats $Si_nN_mO_p^+$ et $Si_nO_m^+$ sont également produits lors de la pulvérisation d'une cible de silice par des faisceaux de molécules N_2 ou N_2O. Les agrégats produits sont, là encore, semblables pour ces deux situations. Les agrégats $Si_nN_mO_p^+$ peuvent contenir deux ou trois atomes d'azote lorsqu'ils sont produits à partir d'une cible de silicium. Ceux produits à partir d'une cible de silice n'en contiennent qu'un. Par ailleurs, les agrégats $Si_nN_m^+$ ne sont pas formés dans ce dernier cas.

Les spectres de dissociation réalisés sur certains composés montrent la présence de structures identiques pour les agrégats de même formule brute, mais produits dans différentes situations expérimentales.

Bien que la situation expérimentale considérée soit une situation "modèle" mettant en jeu un petit nombre d'éléments chimiques, nous avons montré qu'une très grande diversité d'espèces pouvaient être formées lors de la pulvérisation d'un solide. Cependant, d'une manière générale, la nature chimique sous laquelle les éléments sont apportés sur la cible a une forte influence sur la production des différentes espèces pulvérisées. La possibilité d'adsorption sur la cible intervient fortement. La formation d'agrégats mixtes de silicium et d'hydrogène en présence d'eau en est un exemple. Cependant, les différents éléments de la molécule adsorbée participent à la formation d'agrégats mixtes dans des proportions très diverses. La possibilité de réactivité avec le silicium et la stabilité relative des différentes espèces formées interviennent aussi sur les taux de production. Dans plusieurs des situations expérimentales étudiées, une forte réactivité est observée ; Ceci se traduit par la formation d'une grande diversité d'agrégats mixtes. Dans ces

agrégats, l'origine de l'oxygène, notamment, pourrait être déterminée par de nouvelles expériences mettant en jeu des éléments isotopiques.

Bibliographie

[1] A. Benninghoven, F. G. Rüdenauer, H. W. Werner, P. J. Elving (Ed.), Secondary Ion Mass Spectrometry, Chemical analysis, Vol 86, (1987).

[2] H.E. Rosendaal, R. Behrisch (Ed.), Sputtering by particle bombardment I, Springer, Berlin, 1981.

[3] F.M. Devienne, J. C. Roustan, Organic Mass Spectrometry, 17, (1982), 173.

[4] F.M. Devienne, M. Teisseire, Astron. Astrophys., 147, (1985), 54.

[5] F.M. Devienne, C. Barnabé, M. Couderc, G. Ourisson, C. R. Acad. Sci. Paris, t. 1, Série II c, (1998), 425.

[6] F. Rocard, Thèse de l'université de Paris Sud centre d'Orsay, 1986.

[7] K. Wittmaack, Phys. Lett, 69A, (1979), 322.

[8] A. Wucher, M. Wahl, Nucl.Instr. and Meth. in Phys. Res B., 115, (1996), 581.

[9] I. Katakuse et al, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc., 67, (1985), 229.

[10] T.M. Barlak, J.E. Campana, J.R. Wyatt, B.I. Dunlap, R.J. Colton, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 46, (1983), 523.

[11] H. Yamamoto, Appl. Phys. Lett, 72, (1998), 2406.

[12] I. S. Iyer, R. Mehta, D. Kanjilal, A. Roy, Radiation Effects and Defects in Solids., 138, (1996), 145.

[13] R. Heinrich, A. Wucher, Nucl.Instr. and Meth. in Phys. Res B., 140, (1998), 27.

[14] Th.J. Colla, HM. Urbassek, Nucl.Instr. and Meth. in Phys. Res B., 164-165, (2000), 687.

[15] Th.J. Colla et al, Nucl.Instr. and Meth. in Phys. Res B., 143, (1998), 284.

[16] C. Staudt, R. Heinrich, A. Wucher, Nucl.Instr. and Meth. in Phys. Res B., 164-165, (2000), 677.

[17] A. Shvatsburg, M. F. Jarrold, Phys. Rev. A, 60, (1999), 1235.

[18] B.I. Dunlap, J.E. Campana, B.N. Green, R.H. Bateman, J. Vac. Sci. Technol., A1, (1983), 432.

[19] M. Urbassek, Nucl.Instr. and Meth. in Phys. Res B., 31, (1988), 541.

[20] M.E Fisher, Rep. Prog. Phys., 30, (1967), 615.

[21] F. Gulminelli, P. Chomaz, Phys. Rev. Lett., 82, (1999), 1402.

[22] I. S. Bitensky, E. S. Parilis, Nucl.Instr. and Meth. in Phys. Res B., 21, (1987), 26.

[23] A. Wucher, Nucl.Instr. and Meth. in Phys. Res B., 83, (1993), 79.

[24] W. Gerhard, Z. Phys. B., 22, (1975), 31.

[25] G. P. Können, A. Tip and A.E. de Vries, Rad. Eff., 21, (1974), 269.

[26] C.E Richter and M. Trapp, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 38, (1981), 33.

[27] A. Benninghoven, W. Sichtermann, S. Storp, Thin Solid Films.,28, (1975), 59.

[28] T. Ohwaki, Y. Taga, Japan. J. Appl. Phys.,23, (1984), 1466.

[29] T. Ohwaki, Y. Taga, Nucl.Instr. and Meth. in Phys. Res B., 33, (1988), 523.

[30] V. Barone, Surface Sci., 189/190, (1987), 106.

[31] N. Ray, P. Rajasekar, P. Chakraborty, S.D. Dey, Appl. Surf. Sci., 68, (1993), 215.

[32] R. Konecný, DJ. Doren, J. Chem. Phys., 106, (1997), 2426.

[33] C. Peilin, Chinese Phys., 7, (1987), 841.

[34] M. Nishijima et al, J. Chem. Phys., 84, (1986), 6458.

[35] F. Schaefer et al, J. Vac. Sci. Technol., B2, (1984), 359.

[36] D.J Surman, J.A van den Berg, Surf. Interface Anal., 4, (1982), 160.

[37] WR. Creasy and SW. McElvany, Surf. Sci., 201, (1988), 59.

[38] Robert S. Freund et al, Phys. Rev. A., 41, (1990), 3575.

[39] H. C. Straub et al, Phys. Rev. A.,54, (1996), 2146.

[40] E Krishnakumar and K Srivastava, J. Phys. B., 23, (1990), 1893.

[41] I. Iga, MVVS. Rao, SK. Srivastava, J. Geophys. Res., 101, (1996), 9261.

[42] R. Wetzel et al, Phys. Rev. A., 35, (1987), 559.

[43] Y. Kaneko et al, J. Phys. B., 14, (1981), 881.

[44] H. Kheyrandish, D G. Armour, Vacuum., 34, (1984), 269.

[45] A. Cornu, Précis de spectrométrie de masse, (1981).

[46] H. Wollnik, Optics of charged particles, Academic Press. ING, (1987).

[47] N. Goldberg, M. Iraqi, W. Koch, H. Schwarz, Chem. Phys. Lett., 225, (1994), 404.

[48] N. Goldberg, M. Iraqi, H. Schwarz, J. Chem. Phys., 101, (1994), 2871.

[49] L. A. Bloomfield, R.R. Freeman, and W. L. Brown, Phys. Rev. Lett., 54, (1985), 2246.

[50] MF. Jarrold and J.E Bower, J. Phys. Chem., 92, (1988), 5702.

[51] MF. Jarrold and J.E Bower, J. Phys. Chem., 92, (1988), 5702.

[52] K. Raghavachari and C. M. Rohlfing, Chem. Phys. Letters., 143, (1988), 428.

[53] B. Liu et al, J. Chem. Phys., 109, (1998), 9401.

[54] AA. Shartsburg, B. Liu, MF. Jarrold, K. Ming Ho, J. Chem. Phys., 112, (2000), 4517.

[55] C. Staudt, R. Heinrich, P. Mazarov, A. Wucher, V.I. Tugushev, N.Kh. Dzhemilev, Nucl.Instr. and Meth. in Phys. Res B., 164-165, (2000), 715.

[56] C. Ray, Thèse de physique de l'Université Claude Bernard, (1999).

[57] T. Barlak, J. Phys. Chem., 87, (1983), 3441.

[58] A. Brunelle, S. Della Negra, J. Depaw, D. Jacquet, Y. Le-Beyec, M. Pautrat, C. Schoppmann, Nucl.Instr. and Meth. in Phys. Res B., 125, (1997), 207.

[59] W. Szymczak and K. Wittmaack, Nucl.Instr. and Meth. in Phys. Res B., 88, (1994), 149.

[60] F. Meyer and J. J. Vrakking, Surf. Sci., 38, (1973), 275

[61] K. Fujiwara, J. Chem. Phys., 75, (1981), 5172

NOM : GUILLERMIER
(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)
Prénoms : Christelle

DATE de SOUTENANCE
le 7 Septembre 2000

TITRE : Production d'agrégats mixtes par pulvérisation de cibles de silicium et de silice placées dans différents environnements gazeux –

NATURE :

Numéro d'ordre : 174 2000

DIPLOME DE DOCT.	DOCTEUR-INGENIEUR	DOCTORAT D'ETAT	DOCTORAT DE 3e CYCLE
☒	☐	☐	☐

Spécialité : Physique

Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 / et bis

CLASSE :

Le bombardement par des faisceaux d'atomes ou de molécules neutres (Ar, N_2 et N_2O) de cibles solides (silicium et silice) placées dans différents environnements gazeux (H_2, O_2, H_2O, N_2O, N_2) conduit à l'éjection d'atomes et d'agrégats pouvant être constitués d'atomes de la cible, du projectile incident et/ou de l'environnement gazeux. L'étude de diverses familles d'agrégats nous a permis de mettre en évidence l'influence, sur la production des différentes espèces pulvérisées, de la nature chimique des éléments mis en jeu et de la manière dont ceux ci sont apportés.

La distribution en taille des agrégats Si_n^+ et $(SiO_2)_n^+$, $(1<n<10)$ produits à partir de cibles de silicium et de silice respectivement, présente une décroissance en loi de puissance. Ce comportement pourrait être relié à un changement d'état dans un système de taille finie. Par ailleurs, les taux de production de ces agrégats formés d'entités élémentaires de la cible dépendent fortement de la possibilité qu'ont les atomes du projectile ou du gaz environnant de réagir avec la cible solide.

Les agrégats $Si_nH_p^+$ sont produits lors de la pulvérisation de cibles de silice et de silicium en environnement de molécules d'eau. Ils ne sont néanmoins pas observés lorsque l'hydrogène est amené sous la forme moléculaire H_2 dans l'environnement d'une cible de silicium.

Les agrégats $Si_nO_m^+$ et $Si_nO_mH_p^+$ sont observés avec des taux de production différents suivant qu'ils soient produits par pulvérisation d'une cible de silicium ou de silice dans des environnements gazeux variés. En particulier, des agrégats $Si_nO_m^+$ contenant un nombre important d'atomes d'oxygène sont observés lorsque la cible de silicium est placée dans un environnement de molécules O_2.

L'interaction de faisceaux de molécules N_2 et N_2O avec une cible de silicium conduit à la formation d'agrégats mixtes $Si_nN_m^+$ et $Si_nN_mO_p^+$ (très peu observés dans le cas d'une cible de silice) pouvant contenir plusieurs atomes d'azote.

Mots clés : agrégats mixtes, pulvérisation, spectrométrie de masse tandem, FAB, réactivité, silicium, silice, fragmentation.

Laboratoire(s) de recherches : Institut de Physique Nucléaire de Lyon
Laboratoire de Physique Moléculaire des Hautes Energies

Directeur de recherches : Bernadette Farizon

Président du jury : Guy Ourisson

Composition du Jury : M. Carré Michel, M. Chevarier Alain, M. Farizon Michel, M. Simon Daniel (rapporteur), Mme Talbi Dahbia, M. Van Dorsslaer Alain (rapporteur)