



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

présentée par

Paul Ecker

en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Metz

Spécialité: *Chimie - Physique*

**ETUDE DE LA REPERCUSSION DES PROPRIETES
MOLECULAIRES ET DES CARACTERISTIQUES DE LA
PULVERISATION SUR LA DETECTION DES IONS MCS^+
ET MCS_2^+ EN SPECTROMETRIE DE MASSE D'IONS
SECONDAIRES**

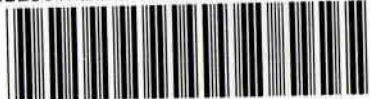
soutenue le 3 décembre 1998

Membres du Jury

Président	M. Jean-François Muller
Rapporteurs	M. Patrick Bertrand M. Manuel Ruíz-López M. Stanislas Scherrer

Examinateur: M. Y. ... on

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 255134 0

THESE

présentée par
Paul Ecker

en vue de l'obtention du grade de
Docteur de l'Université de Metz

Spécialité: *Chimie - Physique*

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE SCIENCES ET TECHNIQUES - METZ -	
N° Inv.	19980975
Cote	SM3 98/47
Loc.	Magasin
Cat	

**ETUDE DE LA RÉPERCUSSION DES PROPRIÉTÉS
MOLÉCULAIRES ET DES CARACTÉRISTIQUES DE LA
PULVÉRISATION SUR LA DÉTECTION DES IONS MCS^+
ET MCS_2^+ EN SPECTROMÉTRIE DE MASSE D'IONS
SECONDAIRES**

soutenue le 3 décembre 1998

Membres du Jury

Président	M. Jean-François Muller
Rapporteurs	M. Patrick Bertrand M. Manuel Ruíz-López M. Stanislas Scherrer
Examineurs	M. Henri-Noël Migeon M. Etienne Deloule M. Werner Bieck

Avant-propos

Arrivé au terme de ce travail, je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé au cours de sa réalisation.

Je pense tout d'abord à Messieurs H.-N. Migeon et J.-F. Muller qui ont accepté d'assurer la direction conjointe de ma thèse. Ils dirigent mes deux laboratoires d'accueil, c'est-à-dire le Laboratoire d'Analyse des Matériaux (LAM) faisant partie du Centre de Recherche Public - Centre Universitaire de Luxembourg et le Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser (LSMCL) de l'Université de Metz.

Mes remerciements s'adressent également à Messieurs S. Scherrer, professeur à l'Ecole des Mines de Nancy, P. Bertrand, professeur à l'Université Catholique de Louvain-la-Neuve ainsi que M. Ruíz-López, professeur à l'Université de Nancy I, qui ont accepté d'être rapporteurs de ce mémoire. J'exprime ma reconnaissance à ceux qui ont eu l'amabilité d'examiner ce travail, c'est-à-dire M. E. Deloule de l'Université de Nancy I et M. W. Bieck du LAM.

Je suis très reconnaissant envers mes collègues du LAM avec lesquels j'ai eu de nombreuses discussions passionnantes et enrichissantes. Dans ce contexte, mes remerciements s'adressent tout particulièrement à Werner Bieck, qui m'a initié à la technique SIMS et m'a fait profiter de ses compétences avec beaucoup de disponibilité et de patience.

Je voudrais également remercier MM. Barbier (Céramétal) et Dubru (Glaverbel) pour avoir mis à ma disposition des échantillons.

Ce travail a bénéficié du support financier du Ministère de l'Education Nationale et de la Formation Professionnelle du Luxembourg par l'intermédiaire d'une bourse de formation-recherche.

Résumé

La Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) est une technique d'analyse de surfaces et interfaces dont la qualité principale est la sensibilité. Son point faible réside dans la difficulté de la quantification. Sous bombardement primaire de Cs^+ , ce problème est très réduit par la détection des ions moléculaires MCs^+ et MCs_2^+ . Ce travail est consacré à l'étude de ces ions, tant par leurs propriétés moléculaires que par leur mécanisme de formation.

La stabilité de ces ions moléculaires est étudiée par des considérations qualitatives appuyées par des modélisations numériques de quelques molécules types. Il est montré que les stabilités relatives des molécules d'une série MCs_x^+ ($x = 0$ à 2) peuvent être estimées par l'application de considérations fondamentales de chimie.

Ce travail montre l'importance du mécanisme de formation moléculaire pour l'information analytique portée par les ions. Ces points sont mis en évidence par une étude détaillée de rapports isotopiques déterminés par des ions M^+ , MCs^+ et MCs_2^+ . Ces mesures permettent une évaluation de l'ampleur des répercussions du bombardement primaire sur la composition locale de l'échantillon.

Finalement, l'évolution des signaux correspondant à ces ions lors du passage par certaines interfaces est utilisée pour attribuer un mécanisme de formation.

Mots clés: Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS), isotope, pulvérisation, interface, ions MCs_x^+ , modélisation moléculaire

Abstract

Study of the repercussion of the molecular properties and sputtering characteristics on the detection of MCs^+ and MCs_2^+ ions in Secondary Ion Mass Spectrometry

Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) is a surface and interface analysis technique, the main quality of which is its sensitivity. Its principal weakness lies in the difficulty of quantification. Under Cs^+ primary bombardment, this problem is strongly reduced by the monitoring of MCs^+ and MCs_2^+ molecular ions. The aim of this work is the study of these ions through their molecular properties as well as through their formation mechanism.

The stability of these molecular ions is studied by qualitative considerations supported by numerical modelling of some representative molecules. It is shown that the relative stabilities of the molecules of a series MCs_x^+ ($x = 0$ to 2) can be estimated by the application of basic chemical concepts.

This work shows the importance of the formation mechanism to the analytical information carried by these ions. This is pointed out through the detailed study of isotopic ratios determined by M^+ , MCs^+ and MCs_2^+ ions. These measurements enable us to evaluate the amount of ionic bombardment induced local composition changes on the sample.

Finally, the evolution at certain interfaces of the signals corresponding to these ions is used to attribute formation mechanisms to them.

Keywords: Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS), isotope, sputtering, interface, MCs_x^+ ions, molecular modelling

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I: Méthodes et outils	5
1. La technique SIMS	5
2. L'instrument IMS LAM	7
2. 1. L'optique primaire	9
2. 1. 1. Les sources	9
2. 1. 2. La colonne primaire	11
2. 2. L'optique secondaire	13
2. 2. 1. Le spectromètre de masse à double focalisation	14
2. 3. La détection	19
3. Les méthodes numériques en Chimie Informatique	21
3. 1. Introduction	21
3. 2. Le modèle Hartree-Fock autoconsistant	22
3. 3. Les méthodes Post-Hartree-Fock	32
3. 3. 1. Perturbation de Møller-Plesset	32
3. 3. 2. Interaction configurationnelle	33
3. 3. 3. SCF multiconfigurationnel	34
3. 4. La symétrie moléculaire et ses conséquences	35
3. 5. L'optimisation de la géométrie moléculaire	37
4. Conclusion	38

Chapitre II: Pulvérisation et processus associés 42

1. Description phénoménologique	42
2. Bases théoriques	44
2. 1. Effets du bombardement sur l'échantillon	44
2. 1. 1. Définitions	44
2. 1. 2. Le mélange atomique de la cible	47
2. 2. La pulvérisation	52
2. 2. 1. Définitions	52
3. 1. L'émission d'atomes neutres	54
3. 1. 1. Techniques d'analyse	54
3. 1. 2. Distribution énergétique	56
3. 1. 3. Distribution angulaire	57
3. 1. 4. Effet isotopique	57
3. 1. La formation des ions atomiques secondaires	61
3. 2. 1. Modèle de la rupture de liaison	61
3. 2. 2. Modèle basé sur l'effet tunnel	63
3. 2. 3. Ionisation d'espèces excitées	66
3. 2. 4. Modèle de l'équilibre thermique local	66
3. 2. 5. Dissociation de molécules excitées	67
3. 2. 6. Distribution énergétique des ions	69
3. 2. 6. Distribution angulaire des ions	69
3. 3. La formation des ions moléculaires secondaires	69
3. 3. 1. Le modèle de la recombinaison atomique	69
3. 3. 2. Le modèle de l'émission directe	72
3. 3. 3. Formation des ions MCs_2^+	73
3. L'utilité analytique des ions MCs^+ et MCs_2^+	75

Chapitre III: Propriétés moléculaires et formation des ions MCs^+ et MCs_2^+ 81

1. Stabilité ionique et moléculaire	81
1. 1. Tendances générales	81
1. 2. Comparaison entre calculs ab initio et un modèle simple basé sur la polarisabilité	94

1. 3. Conclusions	109
2. Les rapports isotopiques	110
2. 1. Introduction	110
2. 2. Rapport isotopique de l'oxygène	116
2. 3. Rapport isotopique du bore	120
2. 3. 1. Le rapport $^{11}\text{B}^+ / ^{10}\text{B}^+$	123
2. 3. 2. Le rapport $^{11}\text{BCs}^+ / ^{10}\text{BCs}^+$	128
2. 3. 3. Le rapport $^{11}\text{BCs}_2^+ / ^{10}\text{BCs}_2^+$	131
2. 4. Conclusions	135
3. Décalage relatif des signaux M^+ , MCs^+ et MCs_2^+	136
3. 1. Introduction	136
3. 1. L'équilibre de pulvérisation	138
3. 2. Passage par une interface	139
Conclusions et perspectives	153

INTRODUCTION

Le phénomène physique qui est à la base de la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS, *Secondary Ion Mass Spectrometry*) est l'émission de particules, d'ions en particulier, par un échantillon soumis à un bombardement ionique. Quoique ce phénomène eût déjà été observé en 1910 par Sir J. J. Thompson [1], le premier spectromètre de masse d'ions secondaires ne fut construit qu'en 1949 [2]. La spectrométrie de masse d'ions secondaires n'a connu de développements majeurs qu'à partir des années 1960 [3]. Il s'agit donc d'une technique plutôt récente qui s'est rapidement imposée comme une technique de référence [4] dans l'analyse de couches minces, surfaces et interfaces. Garten et Werner [5] ont comparé la technique SIMS par rapport à d'autres qui trouvent des applications semblables. Cette évolution a été rendue possible par des développements techniques [6] qui ont permis d'améliorer les performances des instruments SIMS. En parallèle, la compréhension des processus physiques pertinents [7] a avancé à grands pas, ce qui permet une interprétation plus sûre des résultats.

Les qualités principales des spectromètres de masse d'ions secondaires modernes résident dans leur excellente sensibilité et une résolution en profondeur élevée. Cette combinaison de caractéristiques est très prisée notamment dans l'industrie des semi-conducteurs [4,8]. Le bon fonctionnement des semi-conducteurs requiert en effet des degrés de pureté très élevés ainsi que des structures nettement définies. Leur contrôle nécessite par conséquent une technique présentant les caractéristiques mentionnées ci-dessus.

La technique SIMS est particulièrement répandue dans le domaine des semi-conducteurs, mais de nombreux autres types de matériaux se prêtent également à des analyses SIMS.

La technique SIMS souffre cependant d'un défaut important: les mesures ne sont que difficilement quantifiables [9]. L'intensité des signaux mesu-

rés est en règle générale très dépendante de l'environnement chimique. Cet effet est connu sous le nom d'effet de matrice.

Selon le problème analytique posé, diverses procédures de quantification [9] permettant de tenir compte de cet effet sont disponibles.

Il est généralement observé que les particules émises par l'échantillon sous forme neutre sont beaucoup moins soumises à l'effet de matrice. Ainsi, la détection d'atomes secondaires neutres constitue un moyen de contourner les problèmes liés à l'effet de matrice. Or, comme la séparation en masse et la détection sont plus faciles pour des espèces chargées, il est préférable de recourir à une ionisation indépendante du processus de pulvérisation. Cette technique est connue sous le nom de spectrométrie de masse de neutres secondaires (SNMS, *Secondary Neutral Mass Spectrometry*) [10]. Il faut remarquer qu'elle nécessite un dispositif pour provoquer la post-ionisation, donc une instrumentation quelque peu plus lourde. Les moyens les plus courants de post-ionisation [6,11] sont un faisceau d'électrons, un plasma ou encore un faisceau laser.

Il existe une autre possibilité pour réduire considérablement l'effet de matrice sans recourir à un dispositif additionnel de post-ionisation. Il s'agit de l'utilisation d'ions primaires Cs^+ et de la détection des ions moléculaires MCs^+ [12,13], M désignant l'élément d'intérêt. La réduction de l'effet de matrice est généralement expliquée par l'origine de ces ions: il s'agirait de la combinaison entre un atome M et un ion Cs^+ émis de façon indépendante. Dans ce sens, ce serait une manière indirecte d'analyser les atomes émis sous forme neutre. Ce mode d'analyse a pris une importance indéniable en SIMS. Depuis peu, certains auteurs favorisent pour les éléments électronégatifs le suivi des ions MCs_2^+ [14] plutôt que MCs^+ .

Or ces ions ne sont pas équivalents du point de vue analytique. C'est pourquoi nous nous sommes proposé d'en étudier les mécanismes de formation en vue d'une meilleure appréciation de l'information analytique portée par ces types d'ions. Pour cela, nous avons étudié de manière séparée l'influence des processus physiques et chimiques déterminant le rendement utile de ces ions moléculaires. Les premiers ont été mis en évidence par l'examen de rapports isotopiques déterminés au moyen des ions M^+ , MCs^+ et MCs_2^+ . Les seconds ont été étudiés par l'évolution des signaux correspondant à ces ions dans une situation hors d'équilibre de pulvérisation.

Un paramètre essentiel déterminant le rendement utile est la stabilité de l'ion analysé. Elle a été mise en relation avec la structure électronique de

cet ion moyennant des considérations qualitatives. Ces dernières ont été confirmées par des calculs *ab initio* sur certaines molécules types. Ces calculs ont également servi à améliorer un modèle très simple développé pour expliquer la formation de la liaison entre un ion et un atome neutre.

Ce manuscrit débutera avec une présentation de la technique SIMS et de l'instrument qui a servi à la présente étude avant d'aborder les fondements des calculs *ab initio*.

Dans un second chapitre seront exposées les bases théoriques de la pulvérisation qui nous permettront d'exploiter les données expérimentales.

La partie expérimentale concernera dans un premier temps la stabilité moléculaire. Ensuite, la formation des ions moléculaires MCs^+ et MCs_2^+ sera étudiée par l'intermédiaire de rapports isotopiques et de profils en profondeur passant par des interfaces séparant des milieux très différents. Ces mesures nous permettront de dégager les différences analytiques de ces types d'ions.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. J. Thompson *Phil. Mag.* **20**, 752 (1910)
- [2] R. F. K. Herzog, F. P. Vieböck *Phys. Rev.* **76**, 855L (1949)
- [3] R. E. Hönig dans *Proceedings SIMS V* éd. par A. Benninghoven, R. J. Colton, D. S. Simons, H. W. Werner, Springer-Verlag (1986)
- [4] A. Ishitani, A. Karen, S. Tomita, K. Okuno dans *Proceedings SIMS X* éd. par A. Benninghoven, B. Hagenhoff, H. W. Werner, John Wiley & Sons, p. 99 (1997)
- [5] R. P. H. Garten, H. W. Werner *Anal. Chim. Acta* **297**, 3 (1994)
- [6] A. Benninghoven, F. G. Rüdener, H. W. Werner dans *Secondary Ion Mass Spectrometry (Monographs on Analytical Chemistry and its Applications, vol. 86)*, John Wiley & Sons (1987)
- [7] R. Behrisch, K. Wittmaack (éds.) dans *Sputtering by Particle Bombardment III (Topics in Applied Physics, vol. 64)*, Springer-Verlag (1991)
- [8] L. Frey, P. Pichler, I. Kasko, I. Thies, S. Lipp, N. Streckfuss, L. Gong *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **85**, 356 (1994)
- [9] G. Stinger *Anal. Chim. Acta* **297**, 231 (1994)
- [10] A. Wucher *Fresenius J. Anal. Chem.* **346**, 3 (1993)
- [11] R. Jede, O. Ganschow, U. Kaiser dans *Practical Surface Analysis (2nd ed.) Vol. 2*, John Wiley & Sons (1992)
- [12] H. A. Storms, K. F. Brown, J. D. Stein *Anal. Chem.* **49(13)**, 2023 (1977)
- [13] Y. Gao *J. Appl. Phys.* **64(7)**, 3760 (1988)
- [14] Y. Gao, Y. Marie, F. Saldi, H.-N. Migeon dans *Proceedings SIMS VIII* éd. par A. Benninghoven, K. T. F. Janssen, J. Tümpner, H. W. Werner, John Wiley & Sons, p. 406 (1992)

CHAPITRE I

MÉTHODES ET OUTILS

I. 1. LA TECHNIQUE SIMS

En spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS), l'échantillon est bombardé par un faisceau d'ions, appelés ions primaires, avec une énergie d'impact de quelques keV. Sous l'effet de la perturbation causée par ce bombardement, des particules (atomes, ions, molécules, électrons, photons) sont éjectées de l'échantillon. Parmi celles-ci, les ions (atomiques ou moléculaires) sont analysés au moyen d'un spectromètre de masse. Tous les ions sont issus des premières couches atomiques de la cible [1]. Ainsi la SIMS est par nature une technique d'analyse de surfaces.

La séparation des ions secondaires selon leur rapport masse/charge fournit des informations élémentaires et dans une certaine mesure chimiques de la zone bombardée.

Selon la densité de courant du faisceau d'ions primaires, on fait la distinction entre SIMS statique [2] et dynamique:

En SIMS statique, la dose d'ions primaires est inférieure à 10^{13} ions·cm⁻². Les impacts des ions primaires sont tellement espacés que la structure de la cible autour du point d'impact n'est pratiquement pas perturbée. Dans ces conditions, des informations chimiques sont conservées parce que la fragmentation des molécules est très limitée.

En SIMS dynamique, la dose d'ions primaires est beaucoup plus élevée (de l'ordre de 10^{17} ions·cm⁻²). Dans ces conditions, la fragmentation est presque totale. Cette technique ne donne par conséquent que peu d'informations sur la chimie; ses points forts sont plutôt la sensibilité et

la dynamique [3]. Par ailleurs l'échantillon est érodé, ce qui rend possible l'analyse de l'échantillon en fonction de la profondeur par rapport à la surface originale, connue sous la dénomination de profil en profondeur.

Toutes les mesures effectuées dans le cadre de cette thèse l'ont été dans les conditions dynamiques. Dans la suite, nous allons donc nous limiter à la technique du SIMS dynamique. Quoique plusieurs types de spectromètres soient utilisables avec cette technique [4,5], nous n'allons prendre en considération que le spectromètre à secteur magnétique qui est de loin le plus répandu.

Les instruments de SIMS dynamique peuvent servir en plusieurs modes d'analyse, chacun fournissant des informations particulières.

Comme pour n'importe quel spectromètre de masse, l'application la plus évidente est l'acquisition de spectres de masse. Pour cela, l'intensité du signal est enregistrée en fonction de l'intensité du champ magnétique de l'analyseur. Cette échelle est facilement transformée en échelle de daltons puisque le rapport masse/charge est proportionnel au carré de l'intensité du champ.

Une application plus particulière du SIMS dynamique est le profil en profondeur. Pour ce genre de mesures, certaines masses sont présélectionnées et les intensités correspondantes enregistrées de façon cyclique. Comme la surface de l'échantillon est érodée sous l'effet du bombardement ionique, les ions analysés proviennent de couches de plus en plus profondes de l'échantillon. Il y a ainsi une correspondance entre le temps d'érosion et la profondeur dans l'échantillon par rapport à la surface originale. Les signaux reflètent donc l'évolution des concentrations des éléments choisis en fonction de la profondeur. Les profils en profondeur constituent l'application essentielle en SIMS dynamique. Dans ce domaine, les performances (résolution en profondeur combinée à la sensibilité) de cette technique sont inégalées [6].

Cette information monodimensionnelle peut être étendue à deux et même trois dimensions. Une discussion extensive de l'imagerie en SIMS est donnée par Rüdener [7]. Nous n'allons ici qu'en effleurer le principe:

Lorsque le faisceau primaire focalisé est balayé sur une certaine surface, il suffit de faire correspondre l'intensité mesurée à la position du faisceau pour déterminer la distribution latérale des ions sélectionnés. L'acquisition d'images par balayage d'un faisceau focalisé est appelée imagerie en mode microsonde. L'imagerie peut également être réalisée par un faisceau défocalisé; on parle alors de mode microscope. Le spec-

tromètre est alors utilisé pour transférer l'image filtrée en masse de la surface irradiée sur le détecteur.

Les deux modes d'imagerie s'accompagnent de l'érosion de l'échantillon. La répétition de cette acquisition donne donc des distributions latérales de couches de plus en plus profondes. La combinaison d'images successives permet de reconstruire de la distribution tridimensionnelle des espèces à l'origine des ions choisis.

Une utilisation à caractère plus fondamental qu'analytique est la détermination de la distribution en énergie d'ions secondaires prédéfinis. Une rampe de potentiel est alors appliquée à l'échantillon, c'est-à-dire au potentiel d'extraction des ions. En utilisant un filtre en énergie dans le spectromètre, on obtient une distribution différentielle en énergie d'émission des ions choisis.

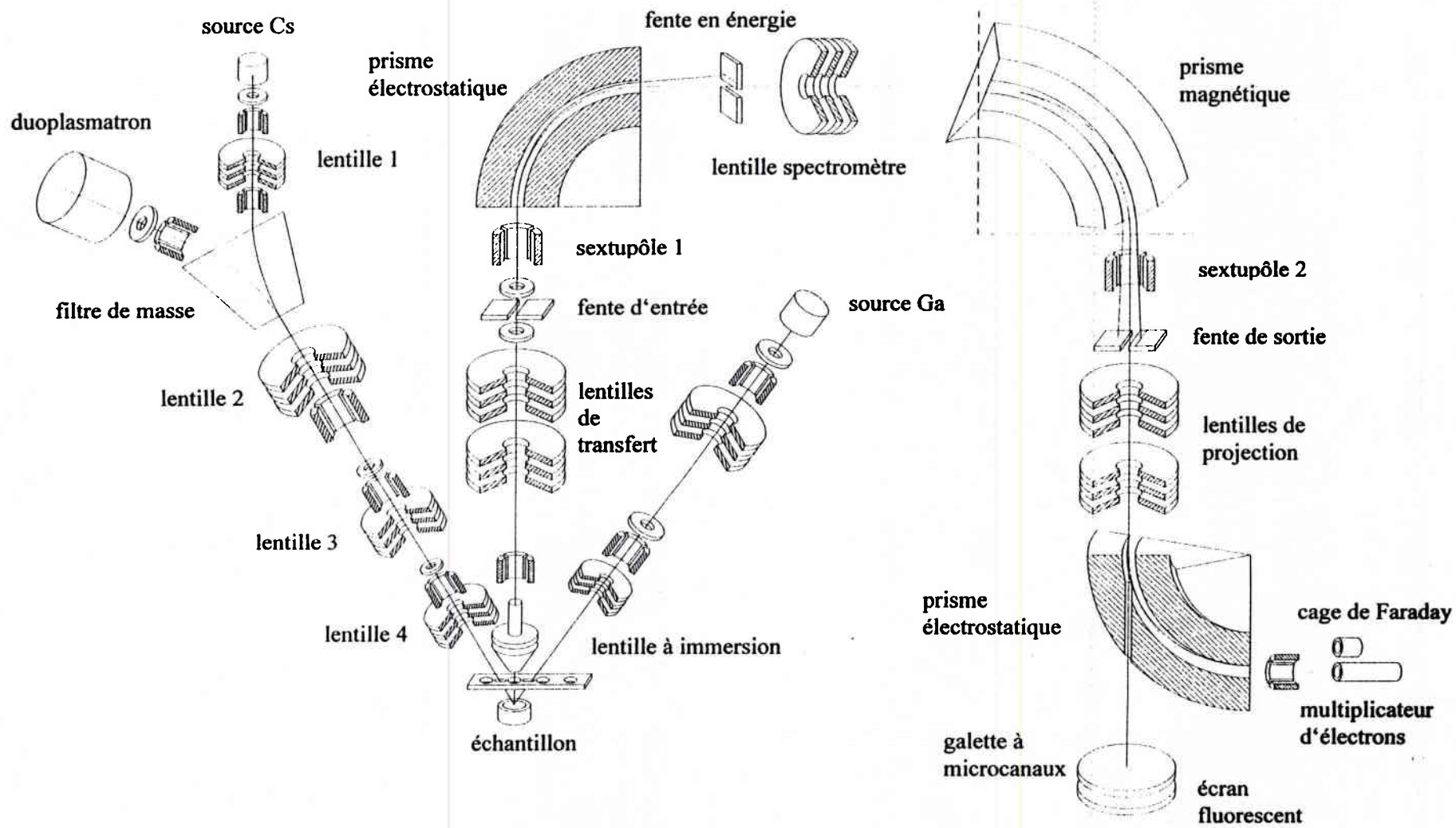
Les principaux points forts du SIMS dynamique sont sa sensibilité et sa résolution en profondeur. C'est pourquoi cette technique d'analyse est utilisée essentiellement dans les domaines où la distribution en profondeur d'éléments, même en faible concentration, est importante. C'est notamment le cas des semi-conducteurs. C'est pourquoi la majorité des SIMS dynamiques sont dédiés à l'analyse de ces matériaux [8].

La SIMS connaît d'autres applications comme la détermination de rapports isotopiques en géologie ou en astronomie (il existe d'ailleurs un instrument SIMS spécialement conçu à cette fin [9]) ou comme l'analyse de contaminations, la détermination de distributions élémentaires 2D et 3D dans les matériaux.

I. 2. L'INSTRUMENT IMS LAM

Toutes les mesures SIMS de ce travail ont été effectuées sur un instrument Cameca de la série 6f [10] dont la figure 1 montre une vue schématique. Il présente certaines modifications par rapport aux 6f standard; c'est pourquoi il est appelé IMS LAM [11]. Nous allons décrire les composants essentiels en suivant le parcours des ions. Nous commencerons par une description des sources d'ions primaires et de la colonne primaire pour aboutir sur l'échantillon. Ensuite, nous continuerons par la colonne secondaire qui inclut le spectromètre proprement dit pour arriver aux différents détecteurs. Ces descriptions nous serviront de base pour définir les caractéristiques essentielles de cet instrument.

Fig. 1: Vue schématique de l'instrument IMS LAM (d'après [12], avec modifications)



I. 2. 1. L'optique primaire

I. 2. 1. 1. Les sources

L'instrument dont nous disposons au laboratoire est équipé de trois types de sources d'ions primaires. Elles permettent de choisir entre des ions primaires aussi différents que Cs^+ , Ar^+ , O^- , O_2^+ ou encore Ga^+ , pour ne citer que les plus courants. Le choix du type d'ions primaires s'effectue en fonction des espèces à analyser. Ainsi, un élément électropositif favorise l'émission d'ions négatifs [13] et vice-versa. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans le chapitre suivant.

La source césium

Le césium est un ion primaire très utilisé pour l'analyse d'éléments électronégatifs. Par ailleurs, il s'agit de l'ion primaire indispensable pour la technique dite "MCS⁺" qui est l'objet de la présente étude.

Voici le principe de fonctionnement de cette source, dont une coupe schématique est représentée sur la figure 2.

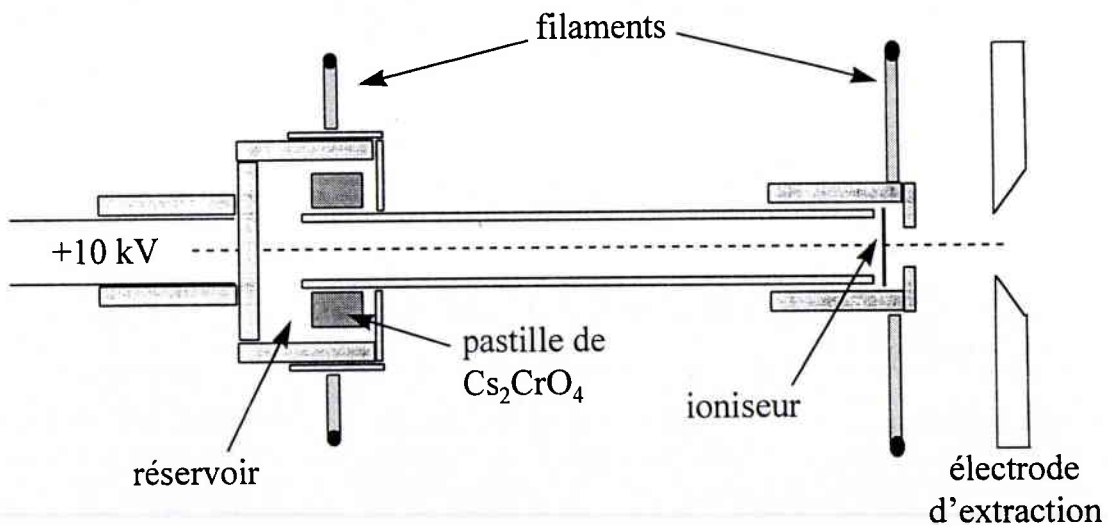


Fig. 2: Coupe schématique de la source d'ions Cs^+

Un réservoir contenant une pastille de Cs_2CrO_4 est chauffé par bombardement électronique à une température de 400°C . Les électrons proviennent d'un filament circulaire qui entoure le réservoir de chromate. A cette température, le chromate de césium dégage de la vapeur de césium qui migre à travers un tube à l'extrémité duquel se trouve une plaque en tungstène chauffée à 1100°C , toujours selon le même principe. Le césium est ionisé au contact de la plaque; le chauffage sert à limiter l'adsorption du césium sur la plaque. Le réservoir tout comme l'ioniseur sont

portés à un potentiel ajustable entre +3 et +12 kV. Les ions césium ainsi produits sont accélérés vers la colonne primaire par l'électrode d'extraction, reliée à la masse, située en face de la plaque en tungstène.

Le courant d'émission peut être réglé par les courants de chauffage sur le réservoir et l'ioniseur. Le courant d'ions césium à la sortie de la colonne primaire est typiquement de l'ordre de quelques 100 nA.

Le duoplasmatron

Cette source sert à produire un courant d'ions à partir d'une substance gazeuse.

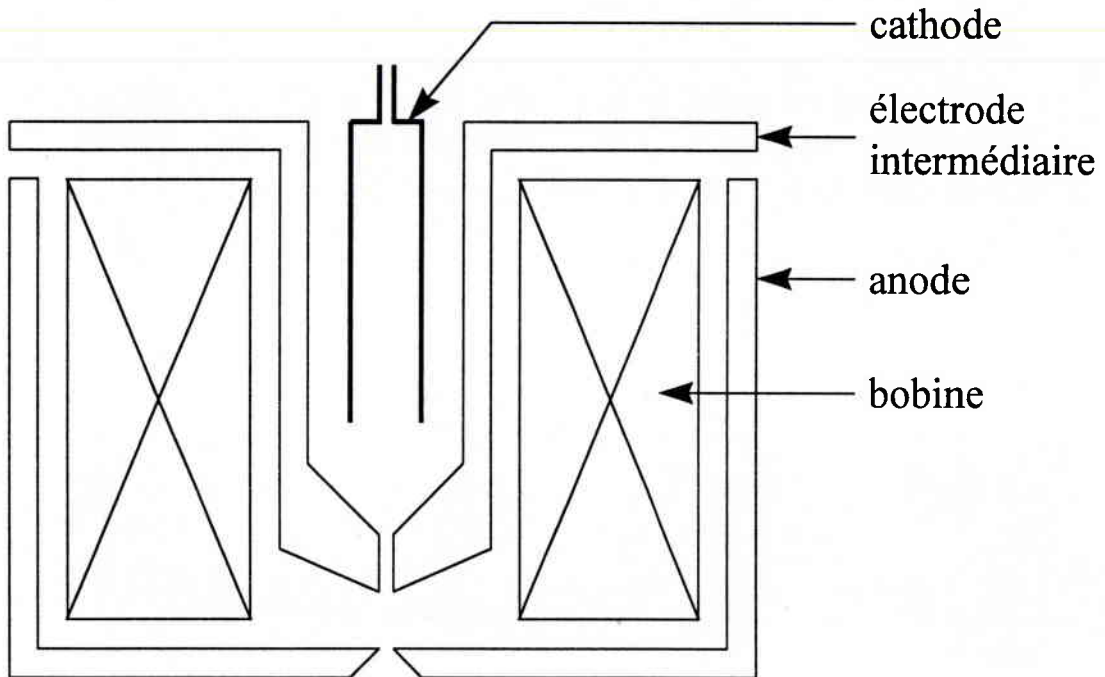


Fig. 3: Coupe schématique de la source duoplasmatron

Le gaz à ioniser est introduit à une pression de 10^{-4} à 10^{-5} mbar dans un petit volume dont les parois jouent le rôle de cathode. Un plasma est amorcé et entretenu entre la cathode et l'anode. La différence de potentiel entre ces deux électrodes est de l'ordre de quelques 100 V. Une électrode à potentiel flottant, localisée entre les deux autres électrodes, maintient la décharge sur l'axe. Un champ magnétique concentre le plasma près de l'ouverture de l'anode. Une partie du gaz s'échappe par cette ouverture par différence de pression.

Avec ce type de source, on peut récupérer un faisceau d'ions positifs ou négatifs selon la polarité du potentiel d'extraction.

Les gaz les plus couramment utilisés dans cette source sont l'oxygène et l'argon, même si des gaz tels que l'azote ou le xénon trouvent occasionnellement leur utilisation. En ce qui concerne les gaz rares, on récupère

les ions positifs seulement tandis qu'avec l'oxygène, on peut utiliser O^+ ou O_2^+ . En pratique, on favorise O_2^+ et O^- , dont les rendements sont meilleurs que ceux de O_2^- et O^+ . Le potentiel d'extraction peut être réglé jusqu'à 15 kV.

La source gallium

Outre les deux sources décrites ci-dessus, l'IMS LAM est équipé d'une source d'ions à métal liquide (Ga). Elle est destinée à produire un faisceau d'ions primaires plus dense pour de petits diamètres (jusqu'à ~150 nm de diamètre) que celui que l'on peut obtenir avec les deux autres sources. Elle a été conçue pour l'utilisation en imagerie ionique à haute résolution latérale. Cette dernière est en effet essentiellement déterminée par la taille du spot.

Cette source n'ayant pas du tout été utilisée dans le cadre de cette étude, nous n'allons pas entrer dans les détails. Remarquons seulement qu'elle est montée à l'extrémité d'une colonne distincte, alors que les deux sources décrites ci-dessus se partagent une optique commune.

I. 2. 1. 2. La colonne primaire (fig. 1)

Les sources césium et duoplasmatron se partagent une même colonne optique. Elles sont suivies d'un filtre de masse [14] constitué d'un prisme magnétique permettant d'avoir un faisceau primaire exempt d'éventuelles impuretés qui risqueraient de contrarier les effets recherchés par l'utilisation d'un type particulier d'ions primaires. La gamme des masses passantes est limitée par un diaphragme situé entre les lentilles 2 et 3. Ce dispositif permet d'atteindre une résolution en masse $m/\delta m$ de 150.

Après le filtre de masse, les ions primaires passent par une optique ionique destinée à guider le faisceau d'ions de courant et de taille du spot réglables sur l'échantillon. Elle est formée de trois lentilles électrostatiques et de deux diaphragmes, dont celui mentionné plus haut.

La lentille 2 focalise le faisceau sur le diaphragme qui limite la gamme de masses passante. Le cross-over est transféré sur l'échantillon au moyen des lentilles 3 et 4. Le diamètre du faisceau est déterminé au moyen du diaphragme qui précède la lentille 4. Le faisceau est maintenu sur l'axe optique au moyen des déflecteurs associés aux lentilles. Ceux qui sont associés à la lentille 4 servent également au balayage du faisceau qui peut être réglé de façon continue jusqu'à $500 \times 500 \mu m^2$ ainsi qu'à la déviation sur la cage de Faraday. Cette dernière sert à mesurer le courant d'ions primaires.

La taille minimale du spot produit est de l'ordre de 0,2 à 0,5 μm , ce qui n'est réalisable qu'avec un courant primaire de l'ordre de 0,1 nA.

La colonne primaire définit avec la normale de l'échantillon un angle de 30° . Cependant, les ions primaires sont défléchis de cette trajectoire par la différence de potentiel régnant entre l'échantillon et l'électrode d'extraction. L'énergie cinétique des ions au point d'impact est donc définie par

$$E_{\text{cin}} = qe \cdot (U_a \pm U_{\text{éch}}), \quad (\text{éqn. 1})$$

où q est la charge des ions, e la charge élémentaire, U_a la tension accélératrice des ions et $U_{\text{éch}}$ le potentiel appliqué à l'échantillon. $U_{\text{éch}}$ est affecté du signe plus si les ions primaires et secondaires sont de signes opposés, du signe moins dans le cas contraire.

Appelons respectivement \bar{v}_0 et \bar{v} les vitesses à l'entrée du champ accélérateur et au point d'impact; leurs intensités sont

$$v_0 = \sqrt{\frac{2qe \cdot U_a}{m}} \quad \text{et} \quad v = \sqrt{\frac{2qe \cdot (U_a \pm U_{\text{éch}})}{m}} \quad (\text{éqn. 2})$$

et par conséquent

$$\frac{v}{v_0} = \sqrt{1 \pm \frac{U_{\text{éch}}}{U_a}}. \quad (\text{éqn. 3})$$

Repérons par θ_0 l'angle (exprimé par rapport à la normale de la surface de l'échantillon) de la trajectoire des ions avant l'entrée dans le champ d'extraction et par θ cet angle au niveau de l'échantillon. θ_0 est fixé à 30° par la géométrie de l'instrument. L'angle d'impact est défini par

$$\sin \theta = \frac{v_0}{v} \sin \theta_0 = \frac{\sin \theta_0}{\sqrt{1 \pm \frac{U_{\text{éch}}}{U_a}}}. \quad (\text{éqn. 4})$$

Ainsi, selon les polarités choisies, des ions extraits avec 10 kV arrivent sur un échantillon porté à 4,5 kV avec un angle d'impact de $42,4^\circ$ (mêmes signes) ou de $24,5^\circ$ (signes opposés). Une discussion plus détaillée de l'angle d'impact est donnée dans [15].

I. 2. 2. L'optique secondaire

La colonne secondaire sert à transférer les ions secondaires filtrés en masse de l'échantillon sur l'un des détecteurs. On peut la considérer comme étant constituée de trois systèmes: l'extraction, la séparation des masses et la détection.

L'échantillon fait partie intégrante du système d'extraction. Une haute tension de quelques kV de même signe que les ions analysés accélère ces derniers vers le spectromètre. La tension la plus courante est de 4,5 kV. Sur l'IMS LAM, cette tension peut cependant être ajustée de manière continue de 0 à 10 kV. Elle constitue le potentiel d'extraction des ions secondaires. Le choix de ce potentiel se répercute sur la gamme des masses analysables: avec un potentiel d'extraction de 4,5 kV, des ions de masse allant jusqu'à 600 daltons peuvent être analysés. Cette gamme de masses est inversement proportionnelle au potentiel appliqué sur l'échantillon. Ceci peut trouver son application dans l'analyse d'ions particulièrement lourds.

Notons qu'un changement du potentiel d'extraction sur l'échantillon se répercute simultanément sur l'énergie et l'angle d'impact des ions primaires.

Les ions extraits de l'échantillon sont attirés par la plaque frontale, reliée à la masse, de la lentille à immersion. Il s'agit d'une plaque parallèle à la surface de l'échantillon qui est percée d'un trou de 2 mm de diamètre. Elle agit comme une lentille divergente. Son effet est de donner un même point d'origine virtuel à tous les ions émis avec la même énergie et le même angle. Du point de vue optique, ce point est une source virtuelle éclairant un plan virtuel dont l'image se retrouve au niveau de la lentille à immersion. Cette image contient donc l'information sur la distribution énergétique et angulaire de l'émission. Le lieu des points sources est appelé cross-over.

Les deux lentilles de transfert forment des images réelles de l'image et du cross-over virtuel respectivement au niveau du diaphragme de champ et de la fente d'entrée.

Au niveau de la fente d'entrée se trouve également le diaphragme de contraste (CA, *contrast aperture*). Son but est de limiter les aberrations de l'image. Le choix du diamètre du diaphragme se répercute évidemment sur la transmission: une image plus nette va de pair avec une réduction de la transmission.

La séparation des ions selon leurs masses se fait au niveau du spectromètre qui est constitué par la partie de la colonne secondaire comprise entre les fentes d'entrée et de sortie (figures 1 et 4).

I. 2. 2. 1. Le spectromètre de masse à double focalisation

Le spectromètre de masse à double focalisation (en énergie et en direction) résulte de la combinaison entre un secteur électrostatique et un secteur magnétique. Une lentille électrostatique (la lentille spectromètre) sert à l'ajustement optique de ces deux secteurs.

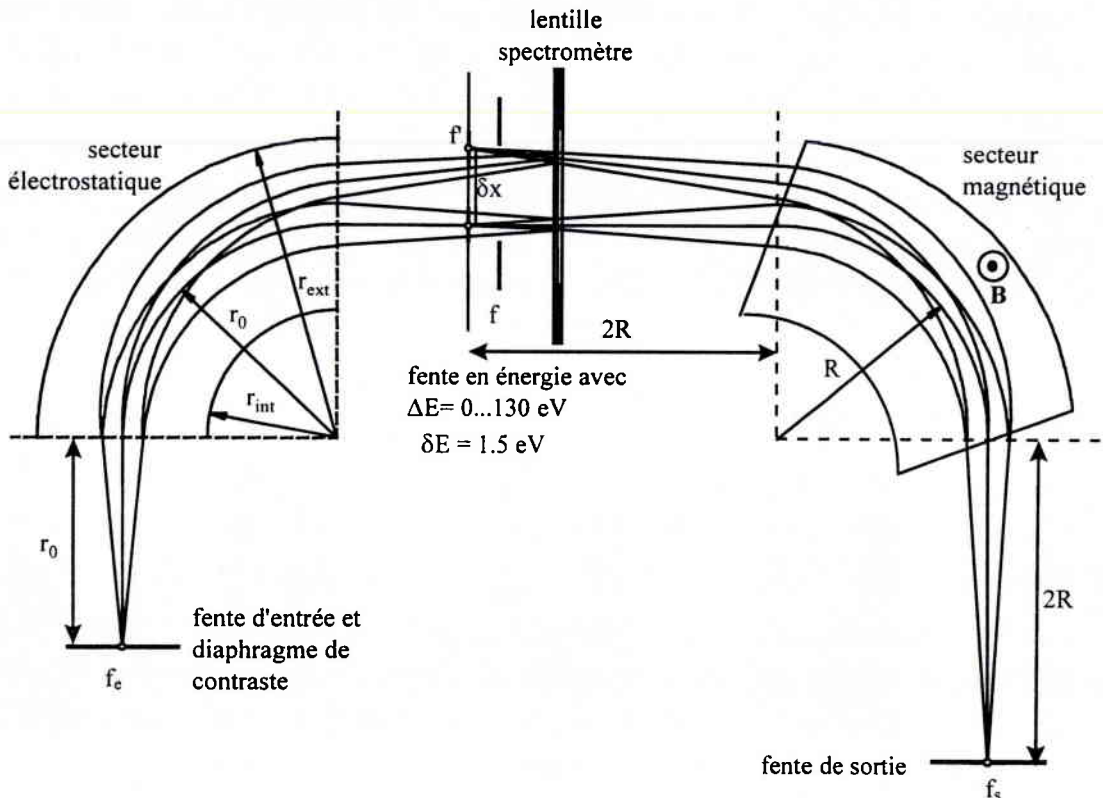


Fig. 4: Schéma du spectromètre

Le secteur électrostatique

Le secteur électrostatique consiste en deux électrodes concentriques de rayons r_{ext} et r_{int} . Le rayon moyen, défini par $r_0 = \frac{1}{2} (r_{ext} + r_{int})$, est de 85 mm et la différence $r_{ext} - r_{int}$ vaut 10 mm. En négligeant la distribution énergétique des ions pulvérisés, ces derniers entrent dans le secteur sur le chemin optique avec une énergie

$$E_{cin} = \frac{1}{2}mv^2 = qU_{éch} \quad (\text{éqn. 5})$$

où m indique leur masse, q leur charge et $U_{éch}$ le potentiel d'extraction. Ils y sont soumis aux forces centrifuge

$$F_{cf} = \frac{mv^2}{r_0} = \frac{2qU_{éch}}{r_0}, \quad (\text{éqn. 6})$$

et centripète

$$F_{cp} = qE_0, \quad (\text{éqn. 7})$$

E_0 étant l'intensité du champ électrostatique sur le rayon moyen. Les ions ne suivent le rayon moyen que lorsque ces deux forces se compensent, c'est-à-dire lorsque

$$E_0 = \frac{2U_{éch}}{r_0} \quad (\text{éqn. 8})$$

Indépendamment de leur charge, la trajectoire des ions est déterminée par leur énergie $E_{cin} = qU_{éch}$. Un ion qui entre dans le secteur électrostatique avec une énergie légèrement différente $E_{cin}' = q \cdot (U_{éch} + \delta U)$ suit une trajectoire de rayon différent, ce qui conduit à un décalage dans le plan image.

Comme en optique géométrique, les divers composants optiques peuvent être décrits dans l'approximation paraxiale dans un formalisme matriciel [5,16,17]. La trajectoire d'une particule est ainsi déterminée par ses conditions de départ dans l'axe z perpendiculaire à l'axe optique. Les paramètres essentiels sont l'écart x , la pente paraxiale ($\delta x / \delta z = \tan \alpha$, avec $\tan \alpha \approx \alpha$) de la trajectoire par rapport à l'axe optique, ainsi que l'écart relatif de l'énergie de la particule par rapport à l'énergie optimale $\Delta = \delta U / U_{éch}$. La matrice de transfert T d'un élément d'optique de particules transforme le vecteur $\Phi = (x, \alpha, \Delta)$ du plan objet en un vecteur Φ' dans le plan image d'après

$$\Phi' = T \cdot \Phi. \quad (\text{éqn. 9})$$

L'effet d'un ensemble de composants optiques peut alors être déterminé par multiplication des matrices de transfert individuelles.

La matrice de transfert du champ sphérique électrostatique, d'angle de déflexion φ et de rayon moyen r_0 est donnée par [5 (p. 375),17]

$$T_E = \begin{pmatrix} \cos \varphi & r_0 \sin \varphi & r_0(1 - \cos \varphi) \\ -\frac{\sin \varphi}{r_0} & \cos \varphi & \sin \varphi \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \xrightarrow{\varphi = \frac{\pi}{2}} \begin{pmatrix} 0 & r_0 & r_0 \\ -\frac{1}{r_0} & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{éqn. 10})$$

Le chemin r_0 entre la fente d'entrée et le secteur électrostatique ainsi que celui entre ce dernier et la fente de sortie ont la matrice de transfert suivante

$$T_D = \begin{pmatrix} 1 & r_0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{éqn. 11})$$

Le vecteur Φ' dans le plan image, au niveau de la fente en énergie est obtenu à partir du vecteur Φ au niveau de la fente d'entrée selon

$$\Phi' = T_D \cdot T_E \cdot T_D \cdot \Phi.$$

Cette équation devient après la multiplication matricielle

$$\begin{pmatrix} x' \\ \alpha' \\ \Delta' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 2r_0 \\ -\frac{1}{r_0} & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ \alpha \\ \Delta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x + 2r_0 \cdot \Delta \\ -\frac{x}{r_0} - \alpha + \Delta \\ \Delta \end{pmatrix}. \quad (\text{éqn. 12})$$

Ces équations permettent de déterminer l'agrandissement M_E du secteur combiné avec les trajets r_0 avant et après le secteur

$$M_E = \left. \frac{x'}{x} \right|_{\Delta=0} = -1 \quad (\text{éqn. 13})$$

ainsi que la dispersion en énergie D_E définie par $\left| \frac{\delta x}{\delta U} \right| \cdot U_{\text{éch}}$:

$$D_E = 2r_0. \quad (\text{éqn. 14})$$

Une autre caractéristique importante de l'analyseur est sa résolution en énergie $R_E = \frac{U_{\text{éch}}}{\delta U}$. Appelons f_e la largeur de la fente d'entrée, f_e' la largeur de son image dans le plan image et $f_{\text{én}}$ la largeur d'une fente (fente en énergie) placée au niveau du plan image. f_e' devient pour une particule d'énergie $E_{\text{cin}} = e \cdot U_{\text{éch}}$, $f_e' = M_E \cdot f_e + A_E$. Le terme additif A_E décrit l'effet agrandisseur de toutes les aberrations d'ouverture de l'analyseur électrostatique. Des particules d'énergie $E_{\text{cin}} = e \cdot (U_{\text{éch}} + \delta U)$ produisent en première approximation une image de la fente de même largeur, mais décalée de $D_E \cdot \frac{\delta U}{U_{\text{éch}}}$. Ces deux images peuvent être résolues si

$$D_E \cdot \frac{\delta U}{U_{\text{éch}}} \geq |M_E| \cdot f_e + A_E, \quad (\text{éqn. 15})$$

de telle sorte que l'expression de la résolution en énergie devient

$$R_E \leq \frac{2r_0}{|M_E| \cdot f_c + f_{\text{én}} + A_E}. \quad (\text{éqn. 16})$$

Le secteur magnétique

Une particule de vitesse v décrit dans un champ magnétique homogène B une trajectoire circulaire de rayon R lorsque les forces centrifuge et lorentzienne se compensent. Cette condition est remplie lorsque $v \perp B$ et

$$\frac{mv^2}{R} = qvB. \quad (\text{éqn. 17})$$

Le rayon optimal ne dépend donc que de la quantité de mouvement p et de la charge q de la particule:

$$R = \frac{p}{q \cdot B} = \frac{1}{B} \cdot \sqrt{\frac{2mU_{\text{éch}}}{q}} \quad (\text{éqn. 18})$$

A charge constante, la variation relative de la trajectoire est alors

$$\frac{\delta R}{R} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\delta m}{m} + \frac{\delta U}{U_{\text{éch}}} \right) \quad (\text{éqn. 19})$$

Le secteur magnétique induit donc une dispersion en masse et en énergie: une variation de la masse ou de l'énergie conduisent à une variation du rayon de la trajectoire. Ainsi une séparation en masse univoque n'est possible qu'en combinaison avec le secteur électrostatique, la dispersion énergétique de ce dernier compensant exactement celle du champ magnétique.

Le champ magnétique en secteur présente des caractéristiques optiques différentes dans les plans parallèle et orthogonal au champ magnétique B . L'agrandissement doit être identique dans les deux plans pour que l'image ne soit pas distordue. La matrice de transfert du secteur magnétique pour une trajectoire perpendiculaire au champ magnétique est (avec φ l'angle de déviation et R le rayon) [5 (p. 393)]:

$$T_M^\perp = \begin{pmatrix} \cos\varphi + \frac{1}{2}\sin\varphi & R & -R \\ \cos\varphi - \frac{3\sin\varphi}{4R} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \xrightarrow{\varphi=\frac{\pi}{2}} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & R & -R \\ -\frac{3}{4R} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{éqn. 20})$$

En tenant compte de la distance $2R$ entre d'une part le plan objet et le secteur magnétique et d'autre part entre le secteur magnétique et le plan image, l'équation de l'image stigmatique est

$$\Phi' = T_D \cdot T_M^{-1} \cdot T_D \cdot \Phi. \quad (\text{éqn. 21})$$

Après multiplication matricielle, cette équation devient

$$\begin{pmatrix} x' \\ \alpha' \\ \Delta' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & -2R \\ -\frac{3}{4R} & -1 & -\frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ \alpha \\ \Delta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x - 2R \cdot \Delta \\ -\frac{3x}{4R} - \alpha - \frac{\Delta}{2} \\ \Delta \end{pmatrix}. \quad (\text{éqn. 22})$$

Comme pour le secteur électrostatique, cette équation fournit les données caractéristiques du secteur magnétique:

L'agrandissement

$$M_M = \left. \frac{x'}{x} \right|_{\Delta=\alpha=0} = -1, \quad (\text{éqn. 23})$$

la dispersion en énergie

$$D_M = \left| \frac{\delta x}{\delta U} \right| \cdot U_{\text{éch}} = 2R \quad (\text{éqn. 24})$$

et la résolution en masse

$$R_M \leq \frac{D_M}{|M_M| \cdot f' + f_s + D_M \cdot \frac{\delta U}{U_{\text{éch}}} + A_M}, \quad (\text{éqn. 25})$$

f_s étant la largeur de la fente de sortie. Il est à noter que la dispersion en énergie du secteur magnétique détériore sa résolution en masse. L'image de la fente f' dans le plan objet peut être décalée pour des particules de masses identiques en raison d'une possible différence relative en énergie $\frac{\delta U}{U_{\text{éch}}}$.

Si les champs électrostatique et magnétique sont combinés de telle sorte que leur dispersion respective en énergie conduise au même décalage du faisceau, c'est-à-dire

$$D_E \cdot \frac{\delta U}{U_{\text{éch}}} = \delta x = D_M \cdot \frac{\delta U}{U_{\text{éch}}} \Leftrightarrow D_E = \pm D_M, \quad (\text{éqn. 26})$$

une focalisation en énergie est obtenue. Le symbole \pm suggère une déviation de même sens ou opposée à celle due au champ électrostatique. En prenant en considération simultanément la condition de double focalisation (éqn. 26) et le transfert de l'image par le secteur électrostatique, on obtient la résolution en masse du spectromètre à double focalisation:

$$R_M \leq \frac{2r_0}{|M_M| \cdot |M_E| \cdot f_e + f_s + A_G}, \quad (\text{éqn. 27})$$

où A_G décrit la somme de toutes les aberrations des diaphragmes du spectromètre.

Dans l'expression de R_M , la largeur de la fente de sortie f_s apparaît au dénominateur. En effet l'image de la fente d'entrée est balayée sur la fente de sortie; ainsi la largeur à mi-hauteur d'un pic apparaît élargie de la largeur f_s .

L'analyseur est utilisé comme spectromètre de masse avec une résolution en masse optimale lorsque la fente de sortie est ouverte au maximum ($f_s = 0$) et que la fente d'entrée est projetée sur la galette à microcanaux.

Une augmentation de la résolution en masse est obtenue par réduction de la largeur de la fente d'entrée. Ceci conduit nécessairement à une réduction de la transmission et donc de la limite de détection.

Nous venons de présenter les principales composantes et caractéristiques de l'optique ionique d'un instrument Cameca de la série xf. Le principe détaillé de cette optique a été décrit précédemment [18].

I. 2. 3. La détection

Les instruments Cameca sont équipés de trois détecteurs: une galette à microcanaux (*channelplate*) combinée à un écran fluorescent, un multiplicateur d'électrons (EM, *electron multiplier*) et une cage de Faraday (FC, *Faraday cup*). Le premier sert à visualiser l'image virtuelle de l'échantillon, tandis que les deux autres permettent de déterminer l'intensité du courant des ions transmis. Pour cela, l'image du cross-over est focalisée sur le détecteur choisi.

Les deux lentilles de projection servent à projeter soit l'image virtuelle filtrée en masse de l'échantillon, soit celle du cross-over sur les détecteurs. Le multiplicateur d'électrons et la cage de Faraday sont montés latéralement sur la colonne secondaire. Ce dernier détecteur est utilisé

pour les taux de comptage très élevés ($> 10^6 \text{ c}\cdot\text{s}^{-1}$) tandis que le multiplicateur sert à mesurer les intensités moins importantes.

La galette à microcanaux transforme le courant d'ions secondaires en courant amplifié d'électrons. Ces électrons sont accélérés sur un écran fluorescent dont l'image peut être visualisée sur écran par l'intermédiaire d'une caméra CCD.

L'écran fluorescent est utilisé lors du réglage de l'optique secondaire et lorsque le spectromètre est utilisé pour l'imagerie en mode microscope.

Terminons ce paragraphe par une description des performances et des caractéristiques principales de l'instrument IMS LAM:

La gamme des masses analysables au potentiel d'extraction de 4,5 kV s'étend jusqu'à 600 daltons. La résolution en masse ($m/\delta m$) minimale est de 300. Elle peut être augmentée en routine à 10000 et la résolution maximale, limitée par la transmission (fig. 5), se situe vers 40000. La résolution en masse est principalement définie par la largeur de la fente d'entrée. Comme le diaphragme de contraste est situé au même niveau, c'est ce dernier qui limite la résolution, si son diamètre est inférieur à la largeur de la fente.

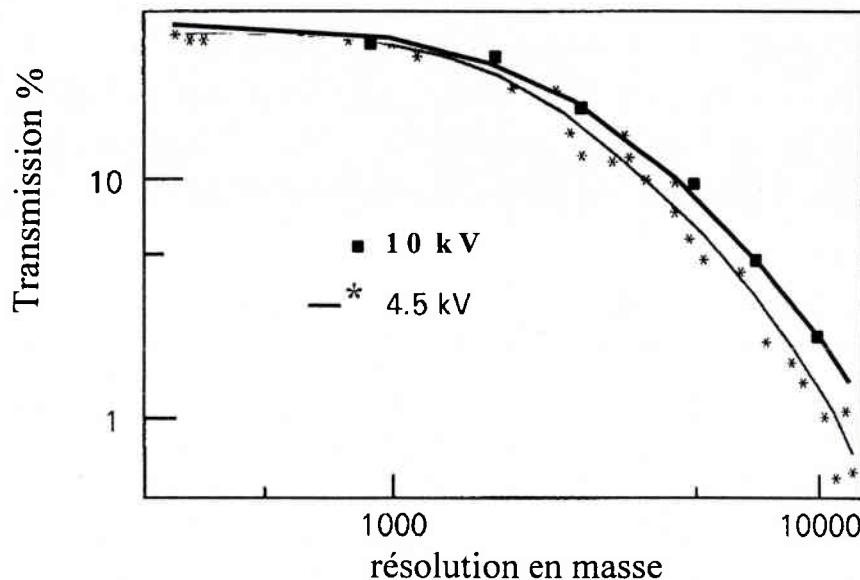


Fig. 5: Transmission du spectromètre en fonction de la résolution en masse à deux tensions accélératrices

La fente en énergie ouverte au maximum correspond à une transmission en énergie d'environ 130 eV. Par le rétrécissement de la largeur de la fente, cette gamme peut être réduite jusqu'à ~ 2 eV.

En mode profil en profondeur ou en imagerie 3D, la résolution en profondeur [19] est un paramètre essentiel. Selon le matériau analysé et les

conditions de bombardement (énergie d'impact, angle d'incidence, ions primaires), elle se situe en général vers 2 à 5 nm.

En imagerie 2D ou 3D, la résolution latérale est de 0,2 μm en mode microsonde (faisceau primaire focalisé balayé) et de 0,5 μm en mode microscope (faisceau primaire défocalisé). Ces valeurs ne sont données qu'à titre indicatif.

I. 3. LES MÉTHODES NUMÉRIQUES EN CHIMIE INFORMATIQUE

I. 3. 1. Introduction

Les logiciels de Chimie Informatique sont des outils souvent considérés comme étant réservés à quelques spécialistes. Or moyennant des connaissances de base des théories sous-jacentes, rien n'empêche une utilisation fructueuse par d'autres scientifiques dans des domaines très variés. Les champs d'application se situent bien au-delà de la Chimie Théorique et s'étendent aux divers types de spectroscopie, aux molécules organiques, à la Chimie de Coordination, aux solides, ...

S'il est vrai que les logiciels spécialisés ne peuvent pas être utilisés efficacement en tant que boîte noire, la connaissance du fonctionnement intime de chaque routine n'est pas nécessaire. Cependant, les logiciels modernes proposent pour certaines tâches plusieurs algorithmes. Sous peine de gaspiller du temps de calcul, l'utilisateur doit alors être capable de choisir celui qui convient le mieux au problème posé. Mais bien au-delà de ce genre de décisions, il faut connaître les principes fondamentaux des méthodes numériques employées pour être à même d'apprécier les résultats obtenus. D'ailleurs ces connaissances rendent possible une vue critique des résultats qui est absolument requise parce qu'un résultat mathématiquement correct peut être physiquement sans valeur.

Ceci dit, retenons que des résultats issus de ce genre d'outils ne peuvent être obtenus, interprétés et exploités que dans la mesure où les caractéristiques fondamentales des méthodes employées sont connues. C'est pourquoi il est utile de rappeler, sans toutefois trop entrer dans les détails, les

principes, les qualités et les conditions d'application des techniques de calcul utilisées dans le cadre de ce travail.

Nous commencerons par décrire le modèle Hartree-Fock qui est à la base de tous les logiciels *ab initio* avant d'esquisser des techniques plus évoluées. Ensuite, nous discuterons l'exploitation des propriétés de symétrie moléculaire en relation avec la simplification physique et informatique du problème posé. Ce chapitre se termine par quelques remarques sur les techniques de localisation de la géométrie d'équilibre d'une molécule.

I. 3. 2. Le modèle Hartree-Fock autoconsistant

Ce modèle fut développé vers la fin des années 1920 par Hartree [21] et étendu par Fock [22]. Il fut adapté par dans les années 1950 par Roothaan [23] de façon à permettre l'utilisation d'une base d'orbitales atomiques. Ce fut l'époque de l'apparition des premiers ordinateurs, dont la puissance a depuis lors connu un développement inouï. Le modèle Hartree-Fock, en revanche, est resté la base incontournable en Chimie Informatique. Pour des molécules de taille limitée, il peut être complété par d'autres méthodes plus évoluées permettant d'améliorer les résultats, mais le modèle Hartree-Fock revêt toujours une importance primordiale.

Le but est de déterminer les fonctions propres Ψ_i de l'équation de Schrödinger¹ et surtout les valeurs propres E_i les plus basses qui y correspondent:

$$\mathbf{H}_{tot} \Psi_i = E_i \Psi_i. \quad (\text{éqn. 28})$$

En négligeant le couplage spin-orbite, l'hamiltonien \mathbf{H}_{tot} a l'expression suivante (en unités atomiques [20]):

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{tot} &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{J=1}^N \frac{1}{M_J} \nabla_J^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{J=1}^N \frac{Z_J e^2}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^N \sum_{J=I+1}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{r_{IJ}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \\ &= \mathbf{T}_N + \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{eN} + \mathbf{V}_{NN} + \mathbf{V}_{ee} \\ &= \mathbf{T}_N + \mathbf{H}_{el} \end{aligned} \quad (\text{éqn. 29})$$

Les indices en minuscule se rapportent aux électrons de masse m , les autres aux noyaux de masse M_x . N et n représentent respectivement le nom-

¹ Pour distinguer typographiquement les opérateurs des fonctions et des scalaires, ils sont représentés en *gras et italique*

bre de noyaux et d'électrons. Z_I (Z_J) est le numéro atomique du noyau I (J), r_{ab} est la distance entre les particules a et b, et e la charge élémentaire. Les opérateurs relatifs à l'énergie cinétique des noyaux (T_N) et des électrons (T_{el}) et les interactions coulombiennes (V) se répartissent sur les interactions électron-noyau (V_{eN}) noyau-noyau (V_{NN}) et électron-électron (V_{ee}).

Il est bien connu que, mis à part les systèmes atomiques hydrogénoïdes, l'équation de Schrödinger est insoluble analytiquement. Le but est donc d'approcher la fonction d'onde Ψ et l'énergie correspondante d'un état choisi (en général l'état fondamental d'énergie E_1 et décrit par la fonction d'onde Ψ_1) de manière numérique.

Dans le titre, le procédé est qualifié d'autoconsistant. On entend par là que l'on cherche un potentiel effectif tel que les fonctions propres donnent une densité de charge qui reproduise ce potentiel.

Il importe de remarquer dès maintenant que le modèle de Hartree-Fock que nous allons exposer n'est applicable que dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Les conséquences de cette restriction vont apparaître plus loin. C'est pourquoi nous commencerons par mettre en évidence les origines et caractéristiques de cette approximation.

L'idée de base de Born-Oppenheimer consiste à simplifier la fonction d'onde totale Ψ^{tot} d'une molécule en la supposant à variables séparables. Cette fonction d'onde peut alors être exprimée comme le produit d'une fonction d'onde électronique et d'une fonction d'onde nucléaire qui décrit le mouvement de translation et de rotation des noyaux:

$$\Psi^{\text{tot}}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \approx \Psi^{\text{el}}(\mathbf{x}, [\mathbf{X}]) \cdot \Psi^{\text{nuc}}(\mathbf{X}), \quad (\text{éqn. 30})$$

où \mathbf{x} et \mathbf{X} représentent respectivement l'ensemble des $3n$ coordonnées électroniques et $3N$ coordonnées nucléaires. Les mouvements électronique et nucléaire sont considérés découplés. La fonction d'onde électronique ne dépend plus que de façon paramétrique de \mathbf{X} , ce qui est suggéré par les crochets entourant \mathbf{X} dans Ψ^{el} . Comme on peut le constater dans l'équation 29, H_{el} est un opérateur différentiel face à \mathbf{x} , mais multiplicatif par rapport à \mathbf{X} .

L'approximation de l'équation 30 trouve sa justification dans le rapport de la masse d'un électron (m) à celle d'un noyau (M). Les noyaux étant plus lourds de plusieurs ordres de grandeur que les électrons ($M_H/m_{el} \approx 1836$), ils ont une inertie beaucoup plus élevée. Par conséquent, la distribution spatiale des électrons est supposée être toujours adaptée

aux coordonnées nucléaires alors que les noyaux réagissent paresseusement à une variation de la distribution électronique. Cette approximation est en général bonne, sauf dans des situations où plusieurs (hyper)surfaces d'énergie potentielle se rapprochent ou même se croisent, c'est-à-dire lorsque pour une géométrie donnée, des états différents sont proches en énergie. Dans ces conditions, la fonction d'onde n'est pas bien décrite par un seul état électronique. D'ailleurs, le concept même de surface d'énergie potentielle n'est valable que dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Par conséquent la méthode Hartree-Fock ne peut être appliquée qu'à des systèmes bien définis par un état électronique. Nous verrons plus loin un exemple classique de non-respect de cette condition.

Avant de passer à la méthode de calcul proprement dite, donnons quelques rappels sur le traitement quantique de systèmes polyélectroniques pour définir les notations utilisées dans la suite.

Tout le développement repose sur le concept des orbitales. Ce sont des fonctions d'onde qui décriraient le système étudié s'il était monoélectronique. Par définition, une spinorbitale (une orbitale comprenant la partie de spin de l'électron qui l'occupe) ne se rapporte qu'à un seul électron. Elle n'est par conséquent pas adaptée pour décrire un système polyélectronique.

La partie spatiale d'une telle fonction, appelée orbitale moléculaire, s'étend en général sur toute la molécule. On la note $\varphi_i(x^\mu, y^\mu, z^\mu)$, x^μ, y^μ, z^μ étant les coordonnées du μ -ième électron; le i en indice identifie les différentes orbitales moléculaires. Nous utiliserons également la notation allégée φ_i^μ .

D'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons au maximum peuvent peupler des orbitales identiques et encore ils doivent avoir des spins opposés. Une orbitale quelconque φ_i peut donc apparaître au maximum deux fois dans la fonction d'onde totale exprimée comme produit d'orbitales moléculaires.

Le spin étant une propriété intrinsèque d'un électron, il est en général plus judicieux de travailler avec des spinorbitales notées Ψ plutôt qu'avec des orbitales φ .

$$\begin{aligned}\Psi_\kappa^\mu &= \Psi_\kappa(x^\mu, y^\mu, z^\mu, s^\mu) \\ &= \varphi_{i(\kappa)}(x^\mu, y^\mu, z^\mu) \cdot \eta_\kappa(s^\mu) \\ &= \varphi_{i(\kappa)}^\mu \cdot \eta_\kappa^\mu.\end{aligned}\tag{éqn. 31}$$

Une spinorbitale peut être factorisée en une fonction spatiale φ et une fonction de spin η tant que les interactions magnétiques sont négligées. Les indices κ et i servent à repérer respectivement les différentes spinorbitales et orbitales. η_{κ}^{μ} est en général exprimé comme α^{μ} ou β^{μ} pour désigner les deux valeurs possibles de la projection du spin sur un axe. Dans certains cas, ces deux possibilités doivent être remplacées par des combinaisons linéaires de α^{μ} et β^{μ} pour respecter les propriétés de symétrie de la fonction d'onde.

La fonction d'onde totale (à n électrons), notée Φ , est formée d'un "produit antisymétrisé des spinorbitales" [24]:

$$\Phi = \sqrt{n!} |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_n| = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1^1 & \psi_2^1 & \dots & \psi_n^1 \\ \psi_1^2 & \psi_2^2 & \dots & \psi_n^2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1^n & \psi_2^n & \dots & \psi_n^n \end{vmatrix} \quad (\text{éqn. 32})$$

Le déterminant de l'équation 32 est appelé "déterminant de Slater".

Cette définition implique que les n spinorbitales doivent nécessairement être linéairement indépendantes, c'est-à-dire qu'aucune d'elles ne peut être développée comme combinaison linéaire des autres. Cette condition exclut en particulier que deux spinorbitales soient identiques; comme nous l'avons vu, elles doivent au moins différer par leur partie de spin. La propriété d'indépendance linéaire implique également que quel que soit l'ensemble de spinorbitales choisies, elles peuvent toujours être exprimées comme une base fonctionnelle orthonormée. Dorénavant, nous allons toujours supposer l'ensemble de spinorbitales comme orthonormé, c'est-à-dire

$$\int \psi_{\kappa}^* \psi_{\lambda} d\tau = \delta_{\kappa\lambda}, \quad (\text{éqn. 33})$$

$d\tau$ étant un élément de volume infinitésimal dans l'espace (x, y, z, s) .

Une conséquence de l'équation 33 est que la fonction d'onde Φ est normalisée:

$$\int \Phi^* \Phi d\tau = 1. \quad (\text{éqn. 34})$$

L'énergie correspondant à un état électronique décrit par la fonction d'onde Φ normalisée est définie par

$$E = \int \Phi^* H \Phi d\tau, \quad (\text{éqn. 35})$$

H étant l'opérateur hamiltonien total défini par

$$H = \sum_{\mu=1}^n H^{\mu} + e^2 \sum_{\mu=1}^n \sum_{\nu=\mu+1}^n \frac{1}{r^{\mu\nu}}. \quad (\text{éqn. 36})$$

Dans le premier terme, H^{μ} représente l'hamiltonien monoélectronique du μ -ième électron soumis seulement au champ des noyaux. Ce terme décrit donc l'énergie cinétique des électrons et les interactions électron-noyaux. Le deuxième terme décrit les interactions électron-électron; $r^{\mu\nu}$ est la distance entre les électrons μ et ν .

Pour un système à couches fermées (nombre d'électrons n pair), la fonction d'onde s'écrit

$$\Phi = \sqrt{n!} |(\varphi_1 \alpha)(\varphi_1 \beta) \dots (\varphi_n \alpha)(\varphi_n \beta)| \quad (\text{éqn. 37})$$

et l'énergie correspondante est donnée par

$$E = 2 \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}). \quad (\text{éqn. 38})$$

H_i est l'énergie d'une orbitale dans le champ des noyaux, J_{ij} l'intégrale coulombienne et K_{ij} l'intégrale d'échange encore appelée intégrale de résonance. Ces intégrales sont définies comme suit:

$$H_i = \int \varphi_i^* H \varphi_i dv, \quad (\text{éqn. 39})$$

$$J_{ij} = e^2 \int \frac{\varphi_i^{\mu*} \varphi_j^{\nu*} \varphi_i^{\mu} \varphi_j^{\nu}}{r^{\mu\nu}} dv^{\mu\nu} \text{ et} \quad (\text{éqn. 40})$$

$$K_{ij} = e^2 \int \frac{\varphi_i^{\mu*} \varphi_j^{\nu*} \varphi_j^{\mu} \varphi_i^{\nu}}{r^{\mu\nu}} dv^{\mu\nu}. \quad (\text{éqn. 41})$$

Nous venons de résumer les bases essentielles pour comprendre le développement Hartree-Fock autoconsistant. En effet, jusqu'ici nous n'avons pas encore fait référence au procédé qui permet de résoudre numériquement de façon approximative l'équation de Schrödinger d'un système polyélectronique.

Il s'agit de trouver la fonction Φ à laquelle correspond la moindre énergie. La procédure sera développée pour le cas de molécules dans l'état fondamental singulet. Cette restriction simplifie le développement dans la mesure où elle permet d'utiliser des orbitales plutôt que des spinorbitales.

Supposons que nous disposions d'un jeu de fonctions φ_i initiales sur lesquelles est développée une fonction Φ initiale. Cette fonction doit alors être modifiée de telle sorte que le minimum d'énergie soit atteint. La modification est effectuée en faisant varier de façon infinitésimale les orbitales moléculaires φ_i sur lesquelles Φ est développée.

Lorsque toutes les orbitales moléculaires φ_i sont variées des quantités infinitésimales $\delta\varphi_i$, la variation correspondante de l'énergie vaut

$$\begin{aligned}\delta E &= 2 \sum_{i=1}^n \delta H_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij}) \\ &= 2 \sum_{i=1}^n \int (\delta\varphi_i^*) \left[H + \sum_{j=1}^n (2J_j - K_j) \right] \varphi_i dv + \\ &\quad 2 \sum_{i=1}^n \int (\delta\varphi_i) \left[\bar{H} + \sum_{j=1}^n (2J_j^* - K_j^*) \right] \varphi_i dv\end{aligned}\quad (\text{éqn. 42})$$

où les opérateurs coulombien J_i et d'échange K_i sont définis par

$$J_i^\mu \varphi^\mu = e^2 \left(\int \frac{\varphi_i^{v*} \varphi_i^v}{r^{\mu v}} \right) \varphi^\mu \quad \text{et} \quad (\text{éqn. 43})$$

$$K_i^\mu \varphi^\mu = e^2 \left(\int \frac{\varphi_i^{v*} \varphi^v}{r^{\mu v}} \right) \varphi_i^\mu \quad (\text{éqn. 44})$$

L'ensemble des orbitales modifiées doit toujours respecter la condition d'orthonormalité. Cette restriction est traduite mathématiquement par

$$\int (\delta\varphi_i^*) \varphi_j dv + \int (\delta\varphi_j) \varphi_i^* dv = 0. \quad (\text{éqn. 45})$$

Une condition nécessaire pour que E atteigne un minimum est que $\delta E=0$ quels que soient les $\delta\varphi_i$, tout en respectant la restriction définie par l'équation 45. Ce problème est résolu par la méthode des multiplicateurs lagrangiens. Pour cela, chaque équation 45 est multipliée par un facteur à déterminer plus tard, appelé multiplicateur lagrangien, et est ajoutée à δE pour donner finalement $\delta E'$. Le problème est ainsi ramené à celui de trouver les conditions pour que $\delta E'=0$ pour tous les $\delta\varphi_i$, avec l'équation 45 comme seule restriction sur ces derniers, et de déterminer des valeurs adéquates des multiplicateurs lagrangiens. On peut montrer que ces conditions peuvent être exprimées par le système

$$\left. \begin{aligned} \left[H^* + \sum_{j=1}^n (2J_j^* - K_j^*) \right] \varphi_i^* &= \sum_{j=1}^n \varphi_j^* \epsilon_{ij} \\ \left[H + \sum_{j=1}^n (2J_j - K_j) \right] \varphi_i &= \sum_{j=1}^n \varphi_j \epsilon_{ij} \end{aligned} \right\} \quad (\text{éqn. 46})$$

où ϵ_{ij} sont les éléments d'une matrice qui se révèle être hermitienne ($\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}^*$), ce qui fait que les deux équations 46 sont équivalentes.

Nous pouvons définir maintenant les opérateurs d'interaction électronique totale G et l'hamiltonien Hartree-Fock F par

$$G = \sum_{i=1}^n (2J_i - K_i) \quad \text{et} \quad (\text{éqn. 47})$$

$$F = H + G. \quad (\text{éqn. 48})$$

L'équation 46 peut maintenant être écrite sous la forme

$$F\varphi_i = \sum_j \varphi_j \epsilon_{ij} \quad (\text{éqn. 49})$$

ou sous forme matricielle

$$F\phi = \phi\epsilon. \quad (\text{éqn. 50})$$

Cette dernière équation est la forme la plus connue des équations de Fock; ses valeurs propres sont appelées énergies des orbitales de Fock. C'est l'équation que doit satisfaire le jeu d'orbitales moléculaires conduisant à l'énergie minimum.

La procédure numérique pour résoudre les équations de Fock fonctionne par essais et erreurs. On se donne un premier lot d'orbitales moléculaires. Celui-ci permet de calculer les opérateurs G et F . Ensuite, l'équation 50 est résolue pour les n valeurs propres les plus basses et les orbitales moléculaires résultantes sont comparées avec les orbitales moléculaires initiales. Ce processus est répété de façon itérative jusqu'à ce que les énergies des orbitales diffèrent entre deux passages successifs d'une valeur inférieure à une limite définie au préalable. C'est la méthode de Hartree-Fock dite autoconsistante (*Self consistent Field SCF*).

Reste encore le problème de la base fonctionnelle initiale. Dans les logiciels modernes, certains lots de fonctions de base atomiques sont prédéfinis [25]. Celles-ci peuvent avoir des formes d'orbitales atomiques hydrogénoïdes [26] ($r^{n-1} \cdot e^{-\zeta r} \cdot Y(\theta, \varphi)$) ou être construites sur d'autres fonctions

qui peuvent être mathématiquement plus faciles à traiter (p. ex. orbitales gaussiennes [27]). Avant de commencer la procédure d'optimisation, les bases fonctionnelles des différents atomes d'une molécule sont combinées pour donner un premier lot de fonctions moléculaires.

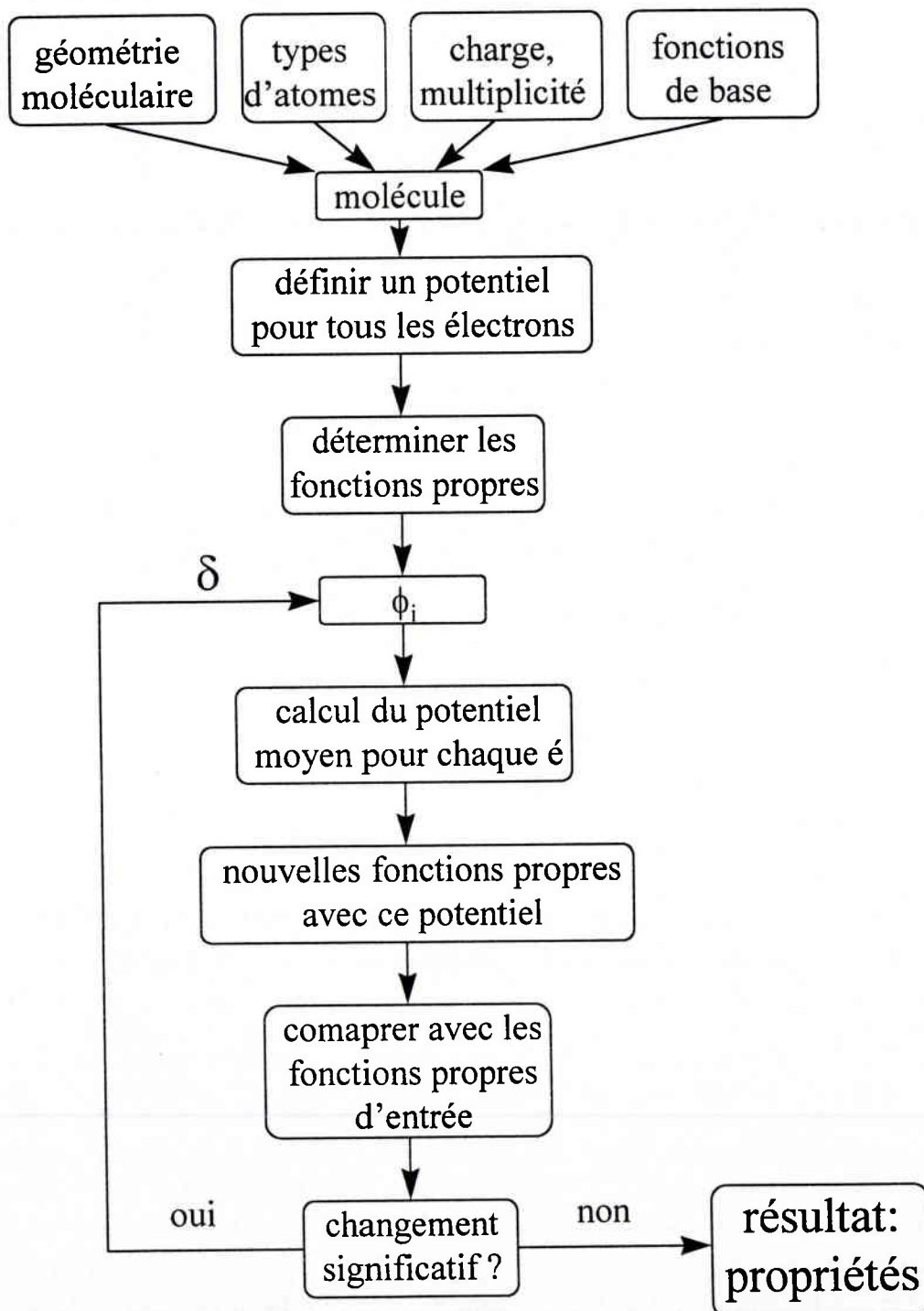


Fig. 6: Représentation schématique du procédé Hartree-Fock

Nous venons de donner des explications de la procédure Hartree-Fock autoconsistante en nous basant sur le cas d'une molécule dans un état singulet. Dans le cas étudié, on sait également que toutes les orbitales occupées existent en double, occupées par des électrons de spins opposés.

Parce que cette procédure utilise les mêmes orbitales pour des électrons de spin α et β , elle est qualifiée de restreinte et connue sous le sigle RHF [23] (*restricted Hartree-Fock*).

Pour l'étude de molécules de multiplicité supérieure à l'unité, il existe la méthode UHF [28] (*unrestricted Hartree-Fock*). Elle diffère du RHF dans le sens que la partie de spin est explicitement prise en compte. Fondamentalement, la procédure reste cependant la même.

Après cet exposé de la méthode Hartree-Fock, dégageons-en les points essentiels du point de vue qualitatif.

L'approximation de Born-Oppenheimer permet de réduire la fonction d'onde totale à une fonction d'onde électronique. L'équation de Schrödinger devient alors:

$$H_{\text{él}}\Psi_{\text{él}} = E_{\text{él}}\Psi_{\text{él}}. \quad (\text{éqn. 51})$$

De même, les effets magnétiques dus au spin et au mouvement des électrons sont négligés, ce qui permet d'appliquer l'équation 31.

Dans l'expression de l'hamiltonien électronique

$$H_{\text{él}} = T_{\text{él}} + V_{\text{éN}} + V_{\text{éé}}, \quad (\text{éqn. 52})$$

l'opérateur $V_{\text{éé}}$ agit sur deux électrons simultanément. C'est la raison pour laquelle il n'existe pas de solution analytique à l'équation de Schrödinger électronique.

L'astuce Hartree-Fock consiste à convertir l'opérateur $H_{\text{él}}$ en un opérateur qui n'agit formellement que sur des fonctions monoélectroniques. L'idée est de considérer que chaque électron est placé dans le champ moyen, supposé connu, créé par les autres électrons et les noyaux.

Ce dernier problème est résolu par la méthode variationnelle. De manière générale, le problème posé se présente comme suit: une équation aux valeurs propres (par exemple $H\Psi_i = E_i\Psi_i$) qui admet une infinité de solutions se révèle être insoluble analytiquement. On veut alors déterminer dans quelle mesure une fonction quelconque ξ pourrait constituer une approximation d'une certaine fonction propre Ψ_1 correspondant à la valeur propre E_1 . Pour cela, on définit la grandeur I , qui a la dimension d'une énergie, par

$$I = \frac{\langle \xi | H | \xi \rangle}{\langle \xi | \xi \rangle}. \quad (\text{éqn. 53})$$

Le théorème des variations stipule que l'inégalité $I-E_1 \geq 0$ est toujours vérifiée et que la valeur de cette différence exprime la qualité de la fonction ξ . Dans la limite où $\xi=\Psi_1$, I vaut exactement E_1 .

Le principe des variations permet d'optimiser de façon itérative la densité moyenne des $n-1$ électrons qui ne sont pas explicitement pris en compte.

Nous avons insisté sur les points essentiels des méthodes Hartree-Fock parce qu'elles sont à la base de nombreux calculs d'orbitales atomiques ou moléculaires. Un certain nombre de techniques plus avancées nécessitent comme point de départ des orbitales générées par un de ces procédés.

Pour illustrer ce chapitre, nous montrerons une représentation graphique de la densité électronique associée à l'orbitale occupée la plus haute en énergie (HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*) de la molécule KLi^+ . Ce genre d'images permet de se faire rapidement une idée des orbitales en 3D.

En effet, l'information obtenue sur cette orbitale moléculaire dans le logiciel GAMESS² [29] (*General Atomic and Molecular Electronic Structure System*) est celle-ci:

Elle résulte de la combinaison linéaire suivante d'orbitales atomiques

$$\Psi_{\text{HOMO}} = -0,02 (1s)_{\text{K}} + 0,08 (2s)_{\text{K}} + 0,01 (2p_z)_{\text{K}} - 0,31 (3s)_{\text{K}} - 0,03 (3p_z)_{\text{K}} + 0,87 (4s)_{\text{K}} - 0,11 (1s)_{\text{Li}} + 0,29 (2s)_{\text{Li}}$$

et son énergie est de $-9,5839$ eV.

Une représentation telle que celle montrée dans la figure 7 est beaucoup plus parlante. Elle a été générée avec le logiciel MOLDEN [30]. Les surfaces nodales sont essentiellement celles des orbitales atomiques $(2s)_{\text{Li}}$ et $(4s)_{\text{K}}$, qui ont les plus grandes contributions à l'orbitale moléculaire. Ces surfaces nodales se situent près des noyaux. Les parties externes de ces orbitales, donc celles qui se recouvrent, sont de même signe. C'est pourquoi un électron qui occupe cette orbitale moléculaire a un caractère liant.

² Il est question ici de la version "18 mars 1997" de ce logiciel

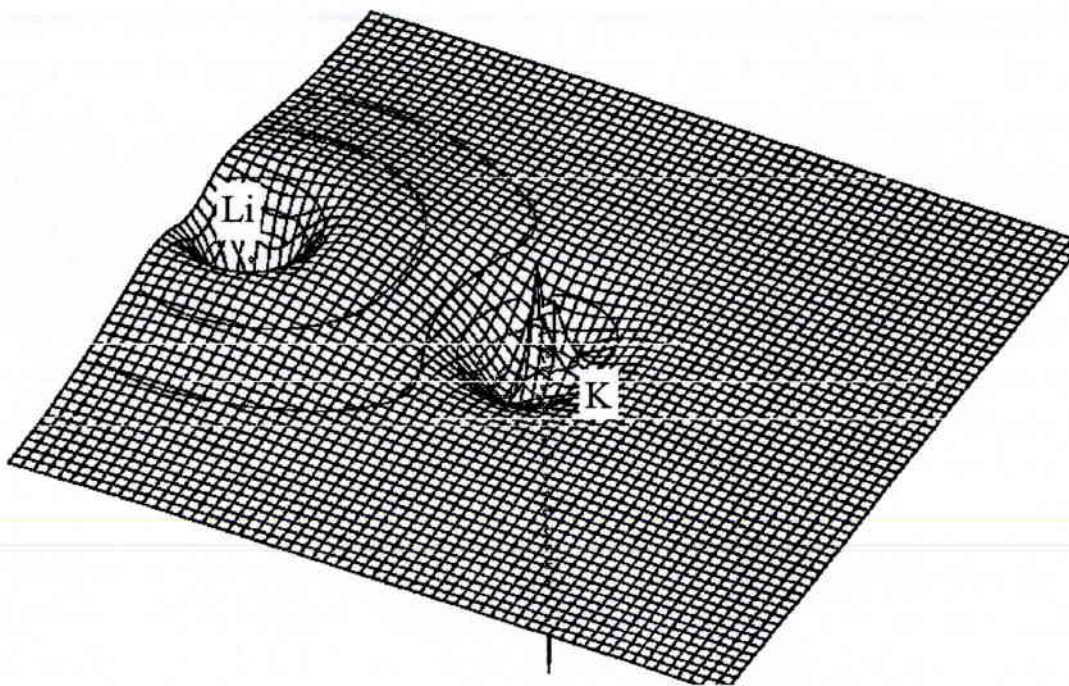


Fig. 7: Projection isométrique de la HOMO de l'ion moléculaire KLi^+ dans un plan contenant l'axe internucléaire.

I. 3. 3. Les méthodes Post-Hartree-Fock

Il existe un certain nombre de procédés plus évolués qui tiennent compte de l'interaction entre les électrons. Les trois plus répandus sont celui de Møller-Plesset [31,32] (MP), la méthode d'interaction configurationnelle [33,34] (CI) et le calcul SCF multiconfigurationnel [35] (MCSCF *Multi-Configurational SCF* ou CASSCF *Complete Active Space SCF*). Tous trois sont inclus dans le logiciel GAMESS. La différence entre l'énergie exacte non relativiste d'un système et son énergie à la limite Hartree-Fock est appelée énergie de corrélation [36]. Sa prise en compte est particulièrement importante lorsque des états sont dégénérés ou presque.

I. 3. 3. 1. Perturbation de Møller-Plesset

La méthode de Møller-Plesset est basée sur la théorie des perturbations. L'hamiltonien d'un système soumis à une perturbation peut être écrit comme

$$H = H_0 + \lambda H_p, \quad (\text{éqn. 54})$$

H_0 étant l'opérateur du système non perturbé et H_p celui correspondant à la perturbation. Dans le traitement de Møller-Plesset, H_0 est l'opérateur Hartree-Fock. L'équation aux valeurs propres correspondant au système

non perturbé ($H_0\Psi_k = E_k\Psi_k$) peut donc être résolue moyennant un procédé Hartree-Fock standard. Nous avons vu que les valeurs propres résultantes ne sont que des approximations des valeurs propres du système. Dans le formalisme de Møller-Plesset, la différence entre l'hamiltonien complet et celui de Hartree-Fock est traitée comme un opérateur de perturbation H_p . La théorie des perturbations est alors utilisée pour obtenir la fonction d'onde corrélée qui représente une meilleure approximation de la fonction propre du système.

Ce procédé est relativement facile à mettre en oeuvre du point de vue informatique. Les calculs de Møller-Plesset d'ordre 2 (MP2; le logiciel GAMESS ne permet pas le développement à un ordre plus élevé) demandent plus de ressources informatiques et allongent le temps de calcul. En plus, l'entrée des données n'est pas compliquée par rapport au calcul Hartree-Fock correspondant. Il s'agit donc d'un procédé efficace pour améliorer rapidement les énergies Hartree-Fock.

I. 3. 3. 2. Interaction configurationnelle

Cette méthode utilise les orbitales Hartree-Fock et leurs occupations électroniques comme point de départ. L'énergie du système correspondant est améliorée de la façon suivante.

Appelons Ψ_0 l'état fondamental résultant du modèle Hartree-Fock. Cet état est modifié par la sortie d'un électron de son orbitale initiale et son transfert dans une orbitale qui était virtuelle dans le modèle Hartree-Fock. De cette façon un état excité que nous appellerons Ψ_1 est produit. On sait qu'il est possible d'améliorer simultanément les états Ψ_0 et Ψ_1 en passant par une combinaison linéaire

$$\Psi = c_0\Psi_0 + c_1\Psi_1 \quad (\text{éqn. 55})$$

et en trouvant les valeurs optimales de c_0 et c_1 en résolvant le problème matriciel aux valeurs propres

$$HC = E SC, \quad (\text{éqn. 56})$$

H étant la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement:

$$H_{ij} = \int \phi_i^* H \phi_j d\tau \quad (\text{éqn. 57})$$

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau. \quad (\text{éqn. 58})$$

Les deux nouvelles solutions Ψ_0' et Ψ_1' sont des descriptions améliorées des états fondamental et excité pris en compte.

La technique que nous venons de décrire brièvement pourrait poser certains problèmes pratiques. D'abord, le nombre d'excitations possibles à prendre en compte devient prohibitif même pour des molécules à quelques atomes seulement. Pour éviter une explosion du nombre de combinaisons possibles, on définit un "espace actif". Il s'agit des orbitales à partir desquelles un ou deux électrons peuvent être excités ainsi que des orbitales initialement virtuelles susceptibles d'accueillir ces électrons. Une définition judicieuse de l'espace actif permet de faire un bon compromis entre la qualité du calcul et les ressources requises (temps de calcul et mémoire).

Un autre problème est de nature plus fondamentale. Les orbitales SCF virtuelles donnent une mauvaise image des états excités. Physiquement, elles décrivent un électron-test hypothétique dans le champ de la molécule neutre. Or une excitation électronique est une perturbation importante qui se répercute profondément, au moins sur les orbitales d'énergie supérieure à celle privée d'un électron. Le succès de cette méthode dépend donc de la qualité des orbitales virtuelles Hartree-Fock.

Ce type de calculs demande des ressources nettement plus importantes que pour un calcul MP2. Cette technique ne peut pas être appliquée de manière routinière et elle est limitée aux molécules à quelques atomes seulement.

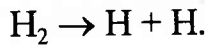
I. 3. 3. 3. SCF multiconfigurationnel (MCSCF)

La méthode d'interactions configurationnelles améliore l'approximation de la fonction d'onde par une optimisation de l'occupation électronique des orbitales. Dans la méthode MCSCF, le problème relié à la mauvaise qualité des orbitales virtuelles Hartree-Fock est amoindri. Tout comme dans la méthode d'interaction configurationnelle, l'occupation des orbitales est améliorée, mais en plus, les orbitales elles-mêmes sont améliorées par combinaison linéaire. Lors de chaque cycle, une optimisation par la méthode d'interaction configurationnelle est effectuée comme précédemment et suivie d'une optimisation des orbitales.

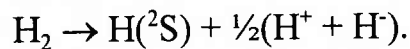
Cette technique réduit le problème de la qualité des orbitales SCF virtuelles, mais nécessite d'importantes ressources informatiques. Il va de soi que ces calculs sont encore plus lourds que les calculs CI. Ils ne sont donc applicables qu'à de petites molécules.

Nous allons terminer ce paragraphe par un exemple [37 (p.52)] montrant les limites du procédé autoconsistant et l'utilité de l'interaction configu-

rationnelle. Imaginons que nous voulions calculer l'énergie de dissociation de l'hydrogène moléculaire:



On sait que la dissociation qui nécessite le moins d'énergie est celle qui conduit à deux atomes d'hydrogène dans un état ^2S . Si l'on calcule au niveau Hartree-Fock l'énergie de la molécule à des distances internucléaires grandissantes, l'énergie effectivement déterminée correspond à la réaction



Ce problème est fréquemment rencontré lorsque les produits de réaction ont des électrons non appariés. L'énergie calculée est donc une moyenne entre celles correspondant aux ruptures homo- et hétérolithique. La technique Hartree-Fock n'est pas faite pour trouver par elle-même le meilleur état de la molécule étirée. En revanche, la méthode d'interaction configurationnelle trouve la meilleure combinaison d'états pour n'importe quelle géométrie (à condition que le calcul converge).

Un calcul d'interaction configurationnelle peut donc se révéler nécessaire dans certains cas.

I. 3. 4. La symétrie moléculaire et ses conséquences

Outre les développements mathématiques qui permettent d'améliorer les diverses procédures, des considérations de symétrie permettent de réduire au minimum l'ampleur des calculs décrits ci-dessus, et cela de façon exacte, sans approximation.

L'hamiltonien total a une propriété fondamentale qui permet de réduire considérablement les dépenses reliées à la recherche de la fonction d'onde: il est invariant sous l'effet de n'importe quelle opération de symétrie du groupe auquel la molécule appartient. La clé à la simplification est donc donnée par la théorie des groupes.

D'après la propriété indiquée ci-dessus, il s'en suit que la fonction d'onde exacte d'un état électronique appartient à une représentation irréductible du groupe de symétrie de la molécule. Comme la fonction d'onde est exprimée sous la forme d'un produit d'orbitales, ces dernières doivent nécessairement se répartir sur les représentations irréductibles du groupe.

Munis de cette constatation, nous pouvons combiner entre elles les orbitales de telle sorte que les nouvelles orbitales aient toutes une symétrie correspondant à l'une des représentations irréductibles du groupe ponctuel. Les orbitales qui ont été réorganisées lors de cette opération sont appelées orbitales de symétrie. Dorénavant, nous allons supposer que les orbitales appartiennent chacune à une représentation irréductible.

A partir de là, la dimension du problème des équations de Fock est réduite d'autant plus considérablement que la molécule est plus symétrique. En effet, le nombre de représentations irréductibles d'un groupe ponctuel augmente avec la symétrie. Or, seules les orbitales appartenant à la même représentation irréductible peuvent être combinées en donnant des intégrales de recouvrement (équation 58) non nulles. En regroupant les orbitales en fonction de leur symétrie, l'équation matricielle 50 d'ordre n est réduite à k équations matricielles d'ordre n_i , n_i représentant le nombre d'orbitales de symétrie i et k le nombre de représentations irréductibles du groupe.

Illustrons ces propos sur l'exemple de la base minimale de l'eau.

La molécule H_2O appartient au groupe C_{2v} , dont voici la table de caractères:

C_{2v}	E	$C_{2(z)}$	$\sigma_{(yz)}$	$\sigma'_{(xy)}$	
A_1	+1	+1	+1	+1	z
A_2	+1	+1	-1	-1	R_z
B_1	+1	-1	-1	+1	x, R_y
B_2	+1	-1	+1	-1	y, R_x

La base minimale est formée de l'ensemble des orbitales atomiques $\{1s_O, 2s_O, 2p_{xO}, 2p_{yO}, 2p_{zO}, 1s_A, 1s_B\}$ en repérant les deux atomes d'hydrogène par A et B. Nous considérerons l'orbitale $1s$ de l'oxygène comme orbitale de coeur; elle est donc supposée rester à l'état atomique dans le développement ultérieur.

Les deux orbitales $1s$ des atomes d'hydrogène doivent être combinées en orbitales de symétrie pour leur faire respecter les contraintes de symétrie imposées par la géométrie de la molécule. Elles sont définies par

$$1s_1 = c_1 \cdot 1s_A + c_2 \cdot 1s_B \text{ et}$$

$$1s_2 = c_1 \cdot 1s_A - c_2 \cdot 1s_B, \text{ avec } c_1 = c_2 \text{ par symétrie.}$$

Dans le cas présent, on voit aisément que les fonctions de base sont groupées comme suit par symétrie:

$1s_1, 2s_0$ et $2p_{z0} \in A_1$,

$2p_{x0} \in B_1$ et

$1s_2$ et $2p_{y0} \in B_2$.

Par conséquent l'équation matricielle d'ordre 6×6 est réduite à trois équations de dimensions 3×3 , 1×1 et 2×2 respectivement. Ce petit exemple illustre l'ampleur de la simplification résultant de l'application des propriétés de symétrie.

I. 3. 5. L'optimisation de la géométrie moléculaire

[38]

En général, les propriétés moléculaires intéressantes sont celles correspondant à certains points particuliers de la surface d'énergie potentielle. Ce sont le minimum absolu d'énergie, correspondant à la géométrie la plus stable, ou des maxima (absolus ou relatifs) correspondant à des états de transition. Les géométries correspondantes n'étant pas connues d'avance, on essaie de définir la molécule dans une géométrie supposée proche de celle à trouver et de faire varier les coordonnées de telle sorte qu'elles minimisent (ou maximisent) l'énergie du système.

Pour des molécules polyatomiques, une surface d'énergie peut en principe présenter plusieurs extréma. La localisation d'un minimum ou maximum ne garantit donc en aucune sorte qu'il s'agisse d'un extrémum absolu. Il n'existe pas encore de procédure mathématique pour résoudre ce problème; le bon sens doit s'y substituer. C'est pourquoi il est toujours nécessaire de comparer une géométrie calculée avec des données disponibles, par exemple la structure d'une molécule apparentée.

L'équilibre est défini comme un minimum dans la surface d'énergie potentielle; en ce point sa dérivée par rapport à n'importe quelle direction est positive.

Il existe plusieurs méthodes pour trouver le chemin depuis le point de départ vers le point recherché. Selon le problème posé, elles n'ont pas toutes la même efficacité. Des algorithmes différents sont en effet proposés pour être appliqués aux situations diverses qui peuvent se présenter: l'éloignement du point recherché, le nombre d'atomes de la molécule et la flexibilité de celle-ci. Remarquons que ces algorithmes sont applica-

bles à d'autres problèmes; ils sont donc décrits dans des textes relevant du domaine de l'informatique plutôt que de la chimie.

L'éloignement du point recherché peut être estimé par le gradient de l'énergie au point de départ: si le gradient est important ($>100 \text{ kJ}\cdot\text{Å}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), il est très probable que la surface puisse mal être approchée par une forme parabolique. Dans un tel cas, il est conseillé de s'approcher grossièrement de l'extrémum par une méthode très générale, même si elle est peu efficace. Il s'agit de procédés qui avancent par tâtonnement selon les directions de base et sans adaptation de la longueur des pas.

Ces techniques permettent de localiser approximativement la géométrie d'équilibre. On peut passer ensuite à des techniques plus sophistiquées qui avancent automatiquement dans la bonne direction et adaptent la longueur du pas en fonction des renseignements obtenus sur base des pas précédents. Comme ces techniques nécessitent plus de temps de calcul par pas, elles ne sont utilisées que lorsqu'on est sûr d'être près du point recherché, donc lorsqu'il ne reste plus beaucoup de pas à franchir. Certains logiciels sont capables de passer par eux-mêmes d'un algorithme à l'autre.

Nous avons parlé jusqu'ici du cas général où les $3N-6$ coordonnées internes ($3N-5$ dans le cas de molécules linéaires) sont optimisées en parallèle. On peut dans de nombreux cas réduire la dimension du problème en fixant des contraintes, comme par exemple un angle de liaison. Pour être complet, signalons encore que les coordonnées peuvent être définies dans un système cartésien ou interne (longueurs et angles de liaison).

I. 4. CONCLUSION

Nous venons de présenter la technique SIMS et en particulier l'instrument qui a servi à cette étude. En ce qui concerne l'instrumentation, nous nous sommes limités aux caractéristiques dont il sera question dans la suite.

Comme l'emploi de méthodes *ab initio* [39] n'est pas répandue en SIMS, leur présentation a été plus détaillée. Le modèle Hartree-Fock est à la base des calculs qui seront présentés. La connaissance de son principe de fonctionnement est indispensable pour apprécier les résultats obtenus par

n'importe quelle méthode *ab initio*, que ce soit Hartree-Fock ou une autre technique plus sophistiquée.

En pratique, ces méthodes font largement appel à la théorie des groupes pour alléger les calculs. Des connaissances de base de cette théorie sont donc très utiles, même s'il suffit en principe de connaître le groupe de symétrie correspondant à une géométrie donnée.

En revanche, la détermination d'une géométrie d'équilibre peut en principe se faire en utilisant un algorithme adapté. Hormis d'éventuels problèmes de convergence avec un algorithme inadéquat, le choix se répercute plutôt sur le temps de calcul que sur le résultat.

Finissons ce chapitre avec une remarque pratique. Tous ces calculs sont complexes et nécessitent des ressources informatiques importantes. Pour donner un ordre de grandeur, un calcul Hartree-Fock se fait en quelques minutes pour une petite molécule, alors qu'un calcul MCSCF dure des heures, voire des jours. Ces durées ne sont évidemment données qu'à titre indicatif; elles varient d'un système à l'autre et bien-sûr de l'ordinateur utilisé.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. J. Pellin, J. W. Burnett *Pure & Appl. Chem.* **65(11)**, 2361 (1993)
- [2] A. Benninghoven *Phys. Stat. Solidi* **34**, K169 (1969)
- [3] H. Gnaser *Surf. Interface Anal.* **25**, 737 (1997)
- [4] P. C. Zalm *Vacuum* **45(6/7)**, 753 (1994)
- [5] A. Benninghoven, F. G. Rüdenauer, H.W. Werner dans *Secondary Ion Mass Spectrometry*, John Wiley & Sons (1987)
- [6] R. P. H. Garten, H. W. Werner *Anal. Chim. Acta* **297**, 3 (1994)
- [7] F. G. Rüdenauer *Anal. Chim. Acta* **297**, 197 (1994)
- [8] A. Ishitani, A. Karen, S. Tomita, K. Okuno dans *Proceedings SIMS IX* éd. par A. Benninghoven, Y. Nihei, R. Shimizu, H. W. Werner, John Wiley & Sons, p. 99 (1994)
- [9] E. de Chambost, F. Hillion, B. Rasser, H.-N. Migeon dans *Proceedings SIMS VIII* éd. par A. Benninghoven, K. T. F. Janssen, J. Tümpner, H. W. Werner, John Wiley & Sons, p. 207 (1992)

- [10] B. Rasser, D. Renard, M. Schuhmacher dans *Proceedings SIMS IX* éd. par A. Benninghoven, Y. Nihei, R. Shimizu, H. W. Werner, John Wiley & Sons, p. 278 (1994)
- [11] W. Bieck, B. Rasser, M. Schuhmacher, P. Sudraud, H.-N. Migeon dans *Proceedings SIMS X* éd. par A. Benninghoven, B. Hagenhoff, H. W. Werner, John Wiley & Sons, p. 975 (1997)
- [12] W. Bieck, H. Gnaser, H. Oechsner *J. Vac. Sci. Technol. A* **12(4)**, 2537 (1994)
- [13] H. A. Storms, K. F. Brown, J. D. Stein *Anal. Chem.* **49(13)**, 2023 (1977)
- [14] J. J. LeGoux, H.-N. Migeon dans *Proceedings SIMS III* éd. par A. Benninghoven, J. Giber, J. László, M. Riedel, H. W. Werner, Springer-Verlag, p. 52 (1982)
- [15] Z. Jiang, P. F. A. *Surf. Interf. Anal.* **25**, 817 (1997)
- [16] J. Großer dans *Einführung in die Teilchenoptik* Teubner-Verlag, Stuttgart (1983)
- [17] H. Wollnik dans *Optics of Charged Particles* Academic Press, London (1987)
- [18] M. Lepareur *Rev. Techn. Thomson-CSF* **12(1)**, 225 (1980)
- [19] E.-H. Cirlin, J. J. Vajo, T. C. Hasenberg *J. Vac. Sci. Technol. B* **12(1)**, 269 (1994)
- [20] R. McWeeny *Nature* **243**, 196 (1973)
- [21] D. R. Hartree *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **24**, 89 (1927)
- [22] V. Fock *Z. Phys.* **61**, 126 (1930)
- [23] C. C. J. Roothaan *Rev. Mod. Phys.* **23(2)**, 69 (1951)
- [24] M. Goepfert-Mayer, A. L. Sklar *J. Chem. Phys.* **6**, 645 (1938)
- [25] E. R. Davidson, D. Feller *Chem. Rev.* **86**, 681 (1986)
- [26] J. Brickmann *Chemie in unserer Zeit* **12**, 23 (1978)
- [27] S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, H. Tatewaki dans *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Elsevier, Amsterdam (1984)
- [28] J. A. Pople, R. K. Nesbet *J. Chem. Phys.* **22**, 571 (1954)
- [29] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L.

- Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993)
- [30] G. Schaftenaar *QCPE Bulletin* **12**, 3 (1992)
- [31] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **166**, 275 (1990)
- [32] P. J. Knowles, J. S. Andrews, R. D. Amos, N. C. Handy, J. A. Pople *Chem. Phys. Lett.* **166**, 275 (1991)
- [33] B. Brooks, H. F. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **70**, 5092 (1979)
- [34] B. Brooks, W. Laidig, P. Saxe, N. Handy, H. F. Schäfer *Physica Scripta* **21**, 312 (1980)
- [35] R. Shepart *Adv. Chem. Phys.* **69**, 63 (1987)
- [36] P.-O. Löwdin *Adv. Chem. Phys.* **2**, 207 (1959)
- [37] A. Hinchliffe dans *Computational Quantum Chemistry* John Wiley & Sons (1988)
- [38] R. W. Kunz dans *Molecular Modelling für Anwender* Teubner Studienbücher Chemie (1997)
- [39] R. G. Parr, D. O. Craig *J. Chem. Phys.* **18**, 1561 (1950)

CHAPITRE II

PULVÉRISATION ET PROCESSUS ASSOCIÉS

II. 1. DESCRIPTION PHÉNOMÉNOLOGIQUE

L'impact d'un ion possédant une énergie cinétique de quelques keV sur un corps solide y engendre des modifications de structure et éventuellement de composition aux environs du point d'impact. La zone endommagée a une étendue définie par les paramètres expérimentaux tels que l'angle d'incidence, l'énergie d'impact et la nature de l'ion primaire.

Les perturbations proviennent de l'intercalation violente des ions primaires dans le réseau atomique de la cible. Les premiers atomes de la cible heurtés par l'ion primaire acquièrent à leur tour assez d'énergie cinétique pour perturber le réseau avoisinant. De proche en proche, l'impulsion initiale est propagée dans la cible autour du point d'impact. On parle alors de cascade de collisions.

Les atomes voisins de l'ion incident sont fortement écartés de leur position d'équilibre. L'ion primaire transmet ainsi une fraction de son énergie cinétique initiale aux atomes voisins et continue son parcours durant lequel il entre en collisions successives jusqu'à épuisement de son énergie cinétique et reste alors implanté dans la cible.

Parmi les nombreux atomes en mouvement, certains se dirigent de l'intérieur de la cible vers la surface. Il faut remarquer que le retournement de la quantité de mouvement [1] est l'effet le plus important, le transport de matière étant très limité. Les atomes situés suffisamment près de la surface peuvent recevoir une énergie cinétique suffisante pour

être éjectés du solide. Ce sont les particules pulvérisées. La profondeur d'émission est limitée aux premières couches atomiques [2 (p.169),3].

Dans le flux de particules secondaires, il n'y a pas que des atomes neutres et ionisés, mais également des photons, des électrons et même de molécules. Ce flux est également lieu de transferts de charge et de réactions chimiques où des molécules peuvent se former ou, au contraire, se fragmenter.

Parmi les ions moléculaires obtenus sous l'effet d'un bombardement primaire d'ions césium, ceux de type MCs^+ et MCs_2^+ , M étant l'élément d'intérêt, revêtent une importance particulière au niveau analytique bien que l'information analytique portée par ces ions soit encore peu étudiée. Aussi l'étude de leur origine, en particulier de la profondeur d'information, contribue à déterminer les renseignements fournis par le suivi des divers types d'ions.

Le processus de pulvérisation, éventuellement combiné avec une ionisation, est d'une grande complexité à cause de la multitude de processus interdépendants qui y interviennent. C'est pourquoi un grand nombre d'expérimentateurs et de théoriciens ont travaillé au développement des modèles rendant compte des effets du bombardement primaire au niveau de l'échantillon [4 (p. 7)] d'une part, et de l'émission de particules [2] suite à cette perturbation d'autre part. Les modèles se rapportant à l'émission de molécules sont des extensions de ceux qui s'appliquent à l'éjection d'atomes. Pour les molécules, la formation ou la survie de la liaison chimique intervient comme un paramètre supplémentaire.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous proposons de présenter les caractéristiques de la pulvérisation et de la formation de molécules ainsi que l'ionisation qui peut accompagner ces processus. Cela nous permettra de montrer l'importance des ions moléculaires du type MCs^+ et MCs_2^+ .

II. 2. BASES THÉORIQUES

II. 2. 1. Effets du bombardement ionique sur l'échantillon

II. 2. 1. 1. Définitions

Des ions projetés sur un solide avec une énergie cinétique dépassant un certain seuil pénètrent dans le matériau. Par collisions avec des atomes de la cible, ils cèdent une partie de leur énergie. Nous considérerons uniquement les collisions binaires, c'est-à-dire limitées à deux partenaires.

Selon l'énergie et la masse de l'ion primaire, on distingue trois régimes [2 (p. 3)] de cascades de collision:

- Pour un bombardement à basse énergie avec des ions légers, le nombre d'atomes simultanément en mouvement est très limité. On parle alors de régime à un choc (*single knockon*).
- Dans la gamme des énergies moyennes (> 1 keV) ou sous bombardement avec des ions lourds, les atomes simultanément en mouvement sont plus nombreux et plus concentrés. Lorsque les atomes-cible sont au repos entre deux collisions successives, on parle de régime de cascade linéaire (*linear cascade*). C'est ce modèle qui décrit le mieux les conditions SIMS usuelles.
- Avec des ions primaires de très haute énergie (> 10 keV) et lourds, la perturbation est encore plus dense. Les atomes de la zone affectée sont dans un état quasi-gazeux. Une fraction non négligeable des atomes concernés subissent l'effet cumulé de plusieurs chocs successifs. Dans ces conditions, des effets non linéaires se manifestent. Cette situation est appelée régime de pointe de collision (*collision spike*).

Notons que quel que soit le régime d'application, la durée de la perturbation est de l'ordre de 10^{-14} à 10^{-13} s. Dans la suite, sauf indication contraire, nous limiterons les discussions au régime de cascade linéaire.

Commençons par la définition de quelques grandeurs essentielles pour décrire l'interaction d'une particule incidente avec un solide. Désignons par α l'angle d'incidence des ions primaires par rapport à la normale de la surface. Dans le solide, chaque ion primaire subit des déviations aléatoires avant d'arriver au repos. La distance effectivement parcourue dans

l'échantillon est appelée la portée P. Elle peut être théoriquement décrite par la perte d'énergie subie par l'ion primaire lors des collisions avec les atomes de la cible. Deux types de freinage sont à envisager: celui dû à l'interaction coulombienne entre noyaux et celui dû aux excitations électroniques. La perte différentielle d'énergie de la particule incidente en fonction de la distance parcourue est appelée pouvoir d'arrêt (*stopping power*) et peut être exprimée comme

$$\frac{dE}{dP} = \left(\frac{dE}{dP} \right)_n + \left(\frac{dE}{dP} \right)_e, \quad (\text{éqn. 1})$$

les indices n et é indiquant les deux origines du freinage. L'intégration de cette équation conduit à

$$P = \int_{E_0}^0 \frac{1}{\left(\frac{dE}{dP} \right)_n + \left(\frac{dE}{dP} \right)_e} dE \quad (\text{éqn. 2})$$

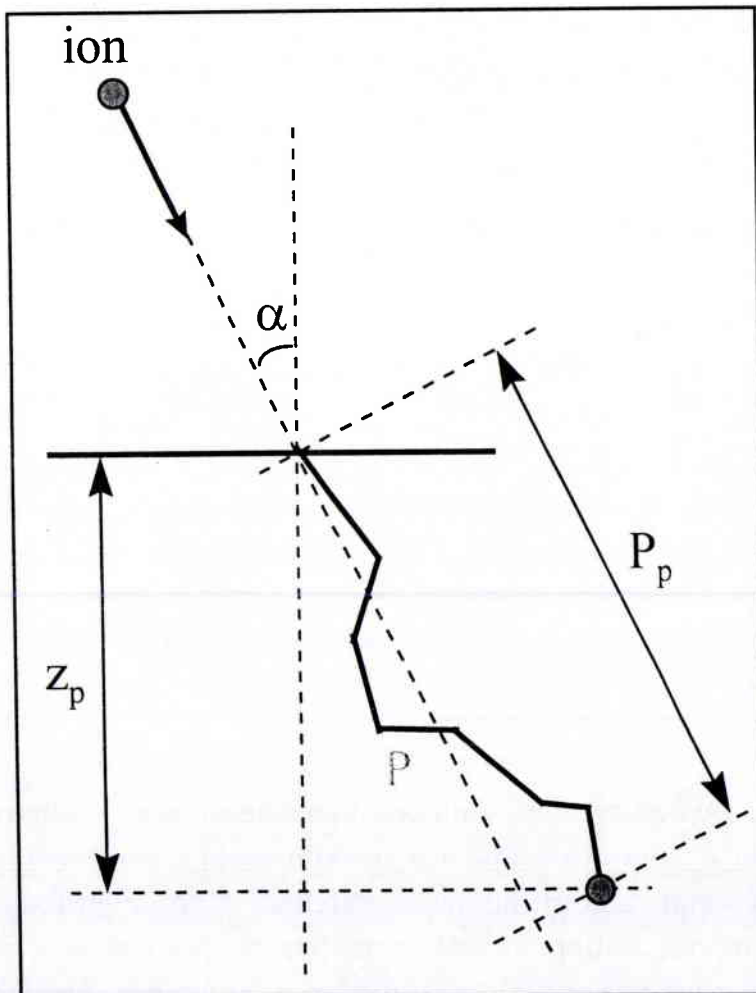


Fig. 1: Définition de la portée (absolue) P, la portée projetée P_p et la profondeur z_p

La définition d'un potentiel d'interaction [5 (p. 12)] approprié permet de calculer la portée moyenne \bar{P} . On définit par portée projetée P_p (*projected range*) la distance parcourue dans la direction incidente depuis la surface jusqu'à l'arrêt. Dans le régime des cascades linéaires (énergie d'impact dans le domaine du keV), les interactions élastiques dominent et l'on obtient comme valeur moyenne

$$\bar{P}_p = \bar{P} \cdot \cos \alpha . \quad (\text{éqn. 3})$$

Dans ce régime, \bar{P}_p évolue avec l'énergie primaire comme [4 (p. 43)]

$$\bar{P}_p \propto \left[E_0 \cdot \left(\frac{Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}}{Z_1 Z_2} \right) \right]^{2/3} \cdot m_c, \text{ où} \quad (\text{éqn. 4})$$

E_0 est l'énergie d'impact, Z_1 et Z_2 représentent le numéro atomique de l'ion primaire et celui d'un atome de la cible. Ce dernier a une masse m_c .

La portée projetée moyenne est donc proportionnelle à $E_0^{2/3}$.

Dans le domaine d'énergie primaire élevée (> 100 keV), des transferts d'énergie inélastiques (excitations électroniques) contribuent sensiblement à la perte d'énergie de la particule incidente. \bar{P}_p dépend alors de façon linéaire de l'énergie d'impact [4 (p. 43)]:

$$\bar{P}_p \propto E_0 \cdot \frac{\sqrt{Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}}}{Z_1 Z_2} \cdot m_2 \quad (\text{éqn. 5})$$

Une autre grandeur importante est la profondeur par rapport à la surface de l'échantillon à laquelle l'ion primaire est stoppé. Elle est notée z_p et vaut généralement de l'ordre d'une dizaine de nm pour des impacts de quelques keV. Les paramètres P_p et z_p sont d'un intérêt pratique beaucoup plus grand que P ; ils sont reliés entre eux par

$$z_p = \bar{P}_p \cdot \cos \alpha . \quad (\text{éqn. 6})$$

En raison du caractère statistique de la succession de collisions, les paramètres P_p et z_p sont des grandeurs distribuées de manière approximativement gaussienne autour de leurs valeurs les plus probables. Comme l'échantillon ne contient initialement pas de césium, le césium est implanté avec une certaine distribution en profondeur. Au début du bom-

bardement, l'évolution en fonction du temps t de la concentration $c(t)$ en surface de l'espèce primaire [6] peut être exprimée par

$$c(t) = \frac{\alpha \cdot n_t}{2Y_t} \cdot \left[\operatorname{erf}\left(\frac{t \cdot z - \bar{P}_p}{\sqrt{2} \cdot \Delta P_p}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{\bar{P}_p}{\sqrt{2} \cdot \Delta P_p}\right) \right]. \quad (\text{éqn. 7})$$

α est le coefficient d'accomodation (=1-coefficient de réflexion), n_t la densité en volume, z la vitesse d'érosion de l'échantillon, ΔP_p la déviation standard de P_p et erf la fonction d'erreur définie par

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-z^2) dz. \quad (\text{éqn. 8})$$

Remarquons qu'une petite fraction des ions primaires sont réfléchis [7] par la surface; ces ions primaires ne sont donc pas implantés dans l'échantillon.

La situation opposée, une implantation beaucoup plus profonde, peut également se produire. Pour cela, il est nécessaire d'avoir une cible cristalline présentant une direction de faible densité atomique et un angle d'incidence correspondant à cette direction. Ce phénomène est connu sous le nom de *channeling* [4 (p. 47)].

II. 2. 1. 2. Le mélange atomique de la cible

Le déplacement d'atomes dans le solide cause une redistribution locale des atomes pouvant modifier la composition du solide. Cet effet est le résultat de plusieurs processus initiés par le bombardement ionique [4 (chap. 2)] (fig. 2).

Lorsque l'ion primaire cède une énergie élevée à un atome de la cible, celui-ci est projeté plus ou moins dans la direction d'impact. Ces collisions, qui conservent donc dans une certaine mesure la mémoire du caractère directionnel de l'impact primaire, sont peu nombreuses; les déplacements correspondants des atomes sont appelés reculs primaires. Dans leur ensemble, ces collisions conduisent au mélange par recul primaire (*primary recoil mixing*).

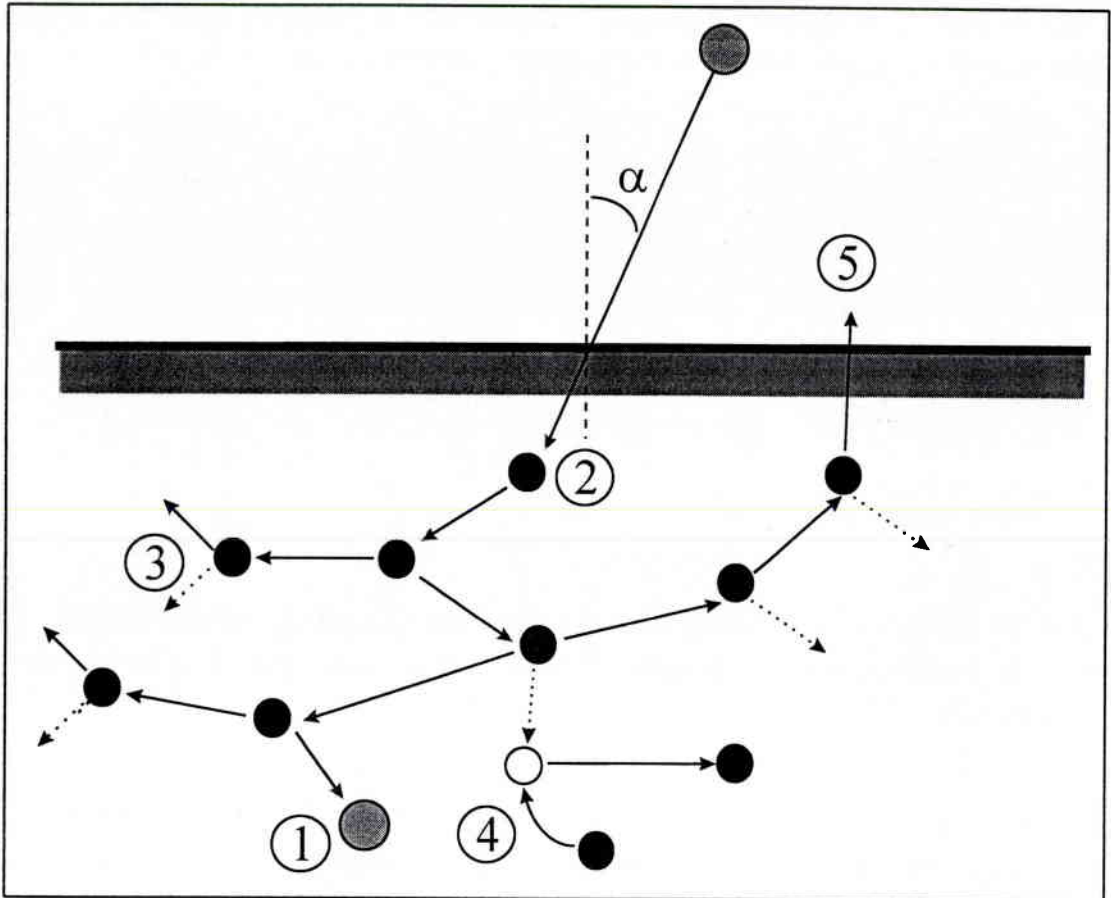


Fig. 2: Processus induits par le bombardement dans l'échantillon: (1) implantation, (2) mélange par recul, (3) mélange par cascade, (4) diffusion poussée par radiation, (5) pulvérisation

Les collisions devenant plus nombreuses et moins énergétiques, les atomes de la région concernée subissent tant de collisions que leur mouvement devient incohérent. On parle alors de cascade de collisions et de mélange par cascade (*cascade mixing*). Le mouvement des atomes a perdu sa directionalité: à partir d'un ion de vitesse bien définie, la situation évolue vers grand nombre d'atomes se partageant de façon aléatoire l'énergie initiale; la perturbation devient isotrope.

Le bombardement ionique cause des défauts cristallins comme ceux dus à l'exposition à un rayonnement photonique. Ces défauts facilitent le mélange atomique. En raison de l'analogie des effets, on appelle ce phénomène diffusion poussée par radiation (*radiation enhanced diffusion*).

Le solide perturbé se relaxe au bout d'un temps très court. Néanmoins, la structure de la région perturbée se réorganise [8] sous l'effet de l'apport d'énergie par l'ion primaire. Ce rééquilibrage, combiné à la pulvérisation, est à l'origine de profondes modifications de composition sur la profondeur de la zone perturbée. La couche qui a subi ces modifications de structure et de composition est appelée couche altérée (*altered layer*).

Elle a typiquement une épaisseur d'environ le double de la profondeur d'implantation z_p .

Avant de passer à la pulvérisation, étudions de manière plus quantitative la redistribution de l'énergie dans la cible.

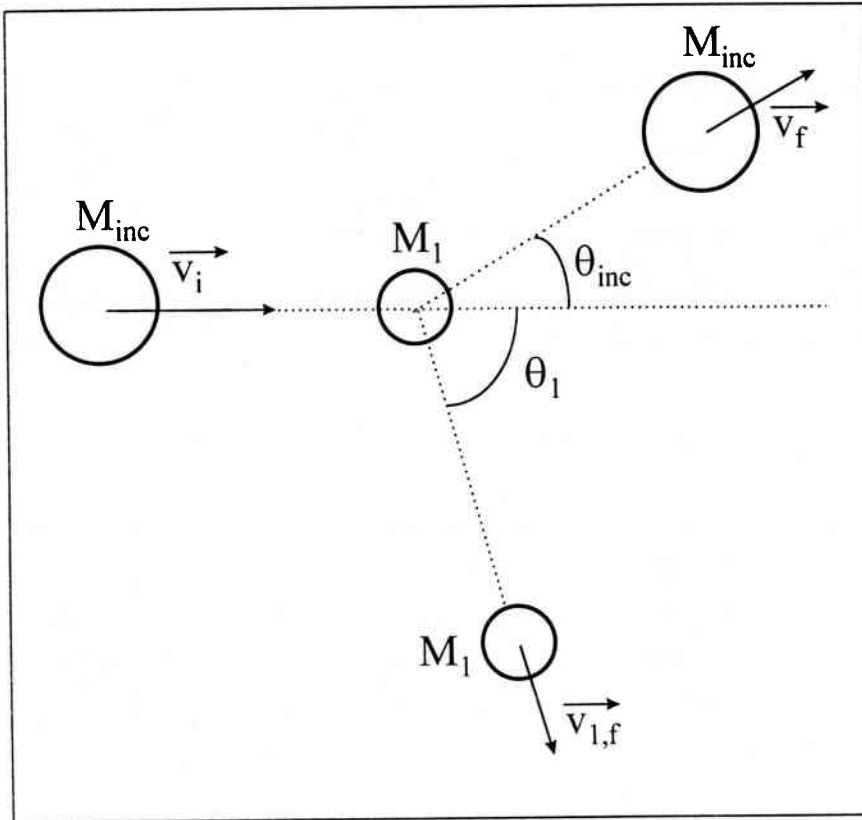


Fig. 3: Définition des paramètres importants d'une collision entre une particule incidente de masse M_{inc} et une particule de masse M_1 initialement au repos

Au cours d'un choc non central, la particule incidente est diffusée d'un angle maximal θ_{inc}^{max} défini par:

$$\sin \theta_{inc}^{max} = \frac{M_1}{M_{inc}}, \quad M_{inc} \geq M_1. \quad (\text{éqn. 9})$$

La particule 1 acquiert une vitesse suivant une direction formant angle θ_1 avec la direction de la vitesse initiale de la particule incidente. Cet angle est défini par

$$\theta_1 = \frac{\pi}{2} - \frac{\theta_{inc}}{2}. \quad (\text{éqn. 10})$$

Lors d'une collision élastique entre une particule incidente d'énergie cinétique E et une autre initialement au repos, la fraction maximale de

l'énergie cinétique transférée sur cette dernière est définie par le paramètre γ :

$$\gamma = \frac{4M_{inc}M_1}{(M_{inc} + M_1)^2}. \quad (\text{éqn. 11})$$

L'énergie maximale reçue par la seconde particule est donc

$$T = E \cdot \gamma. \quad (\text{éqn. 12})$$

Cette relation est confirmée par des modélisations numériques [9].

Définissons un potentiel d'interaction purement répulsif entre deux atomes dans le solide par une fonction du type

$$V(d) \propto \left(\frac{1}{d}\right)^{1/m} \quad (\text{éqn. 13})$$

où d est la distance internucléaire et m un paramètre empirique caractérisant l'interaction entre les deux atomes. Plus m est grand, plus ce potentiel est répulsif à courte distance et plus sa portée est grande. Une approximation [10] de la section efficace de collision de Thomas-Fermi est donnée par

$$d\sigma = \frac{c}{E^m \cdot T^{1+m}} dT, \text{ avec} \quad (\text{éqn. 14})$$

$$c = \frac{\pi}{2} \cdot \lambda_m \cdot a^2 \cdot \left(\frac{2Z_{inc}Z_1e_0^2}{a}\right)^{2m} \cdot \left(\frac{M_{inc}}{M_1}\right)^m. \quad (\text{éqn. 15})$$

Z_{inc} et Z_1 sont les charges nucléaires des deux atomes concernés, e_0 la charge élémentaire, λ_m une constante et a le rayon d'écran de Thomas-Fermi.

Un atome en mouvement subit une perte d'énergie en fonction du chemin parcouru qui est donnée par

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dx} &= -n \int T d\sigma \\ &= -n \cdot S_{nuc}(E), \end{aligned} \quad (\text{éqn. 16})$$

n est la densité atomique en nombre du milieu. S_{nuc} est la section efficace d'arrêt nucléaire (*nuclear cross section*), traduisant l'opposition présentée par un atome à un autre atome en mouvement dans le milieu solide par interaction coulombienne de leurs noyaux. Elle s'exprime explicitement par [11]:

$$S_{\text{nuc}}(E) = \frac{c}{1-m} \cdot \gamma^{1-m} \cdot E^{1-2m}. \quad (\text{éqn. 17})$$

Ce paramètre dépend du rapport de masse des atomes présents par l'intermédiaire du paramètre c (éqn. 15). Les équations 15 et 17 montrent que non seulement des éléments différents peuvent avoir des S_{nuc} différents, mais même des isotopes d'un même élément. Outre la charge nucléaire intervient en effet également la masse des partenaires de collision. Le déplacement est donc accompagné de forces de frottement différentes pour des isotopes d'un même élément. Cela se répercute sur la distance parcourue par les divers isotopes jusqu'à épuisement de leur énergie:

$$\begin{aligned} P(E) &= \int_0^E \frac{1}{n \cdot S_{\text{nuc}}(E')} dE' \\ &= \frac{1-m}{2m} \cdot \frac{\gamma^{m-1}}{n \cdot c} \cdot E^{2m}. \end{aligned} \quad (\text{éqn. 18})$$

La différence de mobilité des divers isotopes d'un élément se traduit par des énergies cinétiques moyennes différentes. Celui qui a la plus grande énergie moyenne a le plus de chances d'être pulvérisé parce que son environnement représente pour lui un obstacle moindre que pour d'autres isotopes. C'est ainsi que s'explique la pulvérisation isotopique préférentielle.

En effet, nous avons pour deux isotopes A et B de masse M_A et M_B

$$\frac{S_{\text{nuc}}^A(E)}{S_{\text{nuc}}^B(E)} = \left(\frac{M_A}{M_B} \right)^{1-3m} \cdot \left(\frac{M_{\text{inc}} + M_B}{M_{\text{inc}} + M_A} \right)^{2(1-m)}. \quad (\text{éqn. 19})$$

La modification des concentrations des divers constituants de l'échantillon s'explique par des efficacités de pulvérisation qui ne sont pas les mêmes pour toutes les espèces. Le phénomène de la pulvérisation sera présenté plus loin. Restons provisoirement à son effet.

Imaginons un échantillon binaire, formé des espèces A et B en concentrations respectives c_A et c_B . Remarquons que le terme espèce peut signi-

fier dans ce contexte aussi bien élément qu'isotope. Supposons que l'espèce A soit pulvérisée plus efficacement que B. Au début de la pulvérisation, la concentration relative de A est plus grande dans le flux des particules pulvérisées que dans la masse de l'échantillon. A fur et à mesure que cette situation perdure, l'espèce A est appauvrie dans les couches superficielles de l'échantillon. Au bout d'un certain temps, les concentrations relatives de A et B en surface sont telles que le flux des particules pulvérisées reflète exactement les concentrations dans la masse de l'échantillon. On parle alors d'équilibre de pulvérisation.

Avant d'approfondir l'étude de la pulvérisation préférentielle, nous allons montrer les paramètres déterminants et donner la définition des grandeurs qui caractérisent la pulvérisation.

II. 2. 2. La pulvérisation

II. 2. 2. 1. Définitions

La grandeur de base décrivant la pulvérisation est le rendement de pulvérisation. Il indique le nombre moyen de particules éjectées de l'échantillon par impact primaire. Comme nous venons de le voir, les processus induits dans l'échantillon par ces impacts sont de nature statistique; la même caractéristique s'applique donc à l'émission. Ainsi toutes les théories relatives à la pulvérisation ne sont applicables qu'à de grands nombres de processus individuels.

Commençons par discuter les paramètres expérimentaux qui influent sur la pulvérisation.

L'énergie primaire joue évidemment un rôle important. En dessous d'un certain seuil, la pulvérisation n'est pas possible [12]. Pour qu'un atome puisse être pulvérisé, il doit accumuler une énergie cinétique supérieure à son énergie de liaison. Cette dernière est en général assimilée à l'énergie de sublimation [13] du matériau cible. Au-delà du seuil, le rendement de pulvérisation augmente exponentiellement avec l'énergie d'impact. Au-delà de 1 keV d'énergie primaire, cette dépendance devient linéaire avant de plafonner aux environs de 10 à 100 keV. Ces trois domaines correspondent aux trois régimes de cascade de collisions décrits plus haut (§ II.2.1.1).

La nature du matériau cible influe également sur le rendement de pulvérisation. Les dépendances sont cependant moins univoques. Les atomes de la cible sont en effet caractérisés par plusieurs grandeurs qui se réper-

cutent chacune à sa façon sur la pulvérisation. Citons dans ce contexte leur masse, leur structure électronique ainsi que la cristallinité du réseau. Il en résulte que des prévisions très générales seulement peuvent être faites.

La nature des ions incidents influe fortement sur les rendements de pulvérisation. La masse intervient par le biais de la densité d'énergie déposée dans l'échantillon. L'élément incident peut également avoir sa répercussion sur l'énergie de liaison en surface (\approx énergie de sublimation) du matériau bombardé. Par ce biais il peut donc favoriser ou inhiber la pulvérisation. En outre, l'état dans lequel une particule est émise dépend sensiblement des niveaux énergétiques de cette dernière et de la surface. Ainsi, il est bien connu qu'un élément primaire électronégatif favorise l'émission d'ions positifs et vice-versa [14].

On peut faire la distinction entre les ions primaires élémentaires et moléculaires. Les premiers, plus largement utilisés, causent des dégâts plus importants que les seconds. L'utilisation d'ions primaires moléculaires est donc un moyen d'effectuer une pulvérisation douce, limitant les dégâts causés dans le matériau.

La charge de l'ion primaire influe sensiblement sur le rendement d'ionisation, mais les tendances ne sont pas bien définies. Les études de cette influence sont très limitées. Néanmoins, l'utilisation d'ions primaires lourds hautement chargés [15] constitue un moyen de pulvérisation très doux, mais très efficace. Avec cette méthode, le rendement de pulvérisation varie linéairement avec la charge de l'ion primaire.

Après avoir discuté les divers paramètres expérimentaux intervenant dans la cascade de collisions, nous passerons maintenant à l'effet recherché, c'est-à-dire la pulvérisation. Elle est caractérisée par le rendement de pulvérisation noté Y . On en distingue plusieurs types:

Le rendement de pulvérisation total est défini comme le nombre moyen de particules pulvérisées par impact primaire:

$$Y_{\text{tot}} = \frac{N_{\text{émis}}}{N_{\text{incident}}} \quad (\text{éqn. 20})$$

Le rendement de pulvérisation partiel est défini de manière analogue. Il s'agit du nombre moyen de particules d'un type particulier émis par ion incident:

$$Y_i = \frac{N_i}{N_{\text{incident}}}. \quad (\text{éqn. 21})$$

Il est évident que le rendement total est relié aux rendements partiels par

$$Y_{\text{tot}} = \sum_i Y_i. \quad (\text{éqn. 22})$$

Un troisième type de rendement de pulvérisation est appelé rendement de pulvérisation d'un composant (*component sputtering*), noté Y_i^c . C'est le rendement de pulvérisation partiel Y_i normalisé à concentration unitaire ($c_i=1$). Il est défini par

$$Y_i^c = \int_0^{\infty} y_i(z) dz, \quad \text{où} \quad (\text{éqn. 23})$$

$$y_i(z) = \frac{1}{c_i} \cdot \frac{\partial Y_i}{\partial z}. \quad (\text{éqn. 24})$$

$y_i(z)$ est la distribution de la profondeur d'origine des particules pulvérisées de type i .

Terminons ce paragraphe par une estimation de la densité de cascades de collisions. Prenons comme exemple un faisceau primaire statique de courant 10 nA ($6,24 \cdot 10^{10}$ ions·s⁻¹) et un diamètre de spot de 10 μm (surface bombardée = 78,5 μm²). Le flux de particules primaires est donc de $8,0 \cdot 10^8$ ions·μm⁻²·s⁻¹. En supposant qu'une cascade dure environ 10⁻¹² s, $8 \cdot 10^4$ cascades sont actives simultanément par μm². Cette valeur est à rapporter à la densité surfacique (typiquement de 10⁷ at·μm⁻²).

Cette estimation montre que la probabilité d'un recouvrement entre cascades est très faible ($< 10^{-10}$) et que par conséquent les cascades restent essentiellement individuelles. Ceci signifie que l'émission de molécules résulte de cascades individuelles et non de l'effet combiné de plusieurs cascades.

II. 3. 1. L'émission d'atomes neutres

II. 3. 1. 1. Techniques d'analyse

De manière générale, le flux de particules secondaires est majoritairement composé de particules neutres. Les cristaux ioniques constituent

une exception notable à cette règle. En mode positif, seulement pour les éléments les plus électropositifs, le flux de particules secondaires est largement constitué d'ions.

L'étude de la pulvérisation d'atomes neutres est moins avancée sur le plan expérimental que celle des ions secondaires. Cette situation résulte de la difficulté accrue à analyser des neutres par rapport aux espèces ionisées. La présence d'une charge facilite en effet la séparation des particules pulvérisées selon leur masse et/ou leur énergie.

Les neutres peuvent être directement analysés par leur spectre d'émission, mais cette méthode est par nature limitée aux espèces excitées. Cette méthode d'analyse est difficile à mettre en oeuvre dans les conditions de pulvérisation en raison du nombre important d'atomes et ions émetteurs excités à des niveaux très divers. Les problèmes se posent tant au niveau expérimental (origine spatiale des signaux, interférences) qu'au niveau de l'interprétation (superposition de signaux de nombreuses origines). Cette technique s'impose pour l'étude du degré d'excitation des espèces pulvérisées, mais n'est pas appropriée pour la mesure de distributions énergétiques et/ou angulaires.

Ces mesures sont en grande partie effectuées par la technique dite du temps de vol (TOF, *time of flight*), qui a d'ailleurs permis à Thompson [16] d'effectuer des expériences pionnières dans ce domaine. Cette technique met à profit le fait que plus la masse d'une particule est grande, plus elle met de temps pour parcourir une certaine distance dans un dispositif éliminant l'effet de l'énergie cinétique initiale.

Une autre façon de procéder est de passer par une étape de post-ionisation, c'est-à-dire de faire passer le flux des particules émises par un milieu ionisant. Différents moyens peuvent être employés [17] pour provoquer la post-ionisation:

La première technique utilisée fut celle d'un faisceau d'électrons lents (≤ 100 eV) [18] croisant le flux de particules pulvérisées. Cette méthode est cependant peu efficace parce que le volume d'interaction entre les particules pulvérisées et les électrons est petit.

On peut remédier à cet inconvénient par le remplacement du faisceau d'électrons par un plasma [19,20,21]. En allongeant le chemin parcouru par les atomes dans le milieu ionisant, la probabilité d'ionisation est augmentée. L'inconvénient du plasma est qu'il génère un bruit de fond important, surtout pour les éléments légers.

L'ionisation peut également être produite par un faisceau laser. On distingue l'ionisation résonante [22] qui est très efficace, mais aussi très

spécifique, et l'ionisation non-résonante [23]. Cette dernière ne devient efficace que par l'utilisation de très grandes fluences qui ne peuvent être atteintes qu'avec des lasers pulsés. En revanche, sa spécificité est très réduite. Le choix de l'une ou l'autre des méthodes est donc déterminé par le but recherché.

Wucher [24] a établi des comparaisons entre ces diverses méthodes de post-ionisation.

L'analyse se poursuit alors par spectrométrie de masse. Il convient de remarquer, cependant, que l'ionisation sélective et même potentiellement destructive [25] (envers des espèces moléculaires), peut constituer une source d'erreur non négligeable.

La modélisation numérique représente une autre voie d'exploration du processus de pulvérisation [26]. Ses inconvénients sont, comme pour toute simulation, la dépendance des résultats vis-à-vis des données introduites (p. ex. le potentiel d'interaction) et le risque d'une représentation trop idéalisée de la réalité. Ces risques sont limités par des comparaisons critiques avec les données expérimentales disponibles. En contrepartie, toutes les caractéristiques de l'émission difficiles d'accès par voie expérimentale, telles que les distributions angulaires ou encore la profondeur de l'émission, sont facilement extraites.

Toutes ces expériences servent à obtenir des informations sur les processus intimes gouvernant l'émission. En parallèle, des théories ont été développées à ce sujet pour décrire certaines conditions typiques. Les prévisions théoriques, en combinaison avec les données expérimentales, permettent de dégager les processus majeurs intervenant dans les cas étudiés.

II. 3. 1. 2. Distribution énergétique

La théorie de la cascade linéaire de collisions prédit une distribution énergétique des atomes émis de la forme [27]

$$N(E)dE \propto \frac{E}{(E + U_0)^{3-2m}} dE \quad (\text{éqn. 25})$$

où U_0 représente l'énergie de liaison de surface. Le paramètre m provient de la définition du potentiel interatomique (cf. éqn. 13). Cette formule trouve son origine dans le traitement théorique du caractère aléatoire de la cascade de collisions. L'équation 25 est connue sous le nom de formule de Thompson. Elle permet d'exprimer l'énergie d'émission la plus probable en fonction des paramètres U_0 et m :

$$E_{pp} = \frac{U_0}{2(1-m)}. \quad (\text{éqn. 26})$$

Une valeur de m proche de 0 décrit souvent bien la pulvérisation induite par les collisions des dernières générations (à faible énergie); dans ce cas $N(E) \approx E^{-2}$ pour $E \gg U_0$.

Aux énergies de bombardement extrêmes, on observe des déviations de la distribution de Thompson. Dans le régime des énergies d'impact très élevées, la partie basse du spectre énergétique présente un épaulement dont l'origine précise est encore sujet à débat.

Des conditions de pulvérisation qui se situent à l'autre extrême, c'est-à-dire sous bombardement peu énergétique et avec des ions légers, conduisent également à des discordances avec la formule de Thompson. Dans ces conditions, la pulvérisation a lieu en moyenne à des générations de collision moins avancées. Le spectre énergétique devient alors nettement plus dépendant de l'énergie d'impact: l'énergie d'émission la plus probable augmente et la distribution s'élargit lorsque l'énergie primaire augmente.

II. 3. 1. 3. Distribution angulaire

L'émission des particules secondaires n'est en général pas isotrope. Dans le régime des cascades linéaires, la théorie des transports prédit une distribution en cosinus [13]:

$$\frac{dY}{d\Omega} \approx \cos^\nu \theta_{em}, \text{ avec } 1 \leq \nu < 2. \quad (\text{éqn. 27})$$

θ_{em} est l'angle polaire de la particule émise, Ω l'angle solide d'émission et ν un paramètre qui tient compte de la distribution sur-cosinoïdale souvent observée. Dans les conditions qui nous intéressent, la distribution azimutale est isotrope.

Dans un échantillon cristallin, certaines directions d'émission peuvent être favorisées. Ce sont des "directions denses". Dans les conditions dynamiques, cet effet est cependant pratiquement inexistant en raison de l'amorphisation [28] causée par le flux élevé et continu d'ions primaires.

II. 3. 1. 4. Effet isotopique

Des observations expérimentales ainsi que des simulations informatiques montrent que dans la majorité des cas, c'est l'isotope léger qui est pulvérisé préférentiellement [29]. Cette tendance peut néanmoins être inversée

[30,31], notamment sous l'effet d'un bombardement primaire de faible énergie (< 1 keV). Cette inversion de tendance s'explique par le transfert d'énergie lors d'une collision tel que défini par les équations 11 et 12. En désignant la masse de l'atome incident par M_{inc} , le rapport du transfert d'énergie sur deux isotopes de masses M_A et M_B vaut donc

$$\begin{aligned} \frac{\gamma_A}{\gamma_B} &= \frac{M_A}{M_B} \cdot \frac{(M_{inc} + M_B)^2}{(M_{inc} + M_A)^2} \\ &= \frac{M_A}{M_B} \cdot \frac{\left(1 + \frac{M_B}{M_{inc}}\right)^2}{\left(1 + \frac{M_A}{M_{inc}}\right)^2} \end{aligned} \quad (\text{éqn. 28})$$

$$\approx \frac{M_B}{M_A} \text{ pour } M_{inc} \rightarrow 1 \text{ et } M_A, M_B \gg M_{inc} \text{ et}$$

$$\approx \frac{M_A}{M_B} \text{ pour } M_{inc} \gg M_A, M_B.$$

Deux isotopes d'un même élément reçoivent donc nécessairement des fractions différentes de l'énergie de la particule incidente. Selon les masses des partenaires en jeu, l'un ou l'autre acquiert plus d'énergie.

Suite à certains processus mentionnés ci-dessus, il se peut que des isotopes d'un élément donné aient des rendements de pulvérisation différents. L'ampleur de ce phénomène est estimée par le rapport des rendements de pulvérisation des deux isotopes. En notant c_A (c_B) et M_A (M_B) la concentration et la masse de l'isotope A (B), le rapport de pulvérisation devient [32]:

$$\begin{aligned} \frac{Y_A}{Y_B} &= \frac{c_A}{c_B} \cdot \frac{S_{nuc}^{BA}(E)}{S_{nuc}^{AB}(E)} \cdot \left(\frac{U_B}{U_A}\right)^{1-2m} \\ &= \frac{c_A}{c_B} \cdot \left(\frac{M_B}{M_A}\right)^{1-3m} \cdot \left(\frac{M_{inc} + M_B}{M_{inc} + M_A}\right)^{2(1-m)} \cdot \left(\frac{U_B}{U_A}\right)^{1-2m} \end{aligned} \quad (\text{éqn. 29})$$

La valeur du paramètre m (cf. éqn. 13) est proche de zéro. La fonction $S_{\text{nuc}}^{\text{BA}}(E)$ exprime la résistance opposée à l'isotope A par les isotopes B; la fonction $S_{\text{nuc}}^{\text{AB}}(E)$ est évidemment définie de façon inverse. Les énergies de liaison de surface pour les deux isotopes A et B (U_A et U_B) sont égales. Si $M_{\text{inc}} \gg M_{A,B}$, cette équation se résume à

$$\frac{Y_A}{Y_B} = \frac{c_A}{c_B} \cdot \left(\frac{M_B}{M_A} \right)^{1-3m} \quad (\text{éqn. 30})$$

Si l'on ne prend en considération que les collisions entre les isotopes A et B, le rapport des sections efficaces d'arrêt nucléaire équivaut au rapport des paramètres c correspondants définis par l'équation 15.

$$\frac{S_{\text{nuc}}^{\text{BA}}(E)}{S_{\text{nuc}}^{\text{AB}}(E)} = \frac{c_{B \rightarrow A}}{c_{A \rightarrow B}} = \frac{\left(\frac{M_B}{M_A} \right)^m}{\left(\frac{M_A}{M_B} \right)^m} = \left(\frac{M_B}{M_A} \right)^{2m} \quad (\text{éqn. 31})$$

L'équation 29 devient alors

$$\frac{Y_A}{Y_B} = \frac{c_A}{c_B} \cdot \left(\frac{M_B}{M_A} \right)^{2m} \quad (\text{éqn. 32})$$

Ce rapport est donc indépendant de la particule incidente, de l'énergie de celle-ci et de l'angle de diffusion. Rappelons cependant que cette équation n'est valable que moyennant l'approximation des impulsions [5 (p. 23)]. Celle-ci est applicable aux cas où la variation relative de l'impulsion de la particule incidente est faible. Dans ces conditions, l'angle de diffusion θ est défini par

$$\tan \frac{\theta}{2} \approx \frac{\theta}{2} = \frac{|\vec{p}_{xi}|}{|\vec{p}_{xf}|} \quad (\text{éqn. 33})$$

où $|\vec{p}_{xi}|$ et $|\vec{p}_{xf}|$ représentent la composante variable de l'impulsion de la particule incidente avant et après la collision.

Nous avons montré l'origine du fractionnement par collisions: il se trouve qu'un atome de faible masse a une plus grande probabilité d'être heurté par un projectile et, une fois en mouvement, il cède moins d'énergie à son environnement qu'un atome lourd. Ceci veut dire que les

isotopes légers sont plus en mouvement et peuvent se mouvoir plus librement dans le solide. La conséquence en est une pulvérisation préférentielle de l'isotope léger.

Ayant défini les grandeurs essentielles en relation avec la pulvérisation, nous pouvons revenir sur l'altération de la composition en surface résultant de la pulvérisation préférentielle.

En supposant que la profondeur d'origine des particules pulvérisées est d'une monocouche, la variation de la concentration en surface d'un échantillon binaire AB du composant A en fonction de la fluence Φ ($= I_p \cdot t$) est donnée par [2 (p. 178)]

$$c_A^s(\Phi) - c_A^s(\infty) = [c_A - c_A^s(\infty)] \cdot \exp\left(-\frac{\Phi}{N\zeta_{alt}}\right), \text{ avec} \quad (\text{éqn. 34})$$

$$c_A^s(\infty) = \frac{c_A Y_B^c}{c_A Y_B^c + c_B Y_A^c} \text{ et} \quad (\text{éqn. 35})$$

$$\zeta_{alt} = \frac{z_{alt}^*}{c_A Y_B^c + c_B Y_A^c}. \quad (\text{éqn. 36})$$

c_A (c_B) et c_A^s (c_B^s) sont les concentrations respectives de A (de B) dans la masse et à la surface de l'échantillon. z_{alt}^* est la profondeur moyenne de la couche altérée, définie par

$$z_{alt}^* = \frac{1}{c_A - c_A^s(\infty)} \int_0^\infty c_A(z') - c_A^s(\infty) dz'. \quad (\text{éqn. 37})$$

A l'équilibre de pulvérisation, nous avons

$$Y_A(\infty) = c_A^s(\infty) \cdot Y_A^c \text{ ou encore} \quad (\text{éqn. 38})$$

$$\frac{Y_A(\infty)}{Y_B(\infty)} = \frac{c_A}{c_B}. \quad (\text{éqn. 39})$$

Cette redistribution élémentaire dans la couche altérée peut donc résulter en l'établissement d'un gradient de concentration [33] sur la profondeur de la couche altérée. Cet effet a été mis en évidence expérimentalement et par des simulations numériques [34]. Comme nous allons le voir au

chapitre suivant, cet effet revêt une importance particulière dans l'émission d'espèces moléculaires.

Toute cette discussion est basée sur des arguments de ballistique et se rapporte à des atomes neutres au sein de l'échantillon. Or, ce sont des espèces ionisées qui sont analysées en SIMS. Pour les mesures isotopiques, des considérations reliées au processus d'ionisation se rajoutent à celles décrites ci-dessus.

II. 3. 2. La formation des ions atomiques secondaires

L'ionisation de particules pulvérisées sous l'effet d'un courant d'ions primaires est un phénomène très complexe en raison du nombre de paramètres qui y interviennent. Plusieurs modèles [35,36] sont proposés pour décrire l'ionisation qui peut accompagner la pulvérisation d'atomes. Ils se distinguent par le type de matériaux auxquels ils sont applicables. Il s'agit, pour ne citer que les plus importants, du modèle de la rupture de liaison [37,38] et de celui basé sur l'effet tunnel [39,40]. D'autres modèles ont encore été proposés, mais ils sont soit très spécifiques soit encore sujet à des controverses. C'est pourquoi nous allons nous limiter à présenter en détail les deux modèles précités qui nous serviront de modèles de base et d'autres plus sommairement.

II. 3. 2. 1. Modèle de la rupture de liaison (*Bond Breaking Model*, **BBM**)

Ce modèle, initialement destiné à être appliqué à des cristaux ioniques (par exemple NaCl), a été formulé pour la première fois par Slodzian [37]. Dans cette approche, l'ionisation accompagnant l'émission est considérée comme la dissociation induite par collision atomique d'une molécule ionique. Elle ne s'applique donc qu'à des matériaux à caractère ionique (ou qui adoptent ce caractère sous l'effet du bombardement primaire), en particulier les sels et les oxydes, comme suggéré par Williams [41]. Nous allons baser nos explications sur un oxyde métallique.

L'émission d'un atome métallique M d'un solide est donc vue comme la rupture d'une liaison moléculaire initialement à caractère ionique. La liaison est traitée comme étant locale, c'est-à-dire ne s'étendant que sur l'atome métallique pulvérisé et un atome d'oxygène restant dans le solide, ce dernier n'étant formellement pas pris en compte. L'émission est vue comme un étirement de la distance internucléaire au sein d'une molécule indépendante. Pour étudier cette évolution, les deux courbes d'énergie diabatiques (correspondant à un état seulement) correspondant

aux dissociations homo- et hétérolitiques sont prises en compte (fig. 4). Le solide ayant un caractère ionique, la molécule suit initialement la courbe d'énergie correspondant à M^+-O^- . A grande distance internucléaire, le système M^0-O^0 est énergétiquement plus favorable. Par conséquent, les deux courbes se croisent à une certaine distance internucléaire d_c . A cette distance, la molécule peut passer du système ionique au système covalent avec une probabilité de transition définie par l'intégrale de recouvrement des deux fonctions d'onde correspondantes aux deux états en cet endroit.

Les probabilités de neutralisation et de transition sont directement proportionnelles. A remarquer que dans ce modèle, la probabilité de transition n'est pas directement reliée aux caractéristiques de la liaison à l'équilibre, mais à la distance d_c .

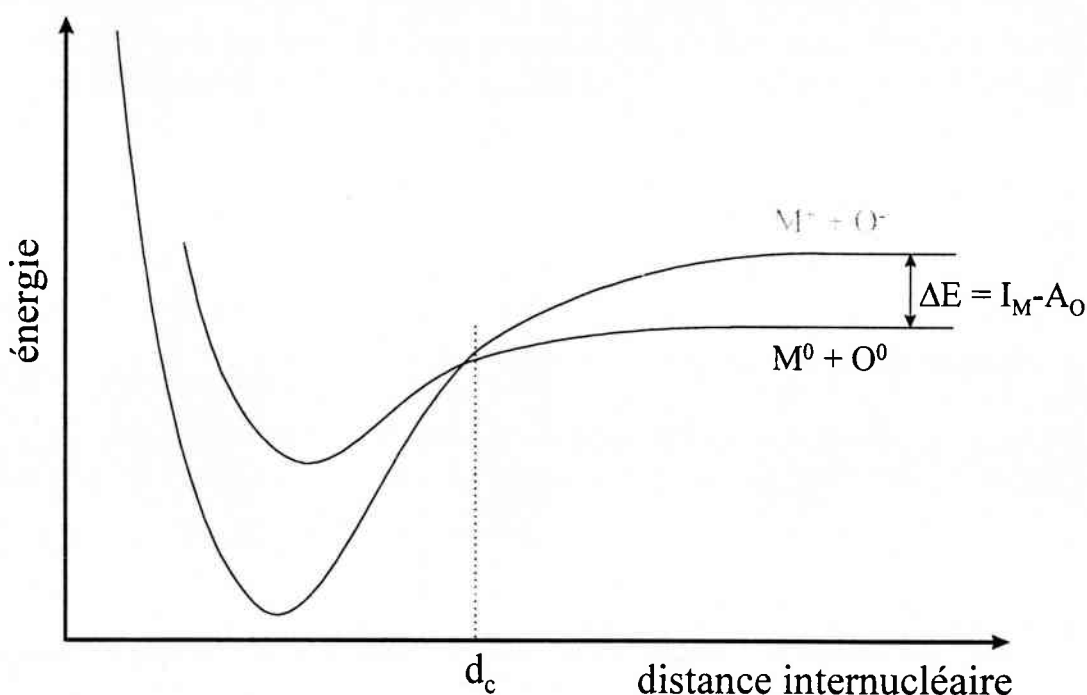


Fig. 4: Diagramme d'énergie schématisant les courbes diabatiques d'énergie covalente et ionique

Comme indiqué plus haut, ce modèle n'est applicable qu'à des situations où l'interaction entre l'atome pulvérisé et le solide peut être ramenée à la liaison d'une molécule diatomique. Ce modèle peut paraître très grossier, mais, appliqué à des composés à caractère ionique, il conduit à des prévisions importantes:

L'interaction covalente est supposée être de courte portée. L'énergie covalente a donc pratiquement atteint sa valeur limite à la distance d_c .

La probabilité d'ionisation est proportionnelle à l'intégrale de recouvrement des deux fonctions d'onde au point d'intersection. Elle peut être

calculée au moyen de la formule de Landau-Zener [42,43] (en unités atomiques):

$$P^+ \cong G \cdot \exp\left(-\frac{2\pi \cdot |H_{12}|^2}{v \cdot |a|}\right)_{R=R_c}, \quad (\text{éqn. 40})$$

où H_{12} est l'élément de matrice de transition, v la vitesse d'émission et $|a|$ la différence des dérivées premières des deux courbes. G représente le rapport des dégénérescences de M^+ et M^0 . A $d=d_c$, la vitesse de l'atome émis est reliée à la vitesse d'émission par

$$v(d_c) = \sqrt{\frac{2 \cdot (E + I - A)}{M}}. \quad (\text{éqn. 41})$$

Ici, E est l'énergie cinétique acquise par l'atome pulvérisé lors de la collision, M la masse de ce dernier, I son potentiel d'ionisation et A l'affinité électronique de son partenaire de liaison. Cette formule revêt une importance particulière pour l'étude de rapports isotopiques.

La valeur de ce modèle se situe au niveau qualitatif puisque son application rigoureuse requiert la connaissance de détails qui en général ne sont pas disponibles.

II. 3. 2. 2. Modèle basé sur l'effet tunnel

Ce modèle [39,40] a été développé par Cobas et Lamb [44] pour expliquer l'extraction d'électrons d'une surface métallique par des ions ou atomes métastables. Il a été adapté à l'ionisation d'espèces en cours de pulvérisation.

Contrairement au modèle précédant, celui-ci tient compte du solide en tant que tel comme partenaire dans la réaction de dissociation. Sa structure électronique est décrite par une bande de niveaux. Le modèle s'applique donc à des matériaux aux niveaux très serrés, comme c'est le cas notamment pour les métaux. Les niveaux énergétiques y sont tellement proches que les électrons deviennent indiscernables et ils sont donc décrits par un continuum d'états électroniques. En ce qui concerne la particule émise, par contre, un seul état électronique est considéré pour des raisons de simplification. Dans ce modèle (fig. 5), l'ionisation est décrite comme le passage d'un électron par effet tunnel (il s'agit donc d'une transition résonante) entre un état de l'atome pulvérisé et l'un de ceux du métal.

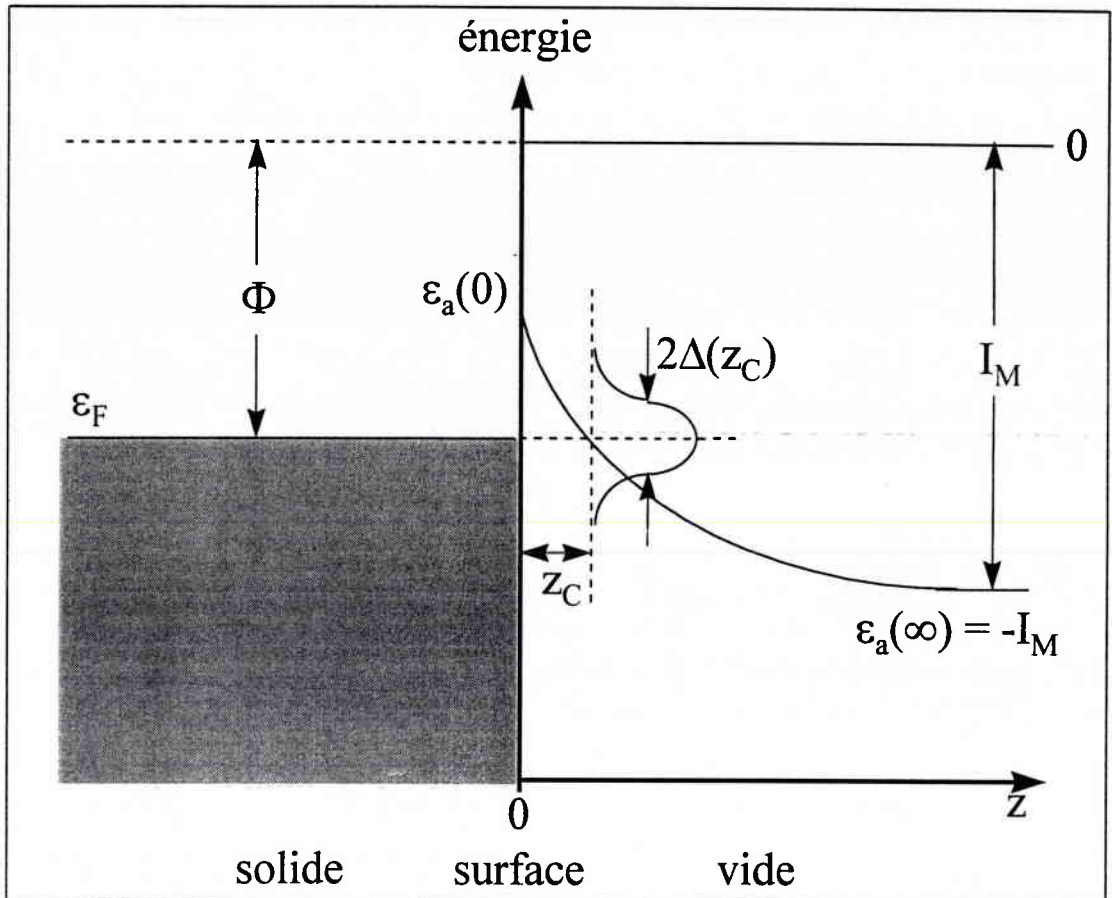


Fig. 5: Diagramme schématisé de l'énergie d'un atome quittant une surface métallique (d'après [2 (p.120)]). ϵ_F représente le niveau de Fermi, ϵ_a l'énergie de l'état $|a\rangle$ de largeur 2Δ , Φ le travail de sortie, et I le potentiel d'ionisation de l'atome pulvérisé. z_c est la distance atome - surface à laquelle ϵ_a est égal à ϵ_F , c'est-à-dire $\epsilon_a(z_c) = \epsilon_F$.

La probabilité de transition est donnée par l'amplitude de l'élément V_{ak} de la matrice de transition qui décrit les transitions entre un état atomique $|a\rangle$ et les états d'une bande métallique $|k\rangle$:

$$V_{ak}(z) = \langle a|V|k\rangle, \quad (\text{éqn. 42})$$

où V est le potentiel d'interaction. L'intensité de l'interaction entre ces états définit la durée de vie de l'état $|a\rangle$. La probabilité d'existence de cet état varie (en unités atomiques) avec la distance z à la surface selon

$$\Delta(z) = \pi \cdot \sum_k |V_{ak}(z)|^2 \delta(\epsilon_k - \epsilon_a(z)) \quad (\text{éqn. 43})$$

En appelant v_{\perp} la vitesse dans la direction z ($v_{\perp} = v \cdot \cos \theta$), la trajectoire de l'atome est déterminée en termes classiques par $z = v_{\perp} \cdot t$. Les éléments ma-

triciels $V_{ak}(z)$ et $\varepsilon_a(z)$ dépendent alors du temps, ce qui se répercute sur l'opérateur hamiltonien:

$$\mathbf{H}(t) = \sum_k \varepsilon_k c_k^+ c_k + \varepsilon_a(t) c_a^+ c_a + \sum_k (V_{ak} c_a^+ c_k + h.c) \quad (\text{éqn. 44})$$

c_a^+ (c_k^+) et c_a (c_k) sont les opérateurs de production et de destruction d'un électron pour l'état $|\phi_a\rangle$ ($|\phi_k\rangle$). Le premier terme de l'équation 44 décrit les états de la bande de conduction dans le métal, le deuxième l'état de l'atome éjecté et le dernier le couplage entre ces états. Cette relation nous amène aux équations de mouvement de Heisenberg pour le transfert d'un électron de l'état élargi $|\phi_a\rangle$ vers un niveau métallique de même énergie:

$$\frac{\partial c_a(t)}{\partial t} = i \cdot [H(t), c_a(t)] = -i \cdot \left[\varepsilon_a(t) \cdot c_a(t) + \sum_k V_{ak}^*(t) \cdot c_k(t) \right] \quad (\text{éqn. 45})$$

$$\frac{\partial c_k(t)}{\partial t} = i \cdot [H(t), c_k(t)] = -i \cdot \left[\varepsilon_k \cdot c_k(t) + V_{ak}(t) \cdot c_a(t) \right].$$

Il s'agit maintenant de calculer $|c_a(t)|^2 = \langle c_a^+(t) c_a(t) \rangle$ qui représente la probabilité de transfert d'un électron de la surface métallique vers l'atome éjecté, c'est-à-dire pour $t \rightarrow \infty$. La probabilité d'ionisation est alors donnée par

$$\alpha^+ = 1 - |c_a(\infty)|^2. \quad (\text{éqn. 46})$$

En supposant que $V_{ak}(t)$ soit séparable en une composante dépendant de t et une autre dépendant de k , la dépendance entre Δ et $\varepsilon_a - \varepsilon_F$ devient négligeable. Moyennant l'hypothèse d'une diminution exponentielle de Δ avec z , c'est-à-dire

$$\Delta(z) = \Delta_0 \cdot \exp(-\gamma z), \quad (\text{éqn. 47})$$

on obtient

$$\alpha^+ \propto \exp\left(-\frac{2\Delta(z_c)}{\gamma \cdot v_{\perp}}\right). \quad (\text{éqn. 48})$$

Si ε_a varie linéairement avec z ,

$$\varepsilon_a(z) = \varepsilon_F + b \cdot (z - z_c) \quad (\text{éqn. 49})$$

la probabilité d'ionisation devient

$$\alpha_M^+ \propto \exp\left(-\frac{I_M - \Phi_M}{\varepsilon_0}\right) \text{ et}$$

$$\alpha_M^- \propto \exp\left(-\frac{\Phi_M - A_M}{\varepsilon_0}\right). \quad (\text{éqn. 50})$$

A_M est l'électroaffinité de M et ε_0 un paramètre énergétique expérimental. Lorsque la vitesse perpendiculaire à la surface est grande, il y a proportionnalité entre ε_0 et v_{\perp} .

Il existe des extensions à ce modèle pour rendre compte de façon plus précise des diverses dépendances. Dans le cas présent, les équations 50 suffisent.

L'argument le plus important en faveur de ce modèle est qu'il explique la dépendance de l'ionisation en fonction du travail de sortie [45].

Les deux modèles que nous venons de décrire ne sont pas fondamentalement différents. Ils correspondent plutôt à deux descriptions de situations extrêmes (liaison ionique ou covalente) de processus semblables (ionisation d'un atome éjecté).

II. 3. 2. 3. Ionisation d'espèces excitées

Selon le matériau cible et les conditions de bombardement, une certaine fraction des atomes pulvérisés le sont sous forme excitée [46,47]. Pour ces atomes, la désexcitation peut éventuellement se faire par ionisation simple ou par émission d'un électron Auger. La probabilité de ces processus est spécifique à l'élément étudié. En général on constate qu'elle augmente avec l'énergie primaire et pour les éléments plus légers. Ces processus prennent une grande importance pour les espèces multiples chargées.

II. 3. 2. 4. Modèle de l'équilibre thermique local (*Local Thermal Equilibrium, LTE*)

Ce modèle [48,4 (p. 311)] a un intérêt surtout historique. Il a été développé pour rendre compte de la relation de type Boltzmann entre le rendement d'ionisation α^+ et le potentiel d'ionisation de M. Il suppose

qu'un plasma en équilibre thermique se forme autour du point d'impact. En particulier les réactions du type



seraient également en équilibre. La dépendance de type Boltzmann découle naturellement de ces hypothèses. Hormis le fait que l'équilibre thermique de la région d'impact n'est en réalité pas assuré, ce modèle échoue surtout dans l'explication la dépendance du rendement d'ionisation avec l'environnement chimique.

II. 3. 2. 5. Dissociation de molécules excitées

Dans le modèle de la rupture de liaison, l'interaction entre la particule pulvérisée et le solide a été décrite en termes de liaison localisée. Dans ce cas, la liaison en question peut être considérée comme forte, puisqu'elle dépasse de loin toutes les autres interactions. A ce moment, on peut concevoir que, plutôt que de se rompre, la liaison garde les deux partenaires liés, auquel cas la molécule est pulvérisée intacte. Ceci ne l'empêche pas d'avoir subi une excitation vers un état dissociatif [49].

Comme le modèle de la rupture de liaison, celui-ci s'applique essentiellement aux composés à caractère ionique. Quoique certains rapports M^+/O^- soient consistants avec ce modèle, celui-ci n'est pas en accord avec tous les oxydes. Il représente sûrement une approche intéressante, mais la théorie n'est pas encore assez développée pour qu'il soit déjà d'une utilité pratique.

Les modèles principaux de l'ionisation couplée à la pulvérisation montrent l'importance des niveaux électroniques de la surface et de la particule pulvérisée [50]. Les énergies relatives de ces niveaux décident de la probabilité avec laquelle les différents états neutres et ioniques seront peuplés. L'échange d'un électron entre un atome (ion) et la surface est le plus efficace lorsqu'il peut se faire de manière résonante. Le schéma suivant (fig. 6) montre les transitions électroniques entre un atome pulvérisé et la surface.

L'abscisse symbolise dans ces deux diagrammes la distance entre la particule éjectée et la surface. La bande de niveaux occupée est comprise entre les niveaux E_T et E_B . Pour l'isolant, E_C est le premier niveau de la bande de conduction; E_C et E_B limitent donc la zone interdite (*gap*). Pour la particule éjectée, E_v et E_o représentent respectivement des niveaux vacants et occupés.

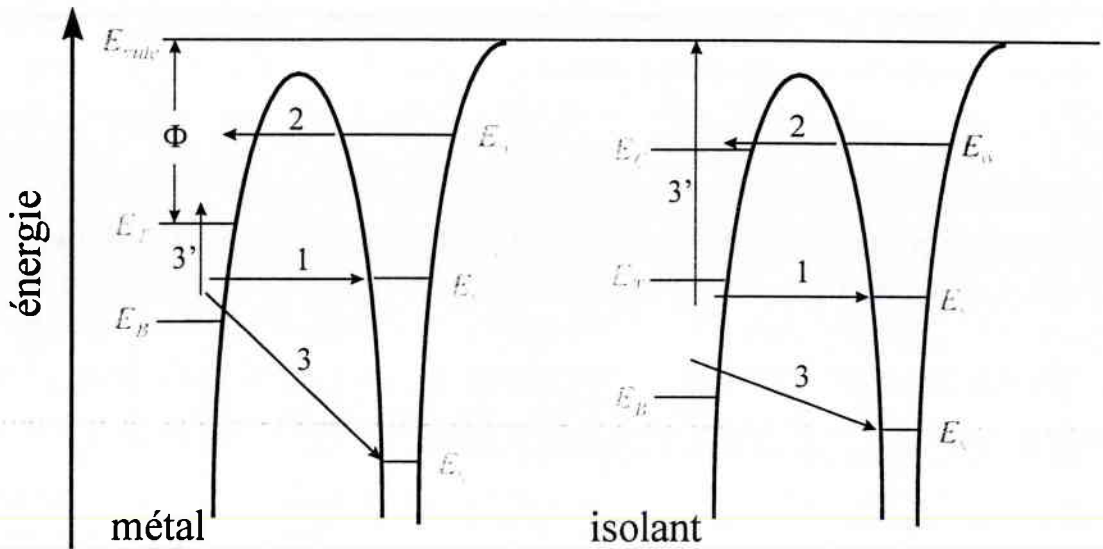


Fig. 6: Diagrammes énergétiques typiques d'une particule partant d'une surface métallique (gauche) ou isolante (droite). Les explications se trouvent dans le texte (d'après [51])

La transition 1 est une transition résonante surface \rightarrow particule de la bande de valence vers un niveau vacant E_v . Un exemple d'un tel processus est la neutralisation résonante d'un cation vers un niveau atomique excité ou non. La transition 2 représente le processus inverse: le passage particule \rightarrow surface d'un électron d'un niveau occupé vers la bande de conduction, par exemple la neutralisation d'un anion partant. Les transitions 3 et 3' correspondent à un processus Auger impliquant deux électrons: un électron de la bande de valence passe par effet tunnel vers un niveau vacant plus bas en énergie; l'énergie libérée par ce processus sert à exciter un autre électron vers un niveau supérieur ou dans le continuum.

A tous les processus de transfert de charge correspond une probabilité de transition qui dépend de l'interaction entre les états initial et final. Or cette dernière évolue au cours du temps puisque la distance entre la particule pulvérisée et la surface grandit. Qualitativement, il est donc bien compréhensible que le rendement d'ionisation [52] et le degré d'excitation [53] d'atomes pulvérisés dépendent de la composante perpendiculaire à la surface de la vitesse d'émission et donc de l'angle d'émission [54]. Ce constat est d'ailleurs à la base d'une méthode de quantification développée par van der Heide [55,56].

Un autre conclusion est que les probabilités relatives de population des divers états de la particule émise peuvent être modifiées suite à une variation des niveaux de la surface ou du travail de sortie. Cette situation se présente lors de l'implantation des ions primaires [57] dans l'échantillon ou par l'adsorption de gaz résiduel [58,59] (éventuellement introduit

volontairement à cet effet) de la chambre d'analyse sur l'échantillon. Ces deux processus modifient donc la chimie des premiers nanomètres superficiels et donc des niveaux énergétiques de la surface.

II. 3. 2. 6. Distribution énergétique des ions

Pour les ions, il n'existe pas d'expression analytique générale pour la distribution différentielle en énergie à cause de leur interaction très spécifique avec la surface lors de l'émission. Ce que l'on constate en général est que la distribution est très élargie vers les hautes énergies. Cela confirme le fait que l'ionisation est d'autant plus probable que la particule concernée a une énergie cinétique élevée (cf. éqn. 40).

II. 3. 2. 7. Distribution angulaire des ions

La distribution angulaire des ions montre grossièrement les mêmes caractéristiques que celle des atomes. Il existe des maxima d'émission qui coïncident avec ceux des neutres. L'anisotropie est plus importante pour les ions émis à haute énergie. Remarquons cependant que, comme pour les neutres, une telle anisotropie ne se manifeste que sous bombardement à faible densité de courant primaire, elle est sans importance dans les conditions D-SIMS.

II. 3. 3. La formation des ions moléculaires secondaires

Les considérations théoriques sur l'émission de molécules par pulvérisation sont en principe valables pour tous les types de molécules. Nous allons cependant focaliser notre attention sur les molécules MCs et MCs₂ qui nous intéressent tout particulièrement.

Deux cas de figure se présentent: la liaison existe avant l'émission, auquel cas on parle d'émission directe; la liaison se forme entre des atomes émis de façon indépendante, c'est le modèle de la combinaison atomique qui décrit la situation. Une discussion théorique des conditions d'applicabilité des modèles décrits aux paragraphes II.3.3.1 et II.3.3.2 est donnée dans [60].

II. 3. 3. 1. Le modèle de la recombinaison atomique (*Atomic Combination Model (ACM)* ou encore *Binary Collision Model (BCM)*)

Le modèle en question [61], développé indépendamment par Gerhard [62] et Können [63], explique la formation des ions secondaires MCs⁺ par la formation d'une liaison chimique entre un atome M et un ion Cs⁺ à

l'extérieur de la surface de l'échantillon, les deux particules ayant été émises de façon indépendante (fig. 7):

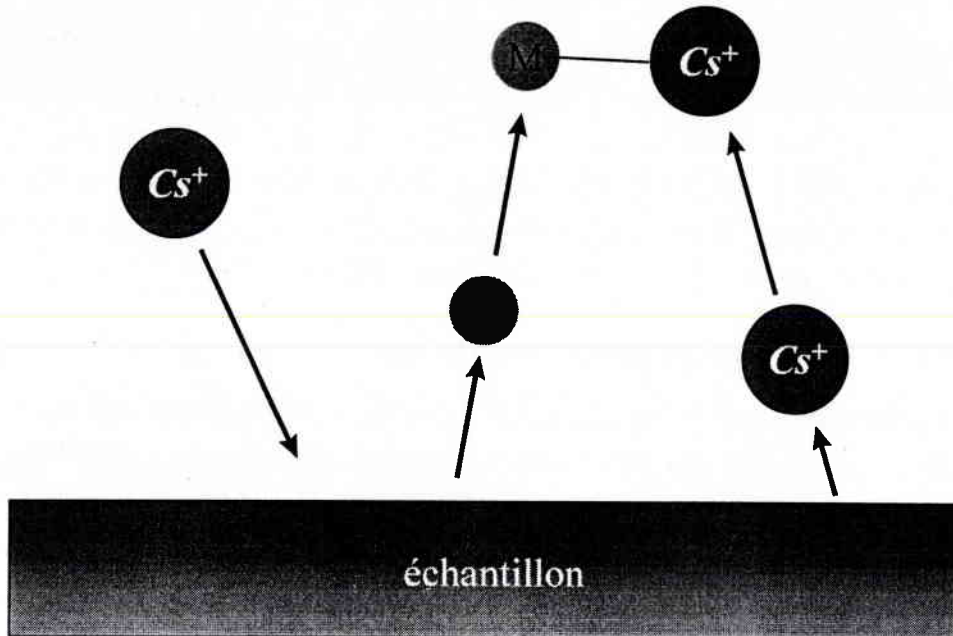


Fig. 7: Formation des ions MCs^+ selon le modèle de recombinaison atomique

Il existe cependant des restrictions [64] qui limitent sévèrement le nombre d'événements favorables. En effet, pour que la liaison fraîchement formée puisse survivre, il faut que l'énergie interne de l'ion moléculaire soit en dessous du seuil de dissociation. Cette condition réduit l'indépendance permise aux événements de pulvérisation individuels [65]. La plus évidente se rapporte à l'énergie cinétique dans le système du centre de masse. Si celle-ci est supérieure à l'énergie de dissociation, la molécule va nécessairement se dissocier. Ceci explique la décroissance exponentielle de l'efficacité de la formation moléculaire avec l'inverse de la vitesse d'émission [66]. Pour que les deux atomes soient émis favorablement, il faut que leurs angles d'émission ne soient pas trop différents. Pour que cette condition puisse être respectée, les deux atomes doivent avoir été émis à partir de points proches. La molécule ne peut néanmoins se former que si les deux atomes peuvent se rapprocher, ce qui n'est possible dans le cadre des restrictions citées ci-dessus que si les émissions respectives ont lieu dans un intervalle de temps très petit. Lorsque toutes ces conditions sont vérifiées, il faut encore que les structures électroniques des deux partenaires soient compatibles. Autrement dit, il reste toujours la possibilité d'une liaison chimiquement instable qui ne subsiste pas même si toutes les conditions indiquées sont respectées.

Il découle de ces conditions que les deux atomes doivent être pulvérisés à l'issue d'une même cascade de collisions [67] (cf. discussion p. 54). On peut aussi affirmer que la liaison doit se faire aux abords immédiats de la surface. En effet, la loi de la conservation des impulsions ne peut être respectée que si ce processus fait intervenir un troisième partenaire. Ce dernier peut être soit un troisième atome pulvérisé, soit la surface.

Le processus peut être décrit par plusieurs étapes individuelles: la pulvérisation d'un atome M et d'un atome de Cs, l'ionisation de ce dernier et la liaison entre les deux.

L'élément M est présent en une certaine concentration dans l'échantillon. A l'équilibre de pulvérisation, la proportion de M sous forme neutre dans le flux des particules pulvérisées reflète sa concentration dans la masse de l'échantillon. Seulement pour les composés ioniques et pour les éléments les plus électropositifs, donc les alcalins et dans une moindre mesure les alcalino-terreux, une fraction importante d'atomes sont émis sous forme ionisée.

Pour le césium, la situation est analogue. Même s'il n'est initialement pas présent dans l'échantillon, il y est implanté par le bombardement primaire. A l'équilibre, le césium se trouve donc seulement en surface et avec un gradient de concentration diminuant vers l'intérieur de l'échantillon. Mis à part cette concentration inhomogène, sa situation est identique à celle de tout autre élément constitutif de l'échantillon.

Le césium est l'élément au potentiel d'ionisation le plus bas [68]. Il cède ainsi très facilement un électron lors de son éjection à la surface de l'échantillon. Dans le flux des particules pulvérisées, il y a donc des atomes neutres et du césium en grande partie ionisé. Les mécanismes d'émission ont été discutés plus haut. Pour qu'il y ait formation d'une liaison stable entre le césium et l'atome M, il ne suffit pas qu'il y ait rencontre de ces deux atomes à l'extérieur de l'échantillon. Il faut également que dans le référentiel de leur centre de masse, leur énergie cinétique ne dépasse pas l'énergie de liaison de l'ion moléculaire. Cette condition requiert donc que les deux partenaires soient émis avec un certain degré de corrélation temporelle, spatiale et directionnelle.

D'après le schéma réactionnel relatif à l'équation 51, l'intensité mesurée d'un ion MCs^+ est donnée par

$$I_{MCs^+} = I_p \cdot Y_{Cs^+} \cdot Y_{M^0} \cdot \gamma_{M^0-Cs^+} \cdot \eta_{MCs^+} \quad (\text{éqn. 52})$$

où I_p représente l'intensité primaire, Y_{Cs^+} et Y_{M^0} les rendements de pulvérisation respectifs de Cs^+ et M^0 , $\gamma_{M^0-Cs^+}$ un coefficient de recombinaison et $\eta_{M^0-Cs^+}$ un facteur instrumental (transmission et détection) de MCs^+ . Ces deux derniers facteurs peuvent être regroupés en un coefficient de détection D_{M^0} :

$$D_{M^0} = \gamma_{M^0-Cs^+} \cdot \eta_{MCs^+} \quad (\text{éqn. 53})$$

A l'équilibre de pulvérisation, les rendements de pulvérisation peuvent être exprimés par

$$Y_{M^0} = c_M \cdot Y_{tot} \cdot \alpha_{M^0} = c_M \cdot Y_{tot} \cdot (1 - \alpha_{M^+}) \cong c_M \cdot Y_{tot} \quad \text{et} \quad (\text{éqn. 54})$$

$$Y_{Cs^+} = c_{Cs} \cdot Y_{tot} \cdot \alpha_{Cs^+} \approx 1 \quad (\text{éqn. 55})$$

L'équation 52 se résume ainsi à

$$I_{MCs^+} = I_p \cdot c_M \cdot Y_{tot} \cdot D_{M^0} \quad (\text{éqn. 56})$$

D'après une théorie développée par Können *et al.* [69], le coefficient de recombinaison γ_{M-Cs^+} dépend de l'énergie d'émission $E_{ém}$ de l'ion moléculaire, de l'énergie de dissociation E_{diss} de cette dernière et de l'angle d'émission θ comme

$$\gamma_{MCs^+}(E, \theta) \propto \frac{E_{diss}^{3/2}}{E_{ém}} \cdot \cos^2 \theta. \quad (\text{éqn. 57})$$

L'ordre de grandeur de ce coefficient se situe en général vers 10^{-2} à 10^{-3} .

II. 3. 3. 2. Le modèle de l'émission directe (DEM, *Direct Emission Model*)

Dans ce modèle [60], comme son nom l'indique, une molécule entière est éjectée de l'échantillon suite à la cascade de collisions. Pour que cette situation puisse se présenter, il faut que l'une des deux particules concernées soit pulvérisée et entraîne avec elle son partenaire. Il faut que l'énergie cinétique de la molécule dans le référentiel du centre de masse soit inférieure à l'énergie de dissociation. Dans le référentiel du laboratoire, l'énergie cinétique de la molécule doit être supérieure à l'énergie de sublimation du matériau.

Selon ce modèle, l'intensité mesurée est

$$I_{\text{MCs}^+} = I_p \cdot Y_{\text{MCs}^0} \cdot \iota_{\text{MCs}^+} \cdot \eta_{\text{MCs}^+} \quad (\text{éqn. 58})$$

où ι_{MCs^+} est la probabilité qu'un MCs pulvérisé soit ionisé; le rendement de pulvérisation de MCs^0 devient

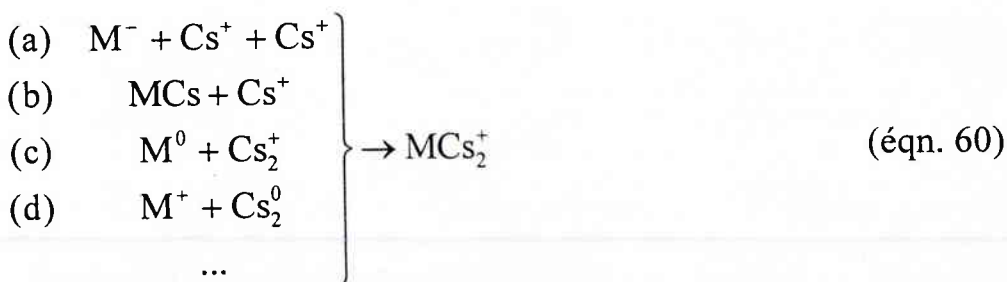
$$Y_{\text{MCs}^0} = c_{\text{Cs}}^s \cdot Y_{\text{Cs}}^c \cdot N_M \cdot \Pi_{\text{MCs}^0}(d). \quad (\text{éqn. 59})$$

N_M est le nombre de voisins de type M d'un atome de Cs et Π une fonction qui exprime la dépendance entre la probabilité de formation d'une liaison et la distance qui sépare les deux atomes dans le solide.

Nous venons d'exposer les modèles les plus utiles pour rendre compte de la pulvérisation des diverses espèces (atomes, ions, molécules). Les conditions nécessaires à l'émission de ces espèces ont ainsi été définies. Sur la base de ces connaissances, nous pouvons discuter des mécanismes impliqués dans l'émission des ions moléculaires MCs^+ et MCs_2^+ . En particulier la formation des ions MCs_2^+ n'a pas encore été beaucoup étudiée. Or il s'agit là de données essentielles pour être en mesure d'exploiter pleinement et correctement les résultats expérimentaux correspondants.

II. 3. 3. 3. Formation des ions MCs_2^+ [70]

L'émission directe d'une molécule MCs_2^+ est très improbable en raison du degré de coordination des trois atomes requis pour un événement favorable. On peut alors imaginer divers mécanismes de formation de ces ions moléculaires triatomiques:



Parmi les mécanismes proposés ci-dessus, (b) et (c) sont les plus probables.

En effet, deux arguments parlent en en défaveur de la voie (a): La probabilité d'une rencontre favorable de trois atomes émis indépendamment est très faible. Par ailleurs, en mode positif, un anion ne peut se dégager au maximum que de quelques micromètres du solide (le gradient de potentiel est de $1 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$). Durant son parcours, il est constamment freiné par le potentiel d'extraction avant de retomber sur l'échantillon. Les ions

césium, par contre, sont accélérés. De cette façon, l'énergie du système dans le référentiel du centre de masse dépasse très vite l'énergie de liaison.

La voie (d), en revanche, est en principe possible. Seulement, les chances qu'un ion M^+ rencontre favorablement une molécule de Cs_2 neutre sont très réduites. Le césium est en effet l'élément le plus électropositif. Comme le césium cède plus facilement un électron que n'importe quel autre élément, les chances qu'un ion M^+ rencontre une molécule Cs_2 neutre est très faible. Ce mécanisme ne doit donc pas être exclu par principe, mais sa contribution est sûrement négligeable par rapport aux voies (b) et (c).

Le rendement en MCs_2^+ dépend de la voie de formation parce que les grandeurs déterminantes sont différentes. C'est ce qui ressort des équations suivantes qui correspondent aux voies de formation (b) et (c) indiquées ci-dessus (éqn. 60).

$$(b) \rightarrow I_{MCs_2^+} \propto I_{Cs^+} \cdot Y_{MCs^0} \cdot \gamma_{MCs^0-Cs^+} \quad (\text{éqn. 61})$$

$$(c) \rightarrow I_{MCs_2^+} \propto I_{Cs_2^+} \cdot Y_{M^0} \cdot \gamma_{M^0-Cs_2^+} \quad (\text{éqn. 62})$$

I représente l'intensité de l'espèce mise en indice, Y le rendement de pulvérisation et γ est un coefficient de formation de la liaison. A l'équilibre de pulvérisation, les rendements de pulvérisation des espèces neutres sont définis par

$$\begin{aligned} Y_{MCs^0} &= c_{Cs}^s \cdot Y_{Cs}^c \cdot N_M \cdot \Pi_{MCs^0}(d) \\ Y_{Cs^0} &= c_{Cs}^s \cdot Y_{Cs}^c \cdot [1 - N_M \cdot \Pi_{MCs^0}(d)] \\ Y_{M^0} &= c_M^s \cdot Y_M^c \end{aligned} \quad (\text{éqn. 63})$$

avec

$$N_M \cong c_M^s \cdot N \text{ et } c_M^s = 1 - c_{Cs}^s. \quad (\text{éqn. 64})$$

Y^c est le rendement de pulvérisation du composant mis en indice (cf. § II.2.2.1), c^s la concentration à la surface, N_M est le nombre de voisins de type M d'un atome de Cs et Π une fonction qui exprime la dépendance entre la probabilité de formation d'une liaison et la distance qui sépareit les deux atomes dans le solide.

Sur la base de ces équations, on obtient respectivement pour les mécanismes de formation (b) et (c):

$$(b) \rightarrow \frac{I_{MCs_2^+}}{I_{Cs^+}} \propto c_M^s \text{ (concentration en surface)} \quad (\text{éqn. 65})$$

$$(c) \rightarrow \frac{I_{MCs_2^+}}{I_{Cs^+}} \propto c_M \text{ (concentration dans la masse)} \quad (\text{éqn. 66})$$

Les équations 65 et 66 sont d'une importance capitale. Elles montrent que, selon le mécanisme de formation de MCs_2^+ , cet ion moléculaire représente une sonde de la concentration de M en surface (b) ou dans la masse (c) de l'échantillon. A l'inverse, si la concentration en surface et dans la masse sont connues, elles permettent de déterminer la voie de formation.

II. 3. L'utilité analytique des ions MCs^+ et MCs_2^+

Quoique des ions MCs^+ eussent déjà été observés dans les années 1970 [14], leur potentiel analytique n'a été reconnu que beaucoup plus tard [71,72,73]. Au cours de la décennie passée, ce mode d'analyse s'est imposé comme une variante importante de l'analyse SIMS classique. Cette dernière souffre en effet du fait que le rendement d'ionisation d'éléments majeurs et mineurs peut varier sur plusieurs ordres de grandeur en fonction de l'environnement chimique; on parle d'effet de matrice. Cet effet est réduit de manière élégante par la technique dite MCs^+ , d'autant plus qu'elle ne requiert aucune instrumentation supplémentaire par rapport au SIMS classique.

Outre la réduction de l'effet de matrice [74], cette technique montre également une sensibilité accrue envers certains éléments comparée au SIMS conventionnel, en particulier les gaz rares [75], le zinc et les métaux nobles. Pour les éléments les plus électronégatifs, certains auteurs préconisent même le suivi des ions MCs_2^+ [76].

Des problèmes d'interprétation subsistent encore pour la technique MCs^+ [77,78]. Ils sont évidemment encore plus importants pour les ions MCs_2^+ . L'effet de matrice de ces ions n'est pas expliqué par le modèle de la recombinaison alors que ce dernier a des arguments forts en sa faveur. D'ailleurs, il est utilisé pour expliquer la réduction de l'effet de matrice.

Pour pouvoir correctement interpréter des données MCs^+ et MCs_2^+ , il est donc souhaitable de disposer de plus d'informations sur les modes de formation de ces ions moléculaires. L'importance de la connaissance de ces derniers ressort du fait que l'information véhiculée par ces ions dépend de leur mécanisme de formation. En outre, une connaissance des propriétés moléculaires de ces ions permettrait également de mieux comprendre la sensibilité de cette technique envers certains éléments.

Parmi les modèles expliquant l'existence de molécules dans le flux des particules émises, celui de la recombinaison atomique est le plus largement reconnu comme étant s'appliquant aux ions MCs^+ . C'est d'ailleurs sur cette supposition que repose l'explication de la réduction des effets de matrice en MCs^+ par rapport au M^+ . En effet, d'après ce modèle, l'élément M est pulvérisé sous forme neutre et interagit donc moins avec la surface que ne le fait un atome qui est ionisé lors de l'émission. La technique MCs^+ peut donc être rapprochée à la technique SNMS [72]. Le modèle de l'émission directe a toutefois également des arguments en sa faveur pour expliquer certaines caractéristiques de l'émission d'ions moléculaires secondaires.

Dans le chapitre suivant, nous nous intéresserons tout particulièrement à la formation des ions MCs^+ et MCs_2^+ , le mot "formation" se rapportant aussi bien à la liaison chimique qu'à la charge. Nous présenterons des expériences permettant d'apprécier la contribution des divers mécanismes de formation proposés. Comme ceux-ci peuvent être très spécifiques au système étudié, la validité de nos conclusions sera limitée au type d'échantillon qui a servi à l'expérience correspondante.

En revanche, nous développerons également un moyen simple et général de prévision de la sensibilité relative envers un élément M des ions M^+ , MCs^+ et MCs_2^+ .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. W. Sckerl, M. Vikanek, P. Sigmund *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **102**, 86 (1995)
- [2] R. Behrisch, K. Wittmaack dans *Sputtering by Particle Bombardment III* éd. par R. Behrisch, K. Wittmaack, *Topics Appl. Phys.* **64**, Springer-Verlag (1991)
- [3] M. J. Pellin, J. W. Burnett *Pure & Appl. Chem.* **65(11)**, 2361 (1993)
- [4] A. Benninghoven, F. G. Rüdenauer, H. W. Werner dans *Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications and Trends*, John Wiley & Sons (1987)
- [5] G. Carter, J. S. Colligon dans *Ion Bombardment of Solids*, Heinemann Educational Books Ltd, London
- [6] J. C. C. Tsai, J. M. Morabito, *Surf. Sci.* **44**, 247 (1974)
- [7] T. Ishitani, R. Shimizu *Jpn. J. Appl. Phys.* **10**, 821 (1971)
- [8] S. Kunitomo, T. Asahata, M. Inoue, R. Shimizu *Jpn. J. Appl. Phys.* **33, Pt. 1 (10)**, 6001 (1994)
- [9] W. Eckstein *Nucl. Instrum. Meth. B* **18**, 344 (1987)
- [10] J. Lindhard, V. Nielsen, M. Scharff *Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat.-Fys. Medd.* **36(10)** (1968)
- [11] P. Sigmund *Phys. Rev.* **184(2)**, 383 (1969)
P. Sigmund *Phys. Rev.* **187(2)**, 768 (1969)
- [12] W. Eckstein, C. Garcia-Rosales, J. Roth *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **83**, 95 (1993)
- [13] G. Betz, K. Wien *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **140**, 1 (1994)
- [14] H. A. Storms, K. F. Brown, J. D. Stein *Anal. Chem.* **49(13)**, 2023 (1977)
- [15] M. A. Briere, T. Schenkel, D. Schneider dans *Proceedings SIMS X* éd. par A. Benninghoven, B. Hagenhoff, H. W. Werner, John Wiley & Sons, p. 227 (1997)

- [16] M. W. Thompson, R. S. Nelson *Philos. Mag.* **7**, 2015 (1962)
- [17] W. Reuter dans *Proceedings SIMS V* éd. par A. Benninghoven, R. J. Colton, D. S. Simons, H. W. Werner, p. 94 (1986)
- [18] R. Wilson, J. A. Van den Berg, J. C. Vickermann *Vacuum* **39(11/12)**, 1089 (1989)
- [19] H. Oechsner dans *Proceedings SIMS V* éd. par A. Benninghoven, R. J. Colton, D. S. Simons, H. W. Werner, p. 70 (1995)
- [20] H. Oechsner, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **143**, 271 (1995)
- [21] H. Gnaser, H. Oechsner, H.-J. Schneider *Appl. Surf. Sci.* **120**, 220 (1997)
- [22] C. H. Becker *Fresenius J. Anal. Chem.* **341**, 3 (1991)
- [23] N. Winograd, J. P. Baxter, F. M. Kimock *Chem. Phys. Lett.* **88(6)**, 581 (1982)
- [24] A. Wucher *Fresenius J. Anal. Chem.* **346**, 3 (1993)
- [25] G. Nicolussi, W. Husinsky, G. Betz *Phys. Rev. Lett.* **71(10)**, 1518 (1993)
- [26] H. H. Andersen *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **18**, 321 (1987)
- [27] W. Eckstein *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **18**, 344 (1987)
- [28] P. C. Zalm *Vacuum* **45(6/7)**, 753 (1994)
- [29] H. Gnaser, I. D. Hutcheon *Surf. Sci.* **195**, 499 (1988)
- [30] V. I. Shulga, P. Sigmund *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **119**, 359 (1996)
- [31] V. Shutthanandan, J. Zhang, P. K. Ray *Surf. Sci. Lett.* **392**, L11 (1997)
- [32] P. Sigmund dans *Sputtering by Particle Bombardment I* éd. par R. Behrisch, *Topics Appl. Phys.* **47**, Springer-Verlag (1981)
- [33] N. Q. Lam *Surf. Interf. Anal.* **12**, 65 (1988)
- [34] H. Gnaser, H. Oechsner *Phys. Rev.* **47(21)**, 14093 (1993)
- [35] Z. Sroubek *Spectrochim. Acta B* **44(3)**, 317 (1989)
- [36] M. L. Yu dans *Proceedings SIMS IX* éd. par A. Benninghoven, Y. Nihei, R Shimizu, H. W. Werner, John Wiley & Sons, p. 10 (1994)
- [37] G. Slodzian dans *Proceedings SIMS III* éd. par A. Benninghoven, J. Giber, J. László, M. Riedel, H. W. Werner, Springer-Verlag, p. 115

(1982)

- [38] M. L. Yu *Nucl. Instrum. Meth. B* **18**,542 (1987)
- [39] N. D. Lang dans *Proceedings SIMS V* éd. par A. Benninghoven, R. J. Colton, D. S. Simons, H. W. Werner, Springer-Verlag, p. 18 (1986)
- [40] J. K. Nørskov, B. I. Lundquist *Phys. Rev. B* **19**(11), 5661 (1979)
- [41] P. Williams *Surf. Sci.* **90**, 588 (1979)
- [42] L. Landau *Z. Phys. Sov.* **2**, 46 (1932)
- [43] C. Zener *Proc. R. Soc. A* **137**, 696 (1932)
- [44] A. Cobas, W. E. Lamb Jr. *Phys. Rev.* **65**, 327 (1944)
- [45] M. L. Yu, N. D. Lang *Phys. Rev. Lett.* **50**(2), 127 (1983)
- [46] V. K. Ferleger, S. F. Belykh, I. V. Redina *Vacuum* **43**(8), 831 (1992)
- [47] R. Kelly *Phys. Rev. B* **25**(2), 700 (1982)
- [48] P. J. Todd dans *Proceedings SIMS V* éd. par A. Benninghoven, R. J. Colton, D. S. Simons, H. W. Werner, Springer-Verlag, p. 54 (1986)
- [49] N. K. Dzhemilev, U. K. Rasulev, S. V. Verkhoturov *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **29**, 531 (1987)
- [50] A. G. Koval, V. A. Litvinov dans *Proceedings SIMS X* éd. par A. Benninghoven, B. Hagenhoff, H. W. Werner, John Wiley & Sons, p. 259 (1997)
- [51] P. T. Murray, J. W. Rabalais *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1007 (1981)
- [52] M. L. Yu *Phys. Rev. Lett.* **47**(18), 1325 (1981)
- [53] V. K. Ferleger, S. F. Belykh, I. V. Redina *Vacuum* **43**(8), 831 (1992)
- [54] V. Fesic, M. Veselý *Vacuum* **45**(5), 627 (1994)
- [55] P. A. W. van der Heide *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **86**, 373 (1994)
- [56] P. A. W. van der Heide, M. Zhang, G. R. Mount, N. S. McIntyre *Surf. Interf. Anal.* **21**, 747 (1994)
- [57] K. Wittmaack *Surf. Sci.* **126**, 573 (1983)
- [58] G. Blaise, G. Slodzian *Surf. Sci.* **40**, 708 81973)
- [59] C. Tian, W. Vandervorst *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**(3), 452 (1997)
- [60] H. M. Urbassek *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **18**, 587 (1987)

- [61] K. J. Snowdon, R. A. Haring *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **18**, 596 (1987)
- [62] W. Gerhard, H. Oechsner *Z. Physik B* **22**, 41 (1975)
- [63] G. P. Können, A. Tip, A. E. de Vries *Radiat. Eff.* **21**, 269 (1974)
- [64] H. M. Urbassek *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **18**, 587 (1987)
- [65] I. S. Bitenskii, E. S. Parilis *Sov. Phys. Tech. Phys.* **23(9)**, 1104 (1978)
- [66] T. Mootz, A. Adriaens, F. Adams *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **163**, 197 (1997)
- [67] W. Gerhard *Z. Physik B* **22**, 31 (1975)
- [68] D. R. Lide (éd.) dans *CRC Handbook of Chemistry and Physics (73rd ed.)*, CRC Press Inc., p. 10-211 - 10-213 (1992-1993)
- [69] G. P. Können, A. Tip, A. E. De Vries *Rad. Effects* **21**, 269 (1974)
- [70] Y. Gao, Y. Marie, F. Saldi, H.-N. Migeon dans *Proceedings SIMS IX* éd. par A. Benninghoven, Y. Nihei, R. Shimizu, H. W. Werner, John Wiley & Sons, p. 382 (1994)
- [71] Y. Gao *J. Appl. Phys.* **64(7)**, 3760 (1988)
- [72] C. W. Magee, W. L. Harrington, E. M. Botnick *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **103**, 45 (1990)
- [74] A. Adriaens, C. Férauge, F. Adams *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **151**, 63 (1995)
- [73] C. Gerardi, C. Massaro *Microsc. Microanal. Microstruct.* **6**, 523 (1995)
- [75] H. Gnaser, H. Oechsner *Surf. Interface Anal.* **17**, 646 (1991)
- [76] Y. Gao, Y. Marie, F. Saldi, H.-N. Migeon dans *Proceedings SIMS IX* éd. par A. Benninghoven, Y. Nihei, R. Shimizu, H. W. Werner, John Wiley & Sons, p. 406 (1994)
- [77] K. Wittmaack dans *Proceedings SIMS X* éd. par A. Benninghoven, B. Hagenhoff, H. W. Werner, John Wiley & Sons, p. 39 (1997)
- [78] Y. Gao, J. W. Erickson, R. A. Hockett *ibid.* p. 339

CHAPITRE III

PROPRIÉTÉS MOLÉCULAIRES ET FORMATION DES IONS MCs^+ ET MCs_2^+

III. 1. STABILITÉ IONIQUE ET MOLÉCULAIRE

III. 1. 1. Tendances générales

Il a été mentionné précédemment que l'utilisation des ions moléculaires du type MCs^+ [1,2], et plus récemment de MCs_2^+ [3,4,5], a été proposée pour réduire l'effet de matrice. Les avantages et inconvénients analytiques de ces ions moléculaires par rapport aux ions atomiques ont également été discutés. Quoique la technique dite MCs^+ ou CsAMS (*cesium attachment mass spectrometry*) [6] soit maintenant d'application très courante, la disponibilité de données caractéristiques sur les ions moléculaires d'intérêt est encore très limitée. Or, l'attribution de mécanismes de formation à ces molécules et l'appréciation de leur utilité analytique atteignent très vite leurs limites en l'absence de la connaissance de caractéristiques fondamentales de ces ions moléculaires. Parmi ces caractéristiques moléculaires on peut citer la répartition des charges ou encore l'énergie de liaison.

Les propriétés moléculaires des espèces étudiées ne sont guère explicitement prises en compte lors de l'interprétation de données SIMS. Formellement, elles sont en général représentées globalement par une constante, mais qui est généralement négligée. Cette situation résulte des difficultés

expérimentales de l'étude de ces ions et du peu de données disponibles. Ils ne représentent dans leur grande majorité un intérêt immédiat que dans le domaine de la SIMS.

Il existe toutefois une voie d'exploration de ces molécules qui ne nécessite pas la mise en oeuvre d'expériences délicates: il s'agit de la modélisation moléculaire. C'est un moyen de choix pour étudier de petites molécules en un temps raisonnable, avec des moyens limités, une précision satisfaisante et surtout une flexibilité à laquelle aucune autre expérimentation ne peut prétendre. C'est pourquoi nous nous sommes proposé de faire des calculs *ab initio* [7] sur certaines molécules représentatives dans l'espoir de repérer des caractéristiques essentielles permettant de mieux comprendre la formation et la stabilité des ions en question dans les conditions SIMS. Le but est d'aboutir, sur base d'exemples concrets, à des conclusions générales sur les valeurs analytiques des ions M^+ , MCs^+ et MCs_2^+ .

Il s'agit ici d'une approche nouvelle pour tenter d'expliquer certaines observations faites en MCs^+ telles que la bonne sensibilité (limite de détection de l'ordre de 10^{19} atomes·cm⁻³) envers les gaz rares [8] ou l'hydrogène [8,9]. La sensibilité de l'hydrogène en tant que H^+ est d'environ 500 fois supérieure, mais ne se prête pas bien à une analyse quantitative. Une procédure analogue [10,11] a été utilisée pour prévoir les points de rupture de polymères en SIMS statique. Ce genre de calculs a également été appliqué à des agrégats [12,13,14], mais pas à des ions moléculaires du type MCs^+ ou MCs_2^+ . Une liste des sensibilités de MCs^+ envers quelques éléments fréquemment analysés en SIMS est donnée dans [15].

Jusqu'ici, les études sur ces ions étaient basées sur des caractéristiques de M sous forme atomique (potentiel d'ionisation, électronégativité, ...), mais qui ne sont pas transférables à une molécule comprenant un atome de M . Ceci constitue une base très grossière puisque les propriétés atomiques et moléculaires n'évoluent pas nécessairement de façon parallèle, même au sein d'un groupe de molécules semblables comme celui des ions MCs^+ . En outre, une fois une molécule MCs^+ formée, elle peut toujours être le lieu de réactions chimiques diverses dont les probabilités dépendent évidemment des caractéristiques du réactif (MCs^+) et du/des produit(s). Les réactions qui nous intéressent tout particulièrement sont celles qui affectent la nature du point de vue de la spectrométrie de masse des ions étudiés: la formation d'une liaison supplémentaire, la fragmentation de la molécule ou encore la modification de la charge de la molécule. N'importe laquelle des réactions que nous venons d'évoquer font que la molécule initiale n'est plus décelable en tant que telle par le spectromètre de masse. Il faut remarquer qu'un changement d'énergie interne (p. ex. par émission d'un

photon) n'a pas cet effet et est par conséquent de moindre d'intérêt direct en spectrométrie de masse. Toujours est-il qu'un changement de l'énergie interne d'une espèce peut initier une réaction secondaire (par exemple une dissociation) qui à son tour se répercute sur le rapport masse/charge.

Une propriété atomique qui se répercute de manière prévisible sur une molécule est la structure électronique.

Le constat que les ions que l'on attend être chimiquement stables sont ceux qui sont détectés avec la plus grande sensibilité est une observation quotidienne qui montre l'importance des propriétés de l'espèce effectivement analysée. Elle met également en évidence la prévisibilité des propriétés de MCs^+ et MCs_2^+ ainsi que la primauté de la structure électronique des espèces moléculaires analysées sur des caractéristiques atomiques, comme par exemple le potentiel d'ionisation de M. La reconnaissance de ce fait permet de faire un choix judicieux en faveur de l'un des ions M^+ , MCs^+ ou MCs_2^+ sur base de considérations élémentaires de chimie.

L'hypothèse de base est qu'un ion est d'autant plus facilement détecté qu'il est stable et que la stabilité est essentiellement déterminée par la structure électronique. Les ions à couches fermées représentent des exemples type.

Sauf indication contraire, toutes les mesures originales présentées ici ont été effectuées dans les conditions analytiques résumées dans le tableau suivant:

courant primaire Cs^+	10 nA
énergie d'impact	5,5 keV
diamètre du spot	20 à 25 μm
balayage	$(250 \mu m)^2$
diamètre du champ de vue	150 μm
transmission en énergie	≈ 130 eV (maximum)
résolution en masse $m/\delta m$	≈ 300

Tableau 1: Vue synoptique des conditions analytiques

Les échantillons utilisés pour l'obtention des profils d'implantation montrés dans la suite ont été préparés comme suit. L'élément de matrice a été déposé par PVD sur un substrat de Si ou de GaAs. La couche, forte d'environ 1 μm , fut ensuite implantée de divers éléments pris deux à deux.

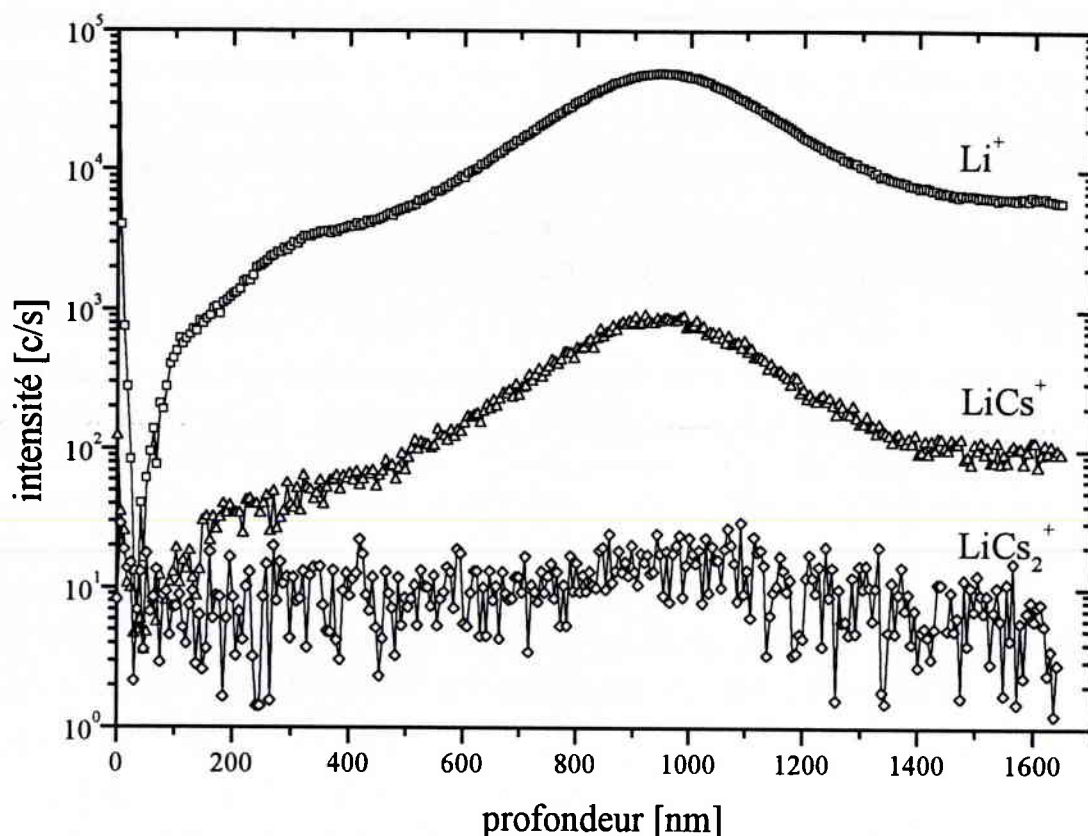


Fig. 1: Profil en profondeur d'un échantillon de Cr implanté de Li (10^{15} at/cm², 300 keV)

Rien qu'en se basant sur les charges formelles (ou le degré d'oxydation le plus commun) portées par les atomes qui constituent l'ion moléculaire, un classement qualitatif de stabilité relative des ions M^+ , MCs^+ ou MCs_2^+ peut être dressé.

En ce qui concerne les ions élémentaires M^+ , ce sont les alcalins qui répondent le mieux au critère de la structure fermée; c'est donc sans surprise que ces éléments sont le plus facilement détectés en tant que cations élémentaires (fig. 1) [16]. Ainsi le césium, d'ailleurs l'élément le plus électropositif du tableau périodique, est affecté d'une charge $q_{Cs}=+1$. Dans une molécule MCs^+ stable, M doit être formellement neutre, ce qui est le cas des gaz rares et des éléments en d^{10} (les éléments de la dernière colonne des métaux de transition, c'est-à-dire Zn, Cd et Hg). La facilité avec laquelle ces ions MCs^+ sont décelés fut remarquée dès 1977 [17]. De même, les métaux nobles, comme le platine et l'or, ont également une très grande sensibilité en MCs^+ . Donc les éléments chimiquement inertes sont facilement détectés en tant que MCs^+ parce que la structure électronique stable des deux partenaires est relativement peu affectée par la liaison. Voilà une explication très qualitative de la bonne sensibilité de ces éléments en MCs^+ .

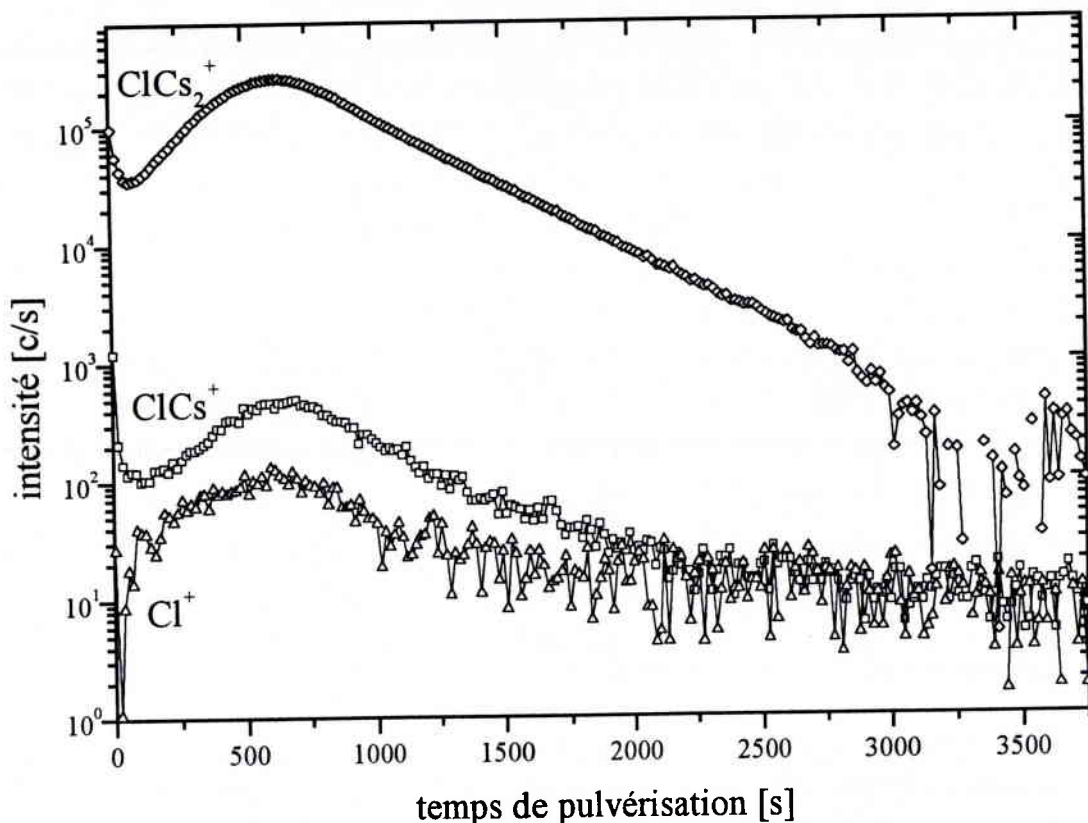


Fig. 2: Profil en profondeur d'un échantillon de Cr implanté de Cl (10^{16} at/cm², 300 keV)

Les ions moléculaires de type MCs_2^+ comprennent deux atomes de césium, chacun de charge formelle $q_{Cs}=+1$; pour que la molécule globale porte une seule charge positive, l'atome M doit être formellement de charge $q_M=-1$, ce qui est le cas des halogènes. La structure électronique de F^- correspond à celle du néon, qui, comme tous les gaz rares, est connu pour sa grande stabilité. Effectivement, en analysant les ions positifs ("en mode positif"), le fluor est détecté avec une bien meilleure sensibilité en tant que FCs_2^+ qu'en tant que FCs^+ ou F^+ [3]. Cela vaut également pour le chlore (fig. 2) et est supposé être valable pour tous les halogènes.

Cette discussion donne un aperçu très qualitatif de l'importance de la stabilité relative des ions MCs_x^+ . Mais il y a encore un autre effet à considérer dans ce contexte: Pour qu'une molécule puisse être éjectée en entier ou formée à partir d'atomes émis individuellement, il faut que tous les atomes concernés aient acquis des impulsions très coordonnées dans le temps, dans l'espace et en direction. Si dans le référentiel du centre de masse leur énergie cinétique dépasse l'énergie de liaison, la molécule a en effet peu de chances de survie [18]. La probabilité d'une coïncidence favorable de tous ces facteurs diminue très rapidement avec le nombre d'atomes impliqués. Par conséquent la probabilité de formation d'une molécule va en diminuant avec le nombre d'atomes qui la constituent.

Ce constat, qualitativement bien compréhensible, a été démontré expéri-

mentalement avec des agrégats (A_x) élémentaires ou mixtes tels que Cs_nC_m [19], C_nP^+ et C_nAl^- (produits par ablation laser) [12]. Il est supposé être également applicable aux ions MCs_x^+ . La tendance générale de l'intensité de A_x (chargé ou non) est toujours décroissante en fonction de x bien qu'elle soit moins prononcée pour les ions que pour les neutres. Pour donner un ordre de grandeur, les intensités relatives par rapport à A sont d'environ 10^{-2} pour A_2 et 10^{-3} pour A_3 [20]. Pour certains éléments (par exemple Cu, Ag et Au [21] et Cd, Zn [22]) se superpose à cette tendance générale une évolution alternante. Cette dernière observation est un indice très fort de la correspondance entre la structure électronique et la stabilité de l'espèce analysée [23].

Il y a donc compétition entre les deux tendances: d'un côté, le césium rend plus viable la présence d'une charge positive (notamment pour les éléments électronégatifs), mais d'un autre côté les conditions sur la formation et la survie d'une liaison avec le césium est sujet à de sévères restrictions.

L'exemple du chlore (fig. 2) met en évidence la compétition entre la structure électronique et la probabilité de formation d'une molécule. Malgré des conditions de formation plus restrictives, $ClCs_2^+$ l'emporte sur Cl^+ et $ClCs^+$. Pour ces derniers, les deux effets sont presque équivalents.

Pour les éléments des groupes non cités jusqu'ici, aucun des trois ions n'a de structure fermée. Dans ce cas, la configuration électronique de M affecté de sa charge formelle donne des indications, mais qui sont moins univoques. Pour obtenir une estimation, il faut établir un diagramme schématique des niveaux énergétiques:

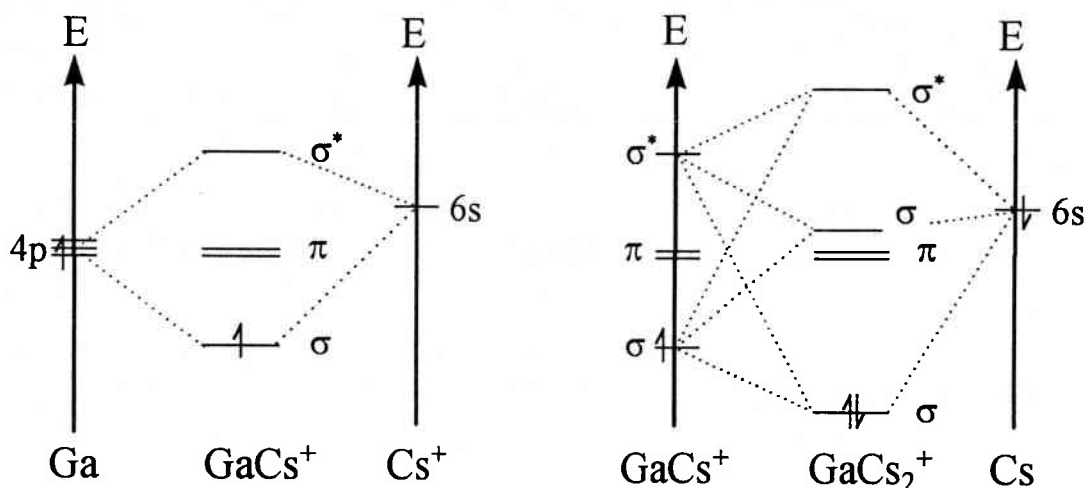


Fig. 3: Diagrammes d'énergie de $GaCs^+$ et $GaCs_2^+$ montrant dans les deux cas le caractère liant de la HOMO. L'indium donne lieu à un schéma analogue; il suffit de remplacer 4p (Ga) par 5p (In)

Remarquons dès maintenant qu'un diagramme d'énergie tel que montré dans la figure 3, ne donne aucune indication sur le mode de formation de la

molécule en question. On voit que l'électron 4p du Ga se retrouve dans un niveau énergétique plus bas dans GaCs^+ que dans l'atome de gallium. La stabilisation est encore plus forte dans GaCs_2^+ . Pour ce dernier, l'ordre des orbitales moléculaires π et σ ne peut être déterminé que par des calculs; σ pourrait donc être plus bas en énergie que π . Comme de toute façon ce sont des orbitales virtuelles, leur ordre nous importe peu. Ga^+ a la configuration du zinc, c'est-à-dire $(\text{Ar}) 4s^2 3d^{10}$, donc sans groupe d'orbitales de moment angulaire commun partiellement occupé. Cela correspond à une structure favorable, ce qui fait que gallium compte parmi les éléments au plus grand rendement ionique en mode positif, que ce soit sous bombardement Cs^+ ou O^- [17]. Pour les deux autres, on prévoit d'après la figure 3, que GaCs^+ est stabilisé par rapport à Ga et Cs^+ séparés; cette stabilisation est encore accrue par la liaison d'un atome de césium supplémentaire. Ces considérations permettent d'expliquer l'ordre des intensités des ions Ga^+ , GaCs^+ et GaCs_2^+ (fig. 4). Pour pouvoir comparer les intensités relatives des ions moléculaires, il faut tenir compte de leur probabilité de formation. C'est pourquoi l'intensité brute de MCs_2^+ a été multipliée par le rapport Cs^+ sur Cs_2^+ (≈ 30) dans les figures 4 et 5.

Ces considérations ne font pas de distinction fondamentale entre éléments d'un même groupe. Elles ne permettent donc pas de prévoir ou d'expliquer l'ordre différent des intensités relatives des ions GaCs_x^+ et InCs_x^+ (figures 4 et 5).

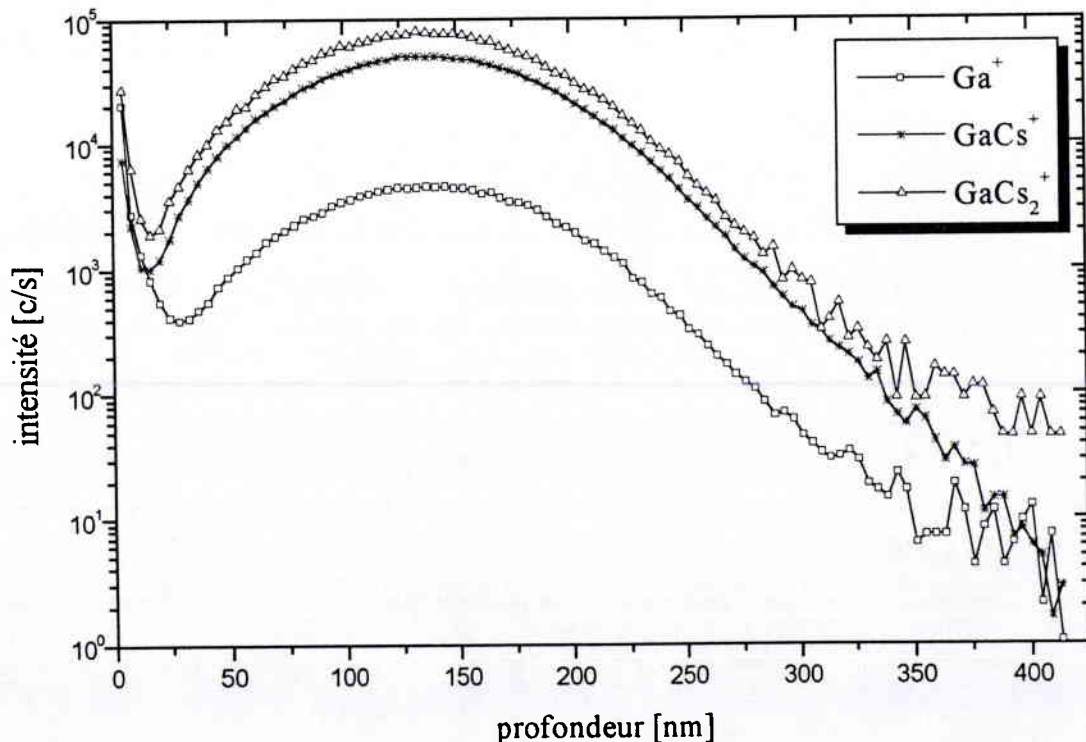


Fig. 4: Profil en profondeur d'un échantillon de Si implanté de Ga (10^{15} at/cm², 300 keV)

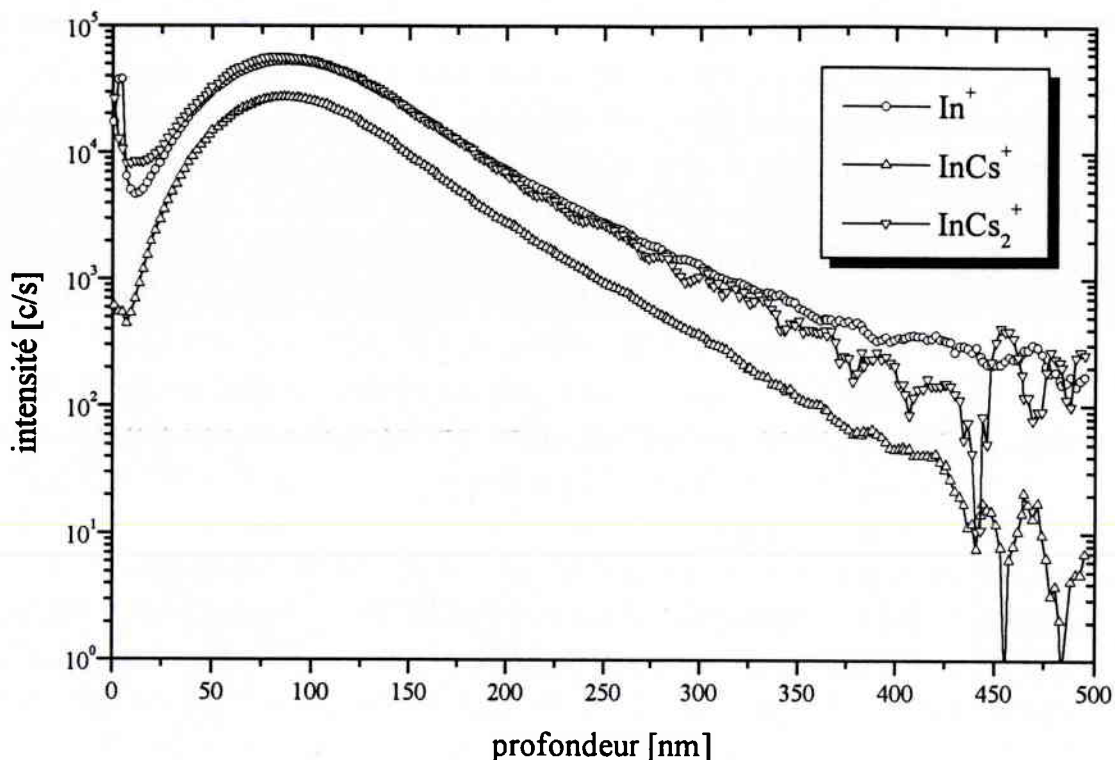


Fig. 5: Profil en profondeur d'un échantillon de Cu implanté de In (10^{15} at/cm², 300 keV)

Pour revenir aux éléments légers, prenons l'oxygène comme autre exemple: sa charge formelle habituelle est de $q_O = -2$; le cation monochargé formé d'oxygène et de césium le plus stable serait OCs_3^+ (à comparer avec la stabilité de H_3O^+ pour lequel les contraintes stériques sont néanmoins plus faibles). OCs_2^+ , même sans avoir une structure électronique particulièrement stable, est détecté avec une intensité supérieure d'un ordre de grandeur par rapport à OCs^+ et O^+ . Ces propos sont illustrés par la figure 6.

Il s'agit du profil en profondeur d'un échantillon de ZnO comprenant une fine couche d'argent (10 nm) au milieu. Les intensités de O^+ et OCs^+ correspondent aux données brutes, tandis que celles de OCs_2^+ et OCs_3^+ ont été multipliées par Cs^+/Cs_2^+ (≈ 150), respectivement Cs^+/Cs_3^+ ($\approx 3 \cdot 10^5$). Cette opération permet de pondérer les intensités des ions OCs_x^+ par leur probabilité de formation. Dans l'hypothèse que ces ions sont formés par $O + Cs_x^+ \rightarrow OCs_x^+$, les intensités résultantes indiquent les probabilités relatives de survie de ces ions.

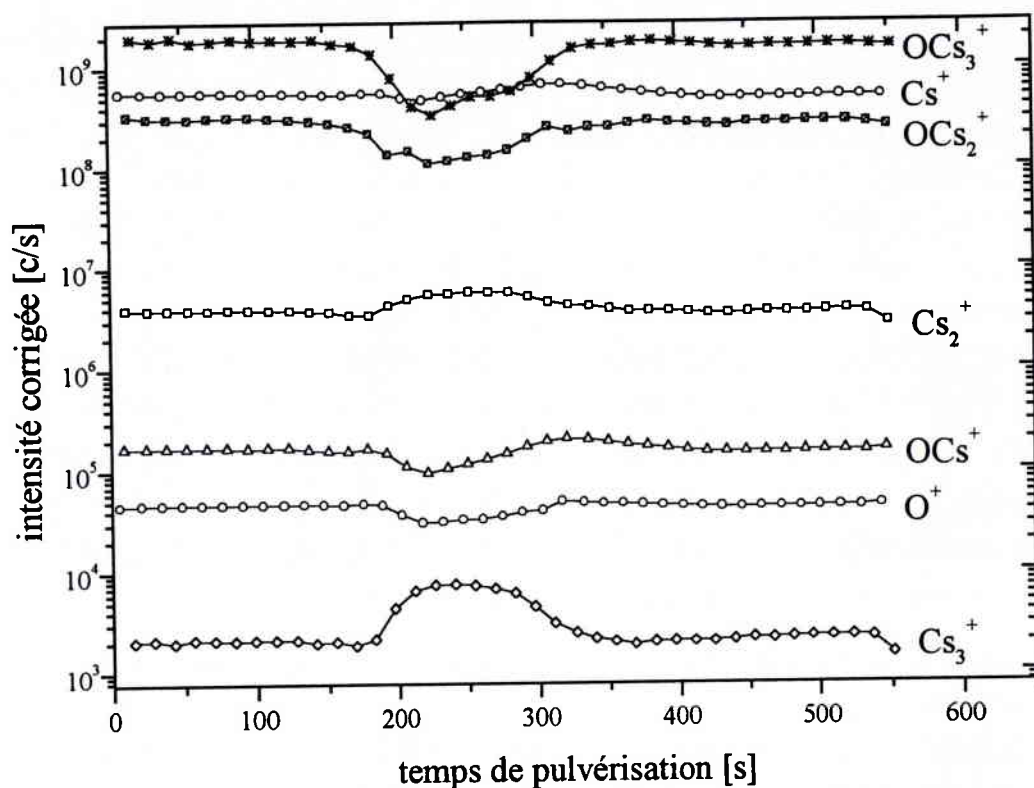


Fig. 6: Intensités des ions OCs_x^+ pondérées (voir texte) par leur probabilité de formation

La même opération a été effectuée avec le chlore. L'ordre de stabilité des ions $ClCs_x^+$ (fig. 7) correspond aux attentes: $ClCs_2^+$ est plus stable que $ClCs_3^+$ et $ClCs^+$.

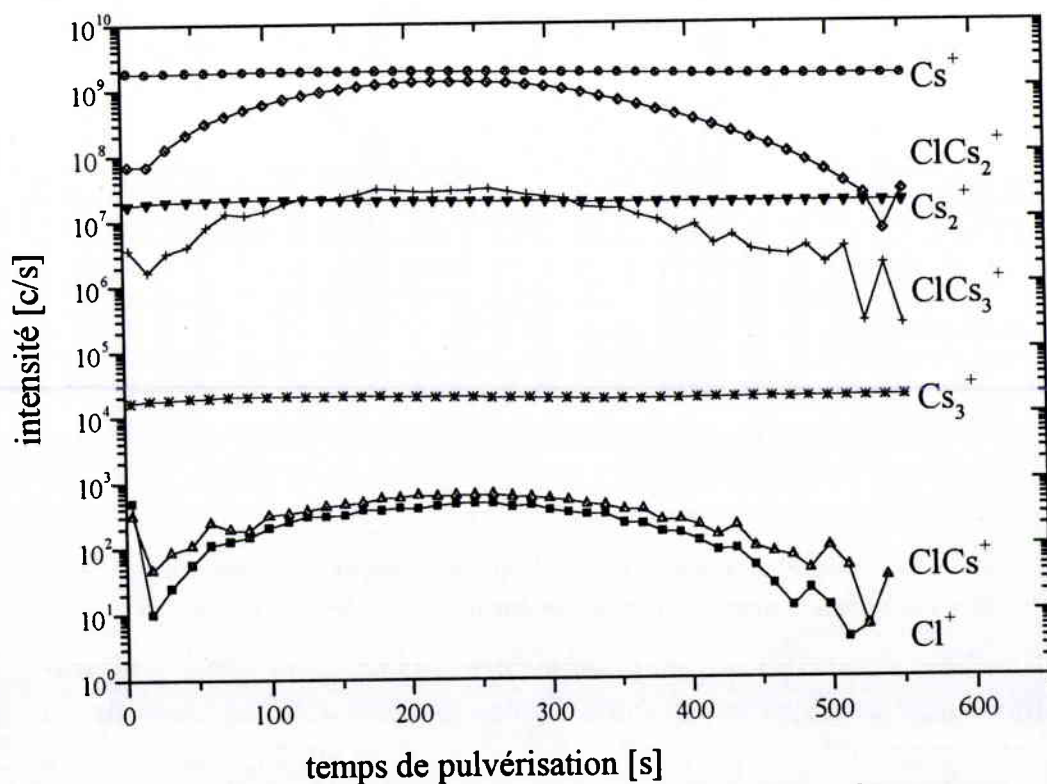


Fig. 7: Intensités des ions $ClCs_x^+$ (Cu implanté de Cl (10^{16} at/cm², 300 keV)) pondérées par leur probabilité de formation

La discussion sur les ions O^+ , OCs^+ et OCs_2^+ s'appuiera sur une base expérimentale plus large. Dans un premier temps, une série d'oxydes métalliques (ALFA, Research chemicals and metals) ont été analysés. Ceux-ci, initialement sous forme de poudre, ont été pressés sous vide en pastilles de 13 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur à une pression d'environ $6000 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Une couche d'or, forte de quelques nm, fut déposée par pulvérisation sur chaque pastille pour assurer une bonne conductivité en surface. Pour les échantillons isolants, la compensation de charge fut assurée par un faisceau d'électrons perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

Les oxydes suivants ont été analysés: ZnO , TiO , Ti_2O_3 , TiO_2 , MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , Cu_2O et CuO . La figure suivante résume les intensités absolues mesurées pour des ions O^+ , OCs^+ et OCs_2^+ après établissement de l'équilibre de pulvérisation.

La stoechiométrie exacte de ces échantillons n'a pas été vérifiée. Cependant, les grandes variations des intensités absolues montrent la différence importante entre les divers oxydes d'un élément.

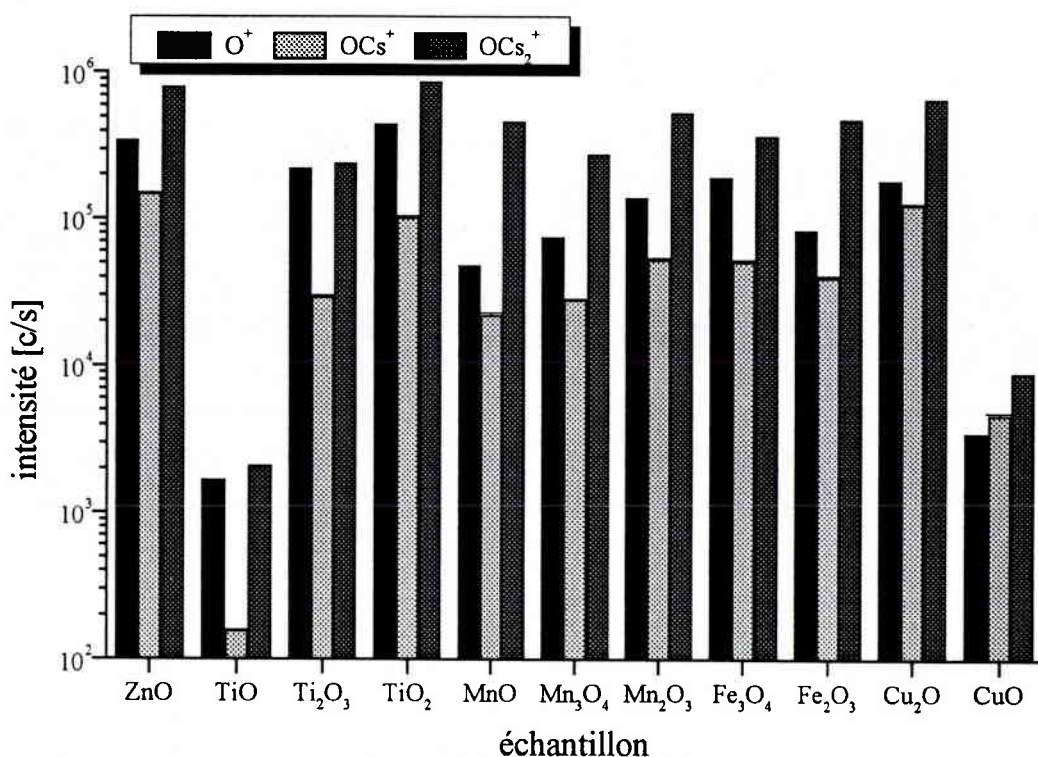


Fig. 8: Intensités de O^+ (noir), OCs^+ (gris clair) et OCs_2^+ (gris foncé) sur quelques oxydes de compositions et de stoechiométries diverses. Les oxydes d'un même élément sont montrés par degré d'oxydation croissant

Ceci dit, le constat qui nous importe beaucoup plus que la variabilité des intensités absolues est le classement des intensités relatives de ces trois ions: pour tous ces échantillons, l'ordre croissant des intensités est OCs^+ suivi de O^+ , tous les deux dominés par OCs_2^+ (figures 8 et 9). Seulement dans le cas du CuO , l'ordre de O^+ et OCs^+ est inversé.

Dans le détail, les rapports de ces intensités sont évidemment variables d'un échantillon à l'autre.

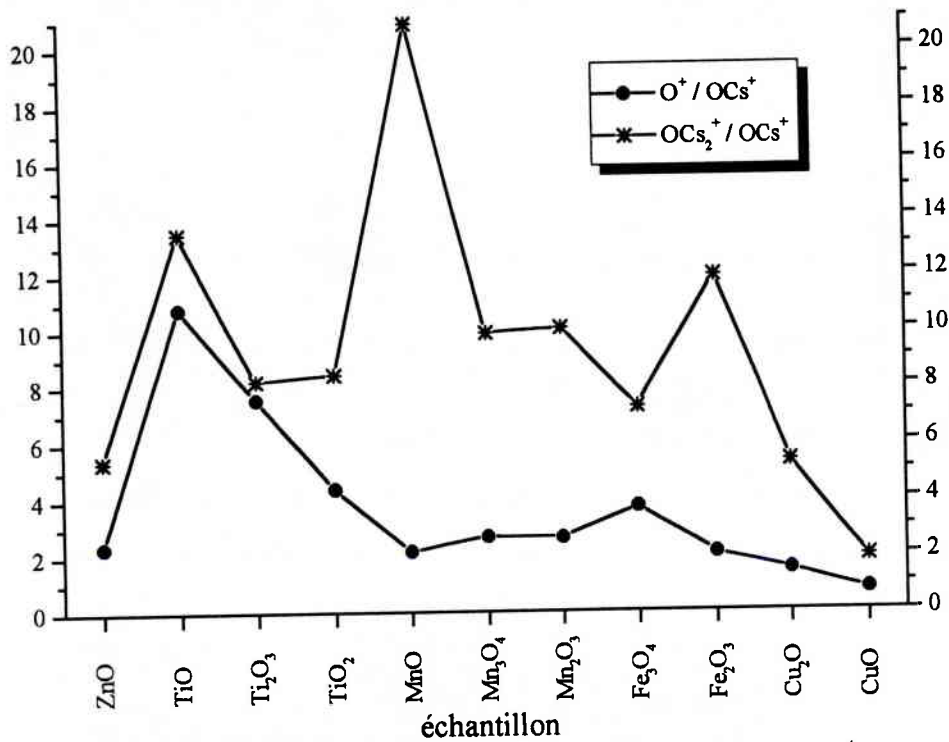


Fig. 9: Intensités relatives de O^+ (*) et OCs_2^+ (•) par rapport à OCs^+

Le constat est supposé être de validité générale: c'est la stabilité d'une espèce qui détermine sa facilité de détection. Cette constatation peut paraître banale, mais il n'y a pas encore d'étude systématique appliquée aux molécules MCs^+ et MCs_2^+ pour la vérifier. Il faut insister sur le fait qu'elle ne dit rien sur les intensités absolues mesurées. Comme montré au chapitre précédent, celles-ci dépendent des concentrations de M et de Cs dans la zone analysée. Or, il n'y a dans toute l'argumentation pas une référence à l'échantillon ou aux conditions de bombardement. Elle s'occupe plutôt du destin des molécules pulvérisées et qui sont hors de l'influence de la surface.

Le schéma de droite de la figure 10 représente l'état fondamental de OCs_2^+ . Pour des raisons de symétrie, la combinaison de OCs^+ triplet avec un atome de césium conduit à un état excité (... $\sigma^1 \pi^2$). La désexcitation implique une transition $\pi \rightarrow \sigma$. Dans les calculs, nous ne considérerons que l'état fondamental (... $\sigma^2 \pi^1$).

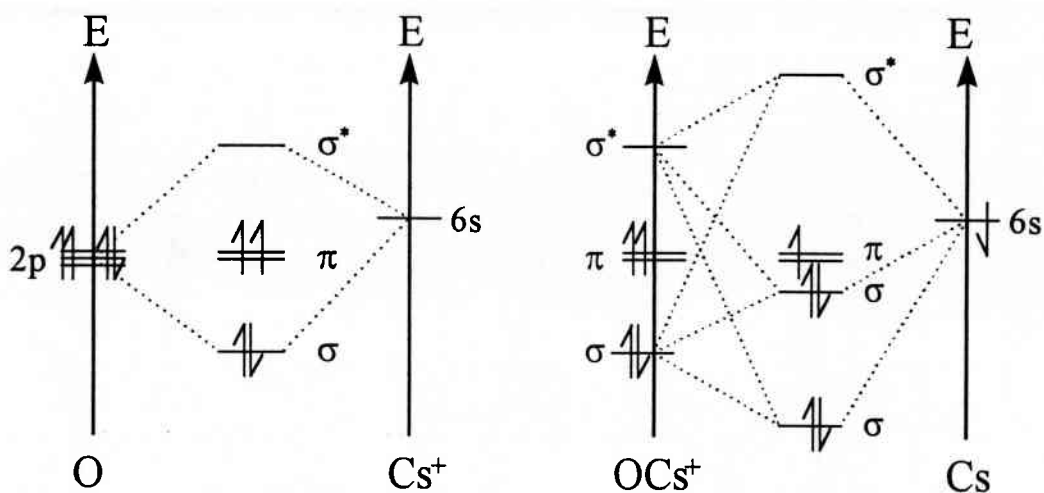


Fig. 10: Diagrammes d'énergie de OCs^+ et OCs_2^+

La figure 11 confirme que l'orbitale occupée la plus haute en énergie est bien de symétrie π , comme prédit par le diagramme d'énergie de OCs_2^+ .

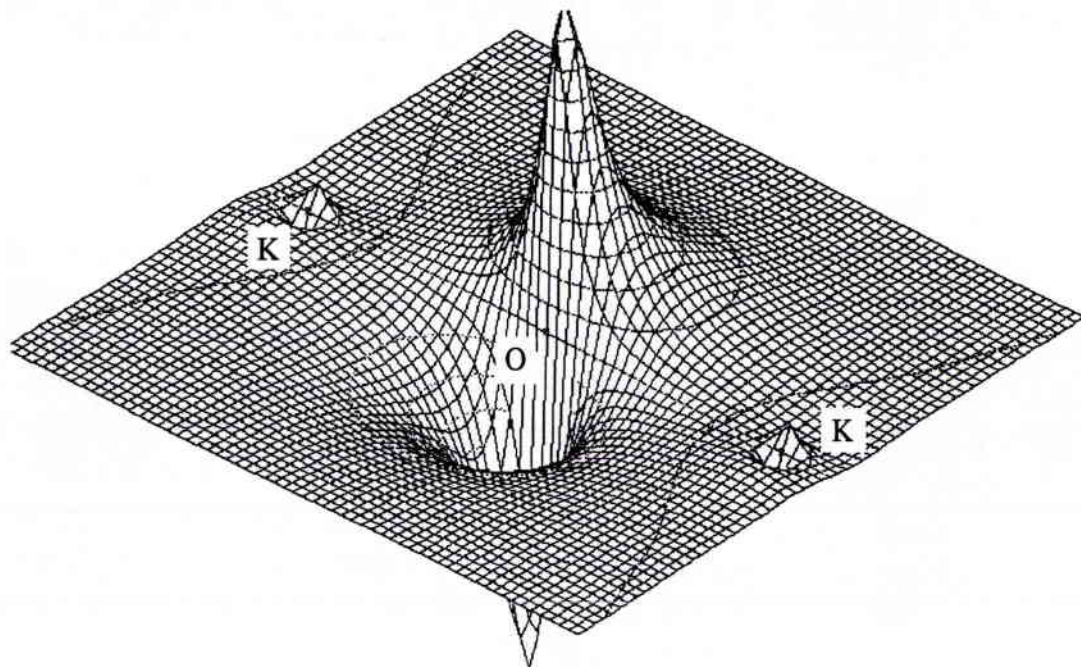


Fig. 11: HOMO de l'ion moléculaire K_2O^+ de symétrie $D_{\infty h}$ (linéaire). On voit qu'elle a gardé un caractère essentiellement $2p_O$, comme prédit dans le diagramme précédent (fig. 10)

La suite de ce paragraphe sera consacrée à la présentation et l'exploitation de calculs sur quelques ions contenant de l'oxygène. Nous profiterons des données ainsi rassemblées pour comparer les calculs *ab initio* à un modèle très simple qui tente de prévoir la facilité de détection des ions MCs^+ en fonction de la polarisabilité de M. Celle-ci est définie comme le facteur de proportionnalité entre le moment dipolaire acquis par cet élément et le champ électrique appliqué. Dans le système SI, ses dimensions sont exprimés en $C^2 \cdot m^2 \cdot J^{-1}$. Pour des raisons pratiques, nous utiliserons

dans la suite la polarisabilité divisée par le facteur $4\pi\epsilon_0$, appelée "polarisabilité en volume", notée α . Celle-ci a les dimensions d'un volume, que nous exprimerons en \AA^3 . Nous commencerons par présenter la dépendance expérimentale entre la polarisabilité de M et la sensibilité de détection. Comme le césium sera remplacé dans les calculs par le potassium, nous allons également étudier l'effet de la nature de l'ion primaire alcalin.

Dans ce but, les intensités de M^+ , MCs^+ et MCs_2^+ d'une autre série d'échantillons ont été mesurées dans les mêmes conditions expérimentales que les oxydes métalliques. Il s'agit de différents ions implantés dans des matrices de Si et de SiC [24]. Pour tous les éléments implantés, la dose est de 10^{15} à 10^{16} atomes·cm⁻² et l'énergie d'implantation de 300 keV. Seul l'hydrogène est implanté avec une énergie de 75 keV. Ces échantillons ont été analysés sous bombardement primaire Cs^+ et comparés avec des mesures MK^+ publiées par Marie *et al.* [25].

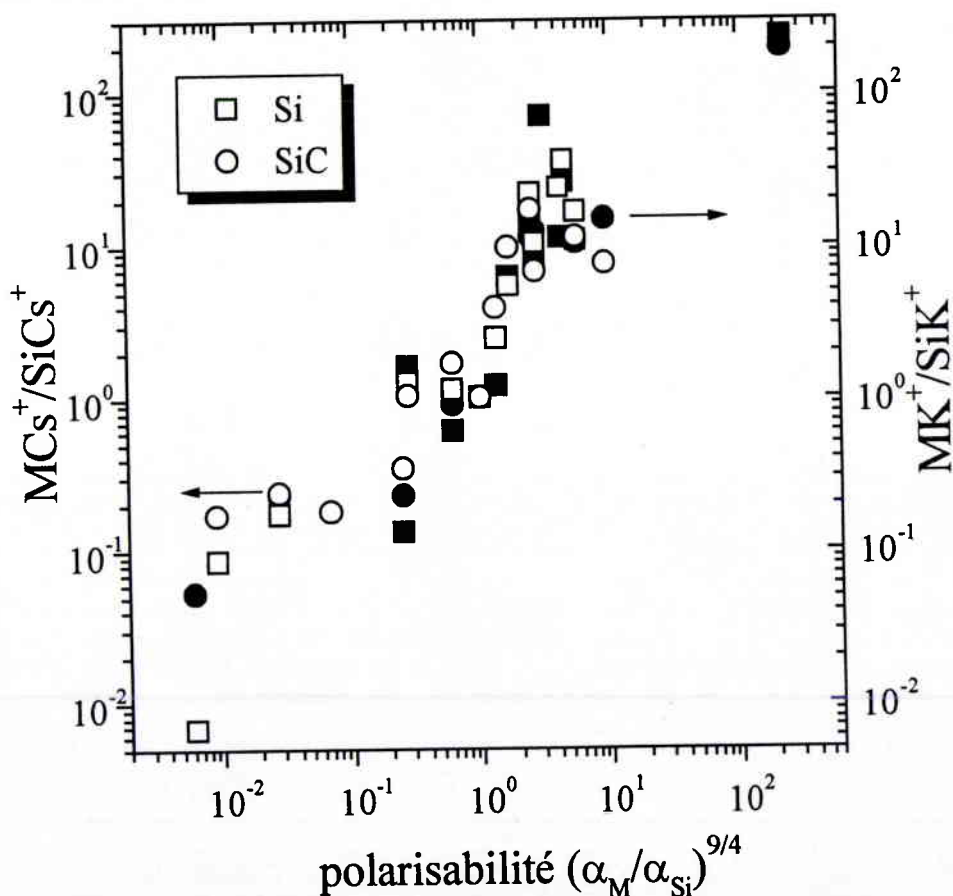


Fig. 12: Rendements de divers éléments M répartis sur tout le tableau périodique en MCs^+ (blanc) et MK^+ (noir) mesurés dans des matrices de Si (\square) et de SiC (O); valeurs tirées de [24] et [25]

Un premier constat est l'analogie des effets du bombardement par ces deux ions alcalins sur les rendements relatifs des ions. Les propriétés chimiques des alcalins sont en effet très semblables. Comme le montre la fi-

gure 12, les intensités des ions MA^+ (en désignant l'élément alcalin par A) normalisées par rapport à SiA^+ (Si étant un élément de matrice) suivent une tendance semblable. Une étude comparative plus complète sur les différents ions primaires alcalins a été effectuée par Juhel et Legay [26]. Cette observation souligne l'importance des propriétés chimiques des particules concernées.

Les sensibilités relatives des ions MA^+ et MA_2^+ évoluent de manière parallèle pour les divers A en fonction d'un paramètre dépendant de la position de l'élément M dans le tableau périodique. De tels paramètres utilisés précédemment [16 (App. E)] sont par exemple l'affinité électronique [24], la polarisabilité [27] ou même l'énergie de liaison avec l'oxygène [28].

Un modèle, développé par Gnaser et Oechsner, basé sur la polarisabilité de M [27] prédit une dépendance en $(\alpha_M/\alpha_{Si})^{9/4}$ entre la sensibilité de MCs^+ envers l'élément M dans une matrice de silicium. Ce modèle, qui sera étudié en détail au paragraphe suivant, a motivé le choix de ce paramètre dans la figure 12 [24].

Nous allons maintenant procéder à la vérification de la discussion qualitative du début de ce chapitre par des calculs sur quelques ions moléculaires types.

III. 1. 2. Comparaison entre calculs *ab initio* et un modèle simple basé sur la polarisabilité

Une caractéristique importante de ces calculs réside dans le fait que les propriétés moléculaires ainsi déterminées sont indépendantes de tous les paramètres expérimentaux et même de l'échantillon puisqu'ils concernent des espèces isolées ("en phase gazeuse"), libres de toute influence extérieure. Les compilations de données expérimentales ne valent par contre que pour le type d'échantillon et de conditions expérimentales choisis. Elles ne sont transférables entre instruments ou entre opérateurs que moyennant de grandes précautions.

L'objet de ces calculs sont des molécules isolées, non soumises à des influences extérieures. En début de pulvérisation, il y a évidemment encore l'interaction avec la surface et les particules voisines, mais celle-ci n'est importante que pour les premiers nanomètres parcourus. Dans cette discussion, seulement des espèces ayant quitté le champ d'influence de la surface sont pris en considération. Une fois hors de portée de l'interaction avec la surface, les espèces pulvérisées ont en effet encore largement le

temps pour subir des transformations surtout unimoléculaires avant d'arriver au détecteur.

Tous ces calculs ont été allégés en remplaçant le césium par le potassium. Cette opération réduit considérablement le temps de calcul qui augmente plus que linéairement avec le nombre d'électrons. Comme nous venons de le voir, la nature de l'atome alcalin se répercute assez peu sur les intensités relatives des divers ions mesurés pour justifier cette simplification. Pour une première étude comparative, le potassium peut donc très bien remplacer le césium.

Les calculs étaient limités à l'état fondamental des différentes espèces étudiées. Il y a dans le flux des particules pulvérisées une fraction non négligeable d'atomes/molécules excitées, mais leur prise en compte ferait exploser la quantité de calculs à effectuer. Même si ces calculs étaient faits, il faudrait connaître la population de tous ces états pour pondérer toutes les réactions en conséquence. Cela dépasserait de loin le cadre de ce travail. Comme nous allons le voir, des résultats très riches en enseignements sont déjà obtenus sur base de l'état fondamental de chacune des espèces calculées.

Les calculs les plus étendus ont été effectués pour M =oxygène. Le choix de cet élément a été fait selon les critères suivants: (a) C'est un élément léger qui demande relativement peu de temps de calcul. (b) C'est un élément très commun; les résultats des calculs peuvent donc être comparés à des données expérimentales d'échantillons divers et facilement disponibles. (c) L'oxygène peut être suivi en mode positif en tant que O^+ , OCs^+ et OCs_2^+ avec des taux de comptage comparables. (d) Pour mettre en évidence la généralité de la méthode, ni O^+ , ni OCs^+ , ni OCs_2^+ n'est singulet. Aucune de ces trois espèces ne correspond par conséquent à un système à couches fermées.

Dans la suite, nous allons nous consacrer dans un premier temps au destin des particules pulvérisées sans prendre en considération les mécanismes de formation des molécules. Nous nous intéresserons plutôt aux ions MCs^+ et MCs_2^+ en tant que tels, en particulier à leur probabilité de survie: indépendamment du mécanisme de formation, une molécule doit être capable de subsister pendant un certain temps pour qu'elle puisse être détectée. Ce problème a déjà été étudié pour des agrégats [29,30]. Le temps minimum de survie requis est le temps de vol depuis l'échantillon jusqu'à la sortie du spectromètre. Par survie, nous entendons l'absence de toute modification de charge ou de composition qui changerait la nature de l'ion du point de vue de la spectroscopie de masse. Rappelons qu'un changement d'énergie interne (p. ex. l'émission d'un photon) ne change pas la nature

de l'ion d'après cette définition tandis que la perte d'un électron le fait bien.

Faisons une estimation des échelles de temps des processus importants: Sous l'effet d'un potentiel d'extraction de 4,5 kV, l'ion hydrogène est accéléré à une vitesse de $9,3 \cdot 10^5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Son temps de vol depuis l'échantillon jusqu'à la sortie du spectromètre est donc de presque 2 microsecondes dans un spectromètre Cameca de la série IMS xF. Cette valeur représente une limite inférieure puisque le temps de vol augmente proportionnellement avec la racine carrée de la masse de l'ion. Il est en tout cas largement supérieur au temps nécessaire pour la dissociation d'une molécule dans un état instable, qui est du même ordre de grandeur que le temps nécessaire à une vibration. Rappelons, pour donner un ordre de grandeur, qu'à un nombre d'onde de 1000 cm^{-1} correspond une fréquence de $3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$. La dissociation d'une molécule instable se fait donc un temps de l'ordre de la nanoseconde.

Nous en concluons que toute molécule instable va se dissocier avant de sortir du spectromètre. C'est pourquoi nous allons focaliser notre attention sur la stabilité des molécules indépendamment de leur mécanisme de formation.

Pour commencer, faisons quelques comparaisons entre les calculs et un modèle simple qui tente de rationaliser le rendement de pulvérisation des ions MCs^+ . Il s'agit d'un modèle proposé par Gnaser et Oechsner [27] dont le résultat final est que le rendement en question varie avec la polarisabilité à la puissance 9/4 de l'atome M. Le but de cette comparaison est de montrer les enseignements à tirer du modèle et des calculs et de montrer dans quelle mesure les calculs sont supérieurs à un modèle simple comme celui développé par Gnaser. Ensuite, les possibilités des calculs seront discutées plus en détail.

Exposons d'abord succinctement le modèle de Gnaser. L'hypothèse de base en est que le coefficient de recombinaison des ions MCs^+ dépendrait de l'énergie de liaison et que cette dernière serait déterminée par la polarisabilité de l'élément M.

Les auteurs décrivent la liaison en termes d'un ion, considéré comme une charge ponctuelle, qui attire un atome neutre M doté d'une polarisabilité α_M . Les interactions en fonction de la distance internucléaire d sont définies par un potentiel de type Lennard-Jones [31]

$$V(d) = \frac{R}{d^{12}} - \frac{A}{d^4} \quad (\text{éqn. 1})$$

où R et A représentent des facteurs de proportionnalité pour les effets répulsif et attractif respectivement. Ils sont tous les deux strictement positifs. Dans cette équation, l'énergie de référence est implicitement fixée au niveau de l'atome et de l'ion séparés par une distance infinie. Le niveau de référence dépend par conséquent des espèces étudiés. Un choix plus physique correspondrait au niveau d'énergie des noyaux et électrons libres; il tiendrait donc compte de l'énergie de liaison des électrons au sein des atomes ou ions.

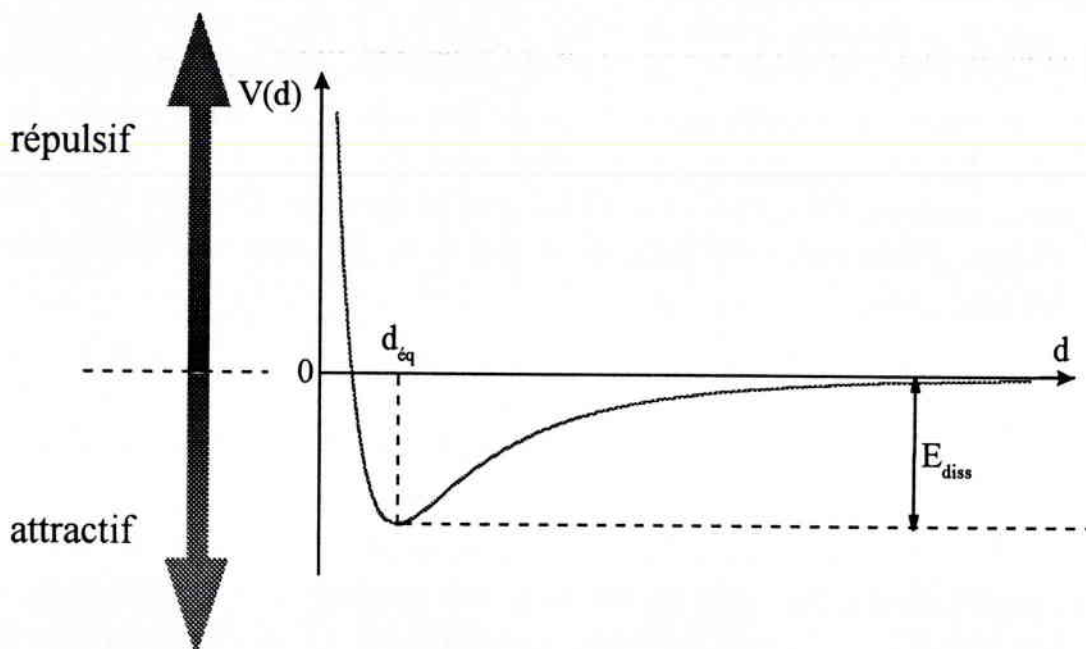


Fig. 13: Forme générale de l'énergie potentielle en fonction de la distance internucléaire (éqn. 1) et définition des paramètres essentiels

Le facteur déterminant dans la formation de ces ions serait la profondeur du puits de potentiel. En d'autres mots, plus ce puits est profond, plus la molécule aurait de chances de se former et, par conséquent, d'être détectée. Physiquement, l'énergie de liaison correspond à la différence en énergie entre les fragments et la molécule. Sa valeur ne dit rien sur la force attractive exercée à une certaine distance entre les deux atomes. Le puits de potentiel peut être plus ou moins large et la force attractive (la dérivée, changée de signe, de l'énergie potentielle en fonction de la distance internucléaire) donc plus ou moins forte à une certaine distance internucléaire. Par contre, une fois la molécule formée, l'énergie de liaison représente un seuil en dessous duquel la molécule ne peut pas se dissocier. Conceptuellement, il est donc plus judicieux de mettre en relation l'énergie de liaison et la dissociation des molécules plutôt que leur formation.

Le terme $R \cdot d^{-12}$ traduit l'apparition d'interactions répulsives à courte distance. La puissance -12 de d est purement empirique et le paramètre R n'est pas défini de façon précise. Le terme $A \cdot d^{-4}$ correspond à l'interaction

attractive de Langevin de longue portée entre une charge ponctuelle et un atome neutre. Dans le cadre de ce modèle, A a une signification physique bien précise; il est défini comme

$$A = \frac{1}{2} \cdot \alpha_M \cdot e^2, \quad (\text{éqn. 2})$$

α_M étant la polarisabilité (en \AA^3) de l'atome M et e la charge élémentaire. Dans le système d'unités choisi, $e^2 = 14,4 \cdot 4\pi\epsilon_0 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$. Dans la suite, les énergies seront exprimées en eV et les distances en \AA .

Le grand atout de ce modèle est sa simplicité et la disponibilité des données nécessaires. Par l'intermédiaire des paramètres A et R , il donne accès à la profondeur du puits de potentiel, c'est-à-dire la différence de l'énergie du système à la distance d'équilibre et à distance infinie ou encore l'énergie de liaison. La force attractive qui s'exerce entre ces deux atomes est donnée par

$$F_{\text{att}}(d) = -\frac{12R}{d^{13}} + \frac{4A}{d^5}. \quad (\text{éqn. 3})$$

La distance d'équilibre $d_{\text{éq}}$ est atteinte lorsque $F_{\text{att}}(d)$ s'annule:

$$d_{\text{éq}} = \left(\frac{3 \cdot R}{A} \right)^{\frac{1}{8}} \quad (\text{éqn. 4})$$

et, à cette distance, l'énergie potentielle vaut

$$V_{\text{éq}} = -\frac{2}{\sqrt{R}} \cdot \left(\frac{A}{3} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (\text{éqn. 5})$$

Comme, pour $d \rightarrow +\infty$, $V(d)$ tend vers 0, la profondeur du puits de potentiel est donnée, en valeur absolue, par

$$E_{\text{diss}} = |V_{\text{éq}}| = \frac{2}{\sqrt{R}} \cdot \left(\frac{A}{3} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (\text{éqn. 6})$$

Elle correspond à l'énergie de dissociation. Remarquons que la valeur du paramètre R , contrairement à A , ne peut pas être déterminée dans le cadre de ce modèle puisqu'il n'est pas explicitement défini. Pour pouvoir le déterminer il faudrait disposer de la courbe d'énergie potentielle et effectuer un ajustement sur le modèle correspondant proposé (équation 1). Ce qui nous intéresse dans l'équation 6 est la relation de proportionnalité entre

E_{diss} et α_M :

$$E_{diss} \propto \frac{A^{3/2}}{\sqrt{R}}, \text{ c'est-à-dire } E_{diss} \propto \frac{\alpha_M^{3/2}}{\sqrt{R}}. \quad (\text{éqn. 7})$$

Cette relation suffit pour une étude comparative sur une série d'éléments M, même si elle n'est pas homogène en dimensions.

Par combinaison de l'équation 7 avec l'équation 55 du chapitre II, on trouve que le coefficient de recombinaison $\gamma_{MCs^+}(E, \theta)$ est proportionnel à $\alpha_M^{9/4}$.

La relation présentée par Gnaser entre la polarisabilité de M et le rapport $MCs^+/SiCs^+$, basée sur des données compilées dans la littérature, montre une dépendance en $\alpha^{1,92 \pm 0,14}$ [27]. L'accord entre les prédictions et l'expérience est acceptable vu la simplicité du modèle. Ce dernier permet donc de rendre compte de la corrélation entre la polarisabilité de M et le rendement de pulvérisation de MCs^+ . Il repose en fin de compte sur la qualité du potentiel utilisé, c'est-à-dire sur l'accord entre le vrai potentiel d'interaction et celui défini par les équations 1 et 2.

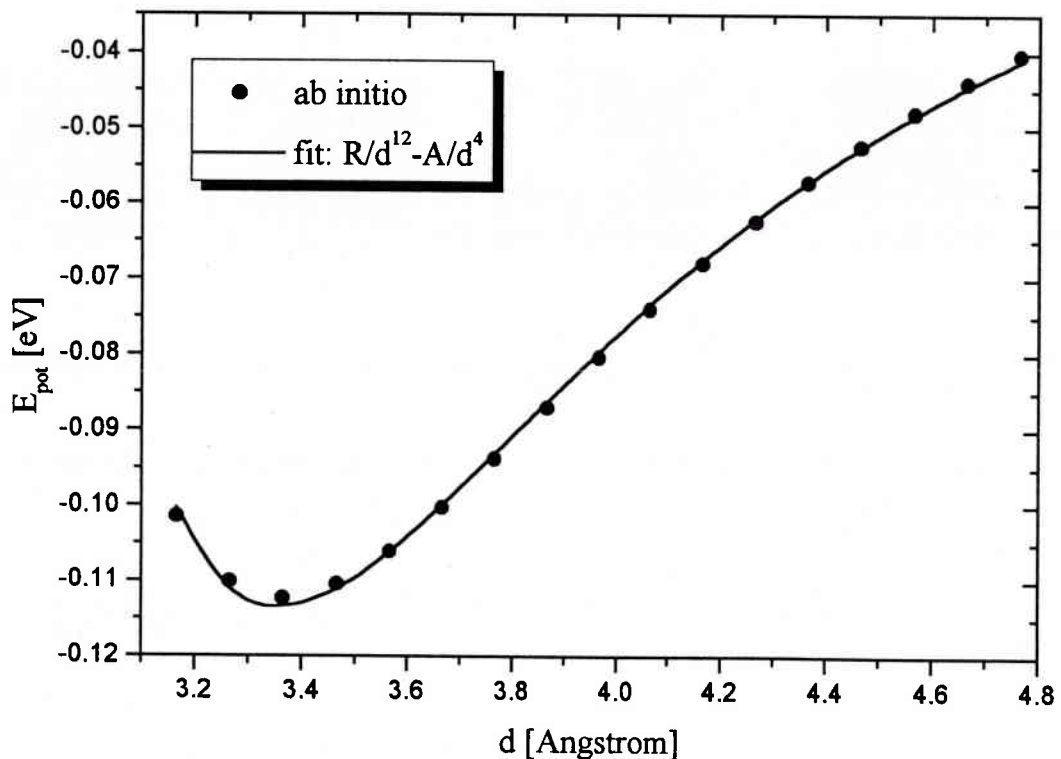


Fig. 14: Courbe calculée d'énergie potentielle de KO^+ (●); ajustement avec le modèle de Gnaser (—)

Cet accord a été vérifié par des calculs *ab initio*. Pour cela, les courbes d'énergie potentielle de quelques molécules et ions moléculaires ont été calculées point par point en tenant compte de l'énergie de corrélation par

la méthode de l'interaction configurationnelle (cf. § I.3.3.2). Ensuite, le potentiel proposé a été ajusté sur les points ainsi obtenus. Le résultat est présenté dans la figure 14 qui se rapporte à la molécule KO^+ .

Pour ces calculs, une base triple zeta [32,33] (chaque orbitale atomique de la base fonctionnelle est définie par un ensemble de trois fonctions) et une orbitale de polarisation (qui permet aux électrons une délocalisation plus dirigée) sur l'oxygène a été utilisée. L'espace actif était constitué de 14 orbitales. La symétrie fut fixée à C_{4v} puisque dans le logiciel GAMESS, les symétries $C_{\infty v}$ et $D_{\infty h}$ sont définies comme C_{4v} , respectivement D_{4h} [34].

Les valeurs des paramètres d'ajustement ont été déterminées par la méthode des moindres carrés:

$$R = 116354,23 \pm 1792,56 \text{ et}$$

$$A = 21,63 \pm 0,20.$$

La valeur du χ^2 correspondant à cet ajustement est de $4,72 \cdot 10^{-7}$. Il est défini par [35]

$$\chi^2(p_1, p_2, \dots) = \frac{1}{n-p} \cdot \sum_i \sum_j w_{ji} [y_{ji} - f_i(x_1, x_2, \dots; p_1, p_2, \dots)]^2 \quad (\text{éqn. 8})$$

où p_1, p_2, \dots sont les paramètres d'ajustement au nombre de p , n le nombre de points expérimentaux, (le nombre $d=n-p$ est le nombre de degrés de liberté), w_{ji} le poids affecté au point expérimental correspondant (dans notre cas, ils valent tous 1); y_{ji} sont les valeurs mesurées correspondant à la valeur x_i de la variable indépendante.

A y regarder de plus près, la bonne correspondance entre le potentiel utilisé et les calculs s'avère cependant trompeuse. Souvenons nous en effet de la signification physique qui a été donnée au paramètre A . Or, si nous mettons $\frac{1}{2} \cdot \alpha_O \cdot e^2 = 21,63 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^4$, nous obtenons $\alpha_O = 155,74 \text{ \AA}^3$, alors que la polarisabilité de l'oxygène est donnée dans la littérature comme $0,802 (\pm 2\%) \text{ \AA}^3$ [36]. Il y a donc un désaccord d'un facteur 194 entre la valeur réelle et la valeur nécessaire pour faire correspondre le modèle et les calculs.

La procédure en sens inverse permet d'apprécier l'effet de ce désaccord: en fixant A à sa "bonne" valeur ($= 5,7744$), un ajustement acceptable des valeurs calculées sur le potentiel défini par l'équation 1 devient impossible.

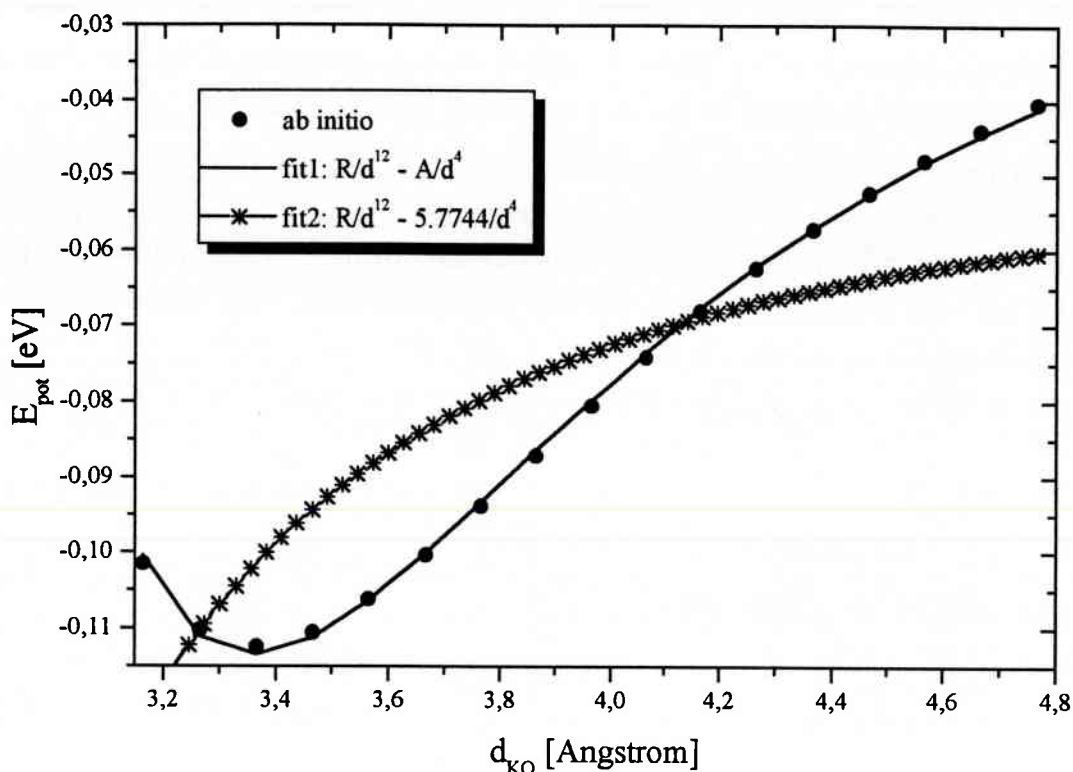


Fig. 15: Valeurs calculées *ab initio* (●); ajustement sans restrictions sur A (—) (ces deux courbes sont celles de la figure précédente); ajustement avec la “bonne” valeur de A (*)

En introduisant donc la bonne valeur de la polarisabilité dans le modèle proposé, le paramètre A devient une constante et il n'est plus possible de faire correspondre les points calculés avec le potentiel modèle. La figure 15 reprend les deux courbes montrées sur la figure 14 ainsi que la courbe obtenue avec la valeur correcte de la polarisabilité. Les paramètres correspondant à cette dernière sont $R = -15296 \pm 12470$ et $A = 5,7744$ (fixé), ce qui donne un χ^2 de $1,9 \cdot 10^{-4}$.

Ensuite, rappelons que l'expression de l'énergie potentielle donnée par l'équation 1 a été définie pour déterminer la profondeur du puits de potentiel. Or, la profondeur basée sur les calculs *ab initio* vaut 0,1004 eV alors qu'elle vaut 0,1135 eV d'après les paramètres déterminés par l'ajustement montré sur la figure 14. A noter qu'en ce qui concerne des calculs *ab initio*, cette valeur a été déterminée comme la différence d'énergie entre d'un côté la somme des énergies de l'atome d'oxygène et de l'ion potassium et de l'autre côté de l'ion moléculaire. Cette façon de procéder donne des résultats en principe plus exacts qu'une extrapolation de la courbe calculée (fig. 14). Il faut toutefois remarquer que le résultat est entaché de l'erreur de la superposition des lots de fonctions de base (*Basis Set Superposition Error*, BSSE) [37]. Celle-ci a généralement une importance de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-1} eV. Elle est d'autant plus faible que la base utilisée est étendue; avec une base triple zeta, elle se situe donc plutôt vers

10^{-2} .

Nous pouvons donc résumer la situation en notant que la forme générale de l'énergie potentielle (fig. 13) correspond à celle de l'énergie potentielle calculée. Cet accord se traduit par une différence de 13 % seulement dans la profondeur du puits de potentiel déterminée par les deux façons. Par contre, la correspondance disparaît complètement lorsque la justification du potentiel proposé est mise à l'épreuve.

On pourrait en conclure que le potentiel proposé est empirique et que la justification physique, beaucoup trop approximative, a été avancée *a posteriori*. Dans ce cas-là, les explications physiques deviennent caduques et il n'y a plus de raison de respecter une restriction sur les paramètres A et R. Une autre possibilité est de tenter de raffiner les bases physiques du modèle. Comme il y a malgré tout une certaine corrélation entre la polarisabilité de l'atome M et la sensibilité en MCs^+ , nous commencerons par revoir l'argumentation avancée dans l'espoir d'améliorer le potentiel tout en gardant sa simplicité.

Le modèle de Gnaser est basé exclusivement sur l'interaction entre un ion (considéré comme une charge ponctuelle) et un atome neutre doté d'une certaine polarisabilité. A grande distance internucléaire ($>$ environ 2 distances d'équilibre), l'interaction entre ces deux particules se réduit effectivement à la composante attractive décrite par le terme en d^{-4} (ion-dipôle induit). L'interaction dispersive entre dipôles induits (en d^{-6} , pas pris en compte dans le modèle) ainsi que les interactions répulsives entre électrons et entre noyaux (en d^{-12}) sont à portée plus courte.

Or, une liaison chimique résulte toujours de forces attractives et répulsives. Plus on se rapproche de la distance d'équilibre, plus la prise en compte de toutes les contributions devient importante. Voilà pourquoi le modèle devient fondamentalement inapplicable à une molécule en équilibre. Le point faible du modèle de la polarisabilité réside dans le fait qu'il est implicitement appliqué à des molécules dans leur géométrie d'équilibre puisqu'il sert à déterminer l'énergie de liaison (à un facteur de proportionnalité près). Or le terme attractif en d^{-4} ne décrit l'interaction ion-atome qu'à de grandes distances internucléaires. Le potentiel inclut bien un terme répulsif, mais, pour représenter la situation de façon plus réaliste, celui-ci devrait varier avec la distance internucléaire parce que les divers effets répulsifs prennent des importances différentes en fonction de la distance internucléaire: aux distances moyennes, elle se limite essentiellement à la répulsion mutuelle entre les électrons des deux atomes. A fur et à mesure que la distance internucléaire est réduite, la répulsion nucléaire prend un poids de plus en plus important. Les deux paramètres A et R ne peuvent

donc représenter au mieux que des interactions moyennes.

Il découle de cette discussion qu'un potentiel aussi simple que celui proposé ne suffit pas pour estimer les énergies de liaison dans une série d'ions moléculaires. La forme du puits de potentiel n'est bien reproduite que si la justification physique du modèle n'est pas respectée. Les paramètres R et A devraient varier avec la distance internucléaire. Les dépendances en question sont très complexes et ne peuvent être correctement décrites que par la chimie quantique.

Le potentiel proposé est donc construit sur des interactions attractive et répulsive moyennes. Dans ces circonstances, il n'est pas admissible de baser toute la justification physique sur une interaction particulière. La prise en compte de l'interaction charge ponctuelle-atome neutre n'est pas utilisable pour des distances inférieures à environ deux distances d'équilibre. Dans ces conditions, les interactions dispersives (entre dipôles induits) et répulsives (entre électrons et entre noyaux) ne sont pas négligeables. Ceci dit, la plus grande contribution au paramètre A provient de l'interaction ion-atome, puisque c'est l'interaction la plus forte [38], du moins à distance internucléaire supérieure à la distance d'équilibre. C'est probablement la raison de la concordance entre le modèle et l'expérience.

Le modèle de Gnaser permet donc d'expliquer qualitativement une tendance dans l'évolution des rendements utiles en MCs^+ en fonction de la nature de l'atome M . Il n'est cependant pas du tout en mesure de donner des enseignements ni sur la formation, ni sur la stabilité des liaisons en question.

Si l'on ne veut pas abandonner le modèle en question en raison de sa simplicité, on peut envisager de le raffiner pour éventuellement en tirer des informations plus quantitatives.

Dans cette perspective, nous avons déjà localisé une source d'imprécision dans l'approximation de l'ion par une charge ponctuelle. On peut espérer qu'en donnant une extension spatiale à l'ion alcalin, le modèle devient plus précis. En effet, du point de vue mathématique, les paramètres A et R définissent toutes les caractéristiques de la courbe, notamment la position du minimum et la profondeur du puits de potentiel. Si l'ion occupe un certain volume, l'atome neutre peut moins s'en approcher, ce qui est reflété dans la distance d'équilibre. Dans cette perspective, les effets attractif et répulsif sont affectés indirectement. L'espoir est de trouver un couple de valeurs qui font bien correspondre le potentiel proposé avec les points calculés tout en gardant la valeur de A telle que définie dans l'équation 2.

Une façon de donner une extension spatiale à l'ion consiste à prendre en

compte la polarisabilité de l'ion. La polarisabilité en soi n'exprime pas une dimension, mais nous pouvons supposer que, en permettant aux électrons de l'ion de déplacer leur centre de gravité par rapport au noyau, les effets attractifs et répulsifs au sein de la molécule sont nouvellement distribués. Par ce biais, la valeur numérique des deux paramètres peut changer également. On peut donc espérer qu'un potentiel corrigé en conséquence permette d'ajuster les points calculés tout en utilisant la bonne valeur pour A.

En prenant en considération le dipôle induit sur l'ion par le dipôle induit sur l'atome ainsi que l'interaction mutuelle entre ces deux dipôles induits, le potentiel (éqn. 1) devient:

$$V(d) = \frac{R}{d^{12}} - \frac{\frac{1}{2}\alpha_M \cdot e_0^2}{d^4 - \frac{8 \cdot \alpha_M \cdot \alpha_{K^+}}{d^2} + \frac{16 \cdot \alpha_M^2 \cdot \alpha_{K^+}^2}{d^8}} \quad (\text{éqn. 9})$$

Dans cette équation, les polarisabilités α_M et α_{K^+} sont exprimées en \AA^3 et d en \AA .

Pour apprécier l'effet de cette correction, exprimons la différence entre les énergies potentielles initiale et corrigée (figure 16):

$$E_{\text{init.}} - E_{\text{corr.}} = \frac{\alpha_M \cdot e_0^2}{2 \cdot d^4} \cdot \left[\left(1 - \frac{4 \cdot \alpha_M \cdot \alpha_{K^+}}{d^6} \right)^{-2} - 1 \right] \quad (\text{éqn. 10})$$

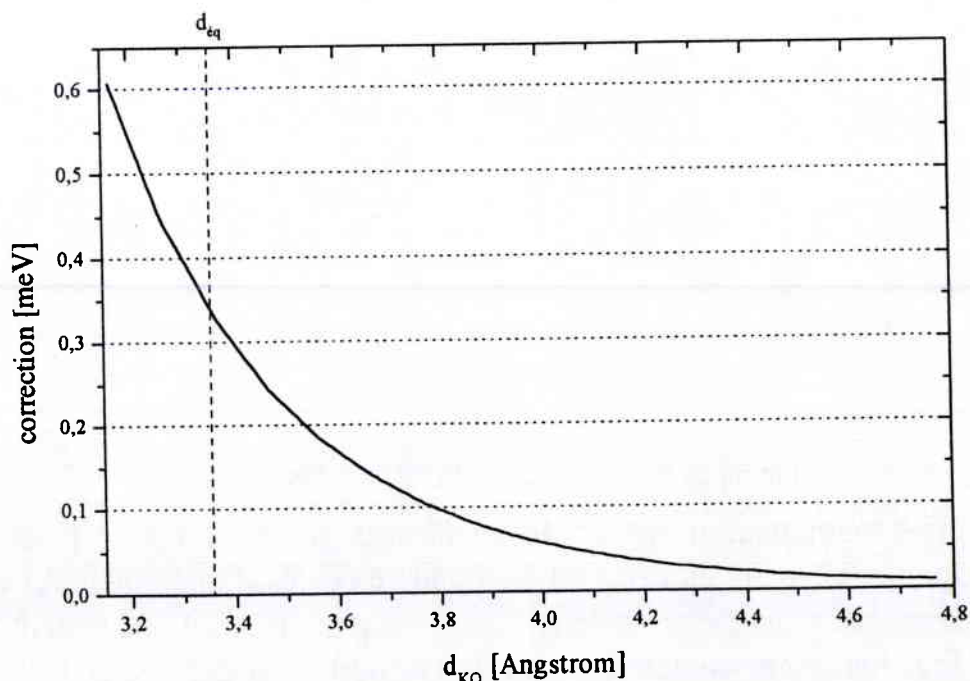


Fig. 16: Différence entre le potentiel original et le potentiel corrigé en fonction de la distance internucléaire

Pour cette représentation graphique, α_{K^+} a été choisi comme égal à la valeur de la polarisabilité correspondant à l'argon (l'élément précédent), c'est-à-dire $1,6411 \text{ \AA}^3$ [36]. Comme le montre la figure 16, la modification n'est pas significative. A la distance d'équilibre, la correction vaut 0,3 % de l'énergie potentielle non corrigée. Il s'en suit que la prise en compte de la polarisabilité de l'ion alcalin n'a pas de répercussion notable sur le modèle. La complexité accrue de ce potentiel modifié et le faible gain en précision ne justifie pas son utilisation. Surtout, les polarisabilités des ions alcalins sont des données pas facilement disponibles, ce qui anéantit un avantage du modèle de la polarisabilité.

Une autre façon de donner une certaine extension spatiale à l'ion alcalin est de l'inclure explicitement dans l'expression du potentiel. On peut tenir compte de l'extension de l'ion tout en gardant la forme générale de l'équation de base presque inchangée. Il suffit de remplacer d par $d - S_r$, ce qui nous amène à l'expression

$$V(d) = \frac{R}{(d - S_r)^{12}} - \frac{A}{(d - S_r)^4} \quad (\text{éqn. 11})$$

Physiquement, cela revient à traiter les deux atomes dans le cadre du modèle des sphères dures. S_r peut alors être interprété comme la distance de moindre approche des deux atomes ou encore comme la somme des rayons de l'atome M et de l'ion alcalin. Les paramètres d et S_r sont définis dans la figure suivante.

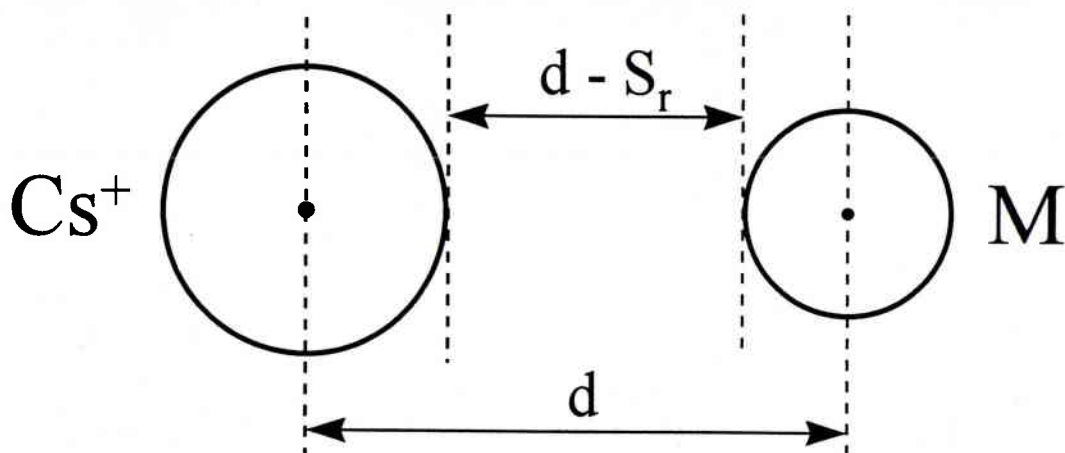


Fig. 17: Définition de S_r dans le cadre du modèle des sphères dures

L'effet mathématique en est le même que si on gardait le potentiel de l'équation 1, mais en décalant les points calculés d'une valeur S_r vers les plus grandes distances. Or le jeu des deux paramètres d'ajustement A et R définit toutes les caractéristiques de la courbe, en particulier la longueur d'équilibre de la liaison. Le "décalage" effectué se répercute donc néces-

sairement sur les deux paramètres. L'espoir est que, tout en utilisant pour A la valeur constante de 5,7744, le nouveau potentiel puisse bien être ajusté aux points calculés. La figure suivante montre un ajustement du nouveau potentiel sur les points calculés. Il faut remarquer que le nombre des paramètres ajustables est toujours de deux, soit R et S_r , A étant considéré comme une constante.

Les valeurs suivantes ont été déterminées pour les paramètres R et S_r :

$$R = 3142,6 \pm 82,0 \text{ et}$$

$$S_r = 0,822 \pm 0,011, \text{ avec}$$

$$\chi^2 = 9,05 \cdot 10^{-6}.$$

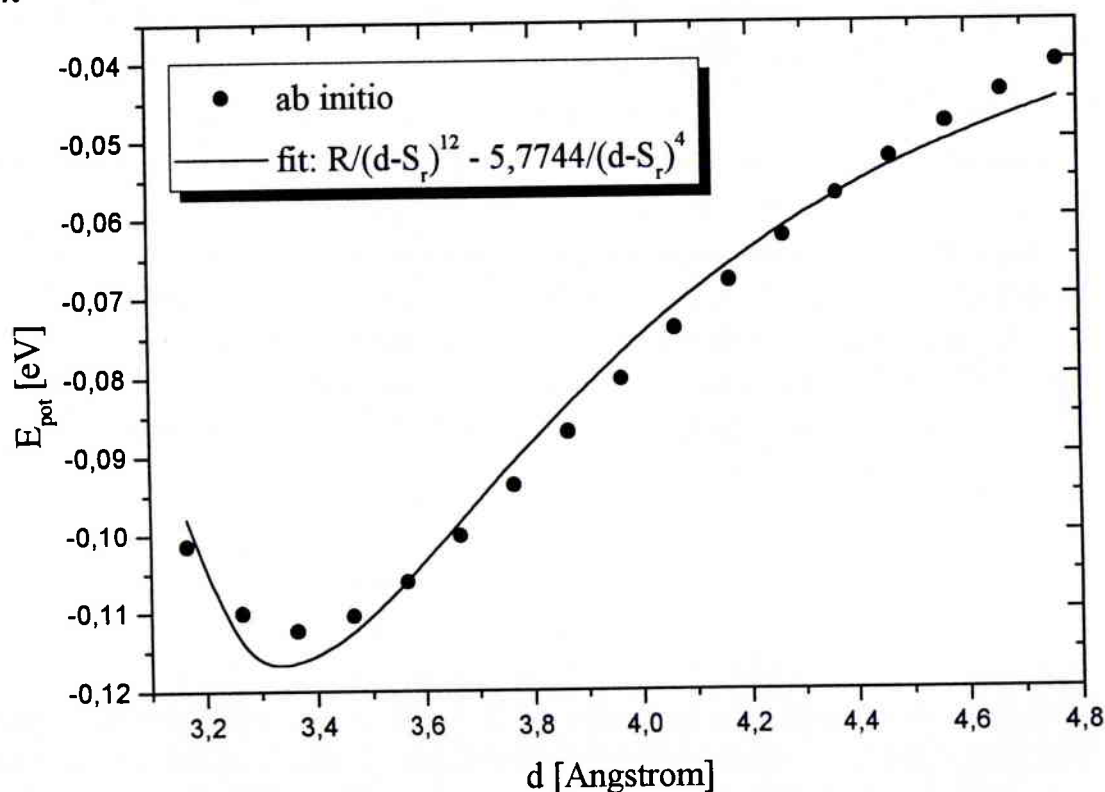


Fig. 18: Ajustement des points calculés en utilisant le nouveau potentiel défini par l'équation 11

Le potentiel défini par l'équation 11 permet de rééquilibrer les effets attractif et répulsif tout en épousant la forme prescrite par les points calculés. Cette procédure entraîne nécessairement une redéfinition numérique du jeu de paramètres A et R. Ainsi, même avec la valeur prédéterminée et fixe de A, la qualité de l'ajustement ci-dessus n'est que légèrement moins bonne que celui montré sur la figure 14.

On remarque que la valeur trouvée pour S_r correspond en gros à la moitié de la somme des rayons de l'oxygène atomique ($\sim 0,5$ Å) et du potassium ionique (1,3 Å, échelle de Pauling). La correspondance est acceptable compte tenu de la simplicité du modèle utilisé. Avec une constante spéci-

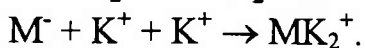
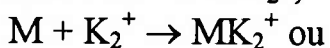
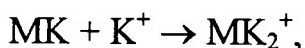
fique au système et deux paramètres d'ajustement, ce dernier permet de reproduire la courbe d'énergie potentielle de tout système cation-atome. Il n'est donc pas étonnant que la correspondance ne soit pas meilleure. Ceci dit, il ne s'agit que d'un test qualitatif du modèle. Ne perdons pas de vue que le rayon d'un atome n'est pas une grandeur observable; elle n'a de sens que dans le cadre du modèle des sphères dures.

Notons que les paramètres ajustables sont restés au nombre de deux, puisque A est maintenant une constante définie par la polarisabilité de l'atome M . Les paramètres d'ajustement sont R et S_r . La valeur du χ^2 montre que la qualité de l'ajustement est moins bonne que celle obtenue précédemment avec le potentiel initial. Par contre, la justification physique du modèle modifié est mieux respectée.

Remarquons que les deux paramètres ajustables R et S_r ne sont pas déterminables sans la connaissance préalable de la courbe d'énergie potentielle. Comme nous l'avons dit, S_r peut être imaginé comme représentant la somme des rayons atomique et ionique, mais ces grandeurs ne sont que qualitatives; elles existent seulement dans le cadre de l'approximation classique des sphères dures. Le concept de rayon d'un atome n'a pas de sens en chimie quantique. La comparaison entre des valeurs calculées dans le cadre de la chimie quantique et un modèle classique ne constitue pas un mélange inapproprié, mais seulement un test d'applicabilité du modèle classique au problème concret posé.

Contrairement au modèle basé sur la polarisabilité, les calculs *ab initio* sont applicables à des molécules polyatomiques. La seule restriction est donnée par le temps de calcul (en heures ou en jours), notamment si la molécule contient un ou plusieurs atomes lourds. En contrepartie, toutes les observables peuvent ainsi être déterminées. Pour le montrer, passons aux ions de type MK_2^+ .

La formation la plus probable de ces ions moléculaires peut être imaginée de trois façons:



Les énergies associées à ces réactions ne sont pas égales. Pour chaque atome M , il y a donc plusieurs chemins possibles à envisager et les énergies correspondantes à calculer. L'énergie gagnée par le système lors de la formation de la molécule ne représente qu'un aspect des choses; il est clair que la géométrie d'approche importe également par le biais de l'énergie d'activation requise.

Il faut remarquer que le modèle basé sur la polarisabilité n'a jamais été prétendu être applicable aux ions MCs_2^+ . Les deux atomes de césium sont en effet arrangés de façon symétrique de part et d'autre de l'atome M central. Cela vaut donc également pour la distribution électronique: les deux atomes de césium se partagent la charge à parts égales pour des raisons de symétrie. D'ailleurs, contrairement à H_2O , K_2O est linéaire, tout comme K_2O^+ . Plusieurs géométries initiales ont conduit à cette géométrie d'équilibre.

Restons provisoirement encore avec la polarisabilité. Si la voie $MK + K^+ \rightarrow MK_2^+$ correspond à la réalité, il faudrait utiliser la polarisabilité de MK neutre plutôt que celle de M . Cette entité a une polarisabilité beaucoup plus importante que M , surtout lorsque M est un élément léger. Le tableau suivant donne, à titre indicatif, l'évolution de la polarisabilité avec la taille de la molécule. A remarquer que les données sur la polarisabilité de molécules neutres ne sont pas nombreuses dans la littérature, sans parler de molécules ionisées.

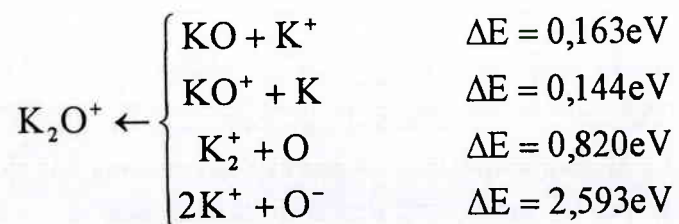
espèce (neutre)	Cs	KCs	Cs ₂
polarisabilité (Å^3)	59,6	89	104

Tableau 2: Évolution de la polarisabilité avec la "taille" de l'espèce considérée (valeurs tirées de [36])

On remarque que la polarisabilité d'une molécule est très grossièrement égale à la somme des polarisabilités des atomes qui la constituent. Le modèle de la polarisabilité prédit dans tous les cas une énergie de liaison $KM-K^+$ supérieure à celle de $M-K^+$. Dans ce cas, la stabilité de toutes les molécules MK_x^+ devrait augmenter avec x . Ceci n'est évidemment pas le cas, comme le montrent les expériences présentées au début de ce chapitre.

Selon le modèle de la polarisabilité, la voie $M + K_2^+ \rightarrow MK_2^+$ devrait avoir la même courbe d'énergie potentielle que le système $M-K^+$, ce qui n'est évidemment pas le cas. Ceci met en évidence l'inapplicabilité du modèle de la polarisabilité à des ions moléculaires de plus de deux atomes.

Les énergies de liaison calculées pour les divers schémas réactionnels sont



Toutes ces valeurs sont affectées de l'erreur de la superposition des lots de

fonctions de base [37] (*Basis Set Superposition Error*, BSSE) qui peut être estimée à quelques centièmes d'électronvolts. Ces valeurs sont donc à prendre avec précaution, surtout lorsqu'il s'agit de les comparer entre elles. Ce que l'on peut néanmoins affirmer est qu'il faut nettement plus d'énergie pour complètement dissocier la molécule ou pour en arracher l'atome d'oxygène que pour ne briser que l'une des liaisons K-O. Déjà sur base de la symétrie de l'ion moléculaire de K_2O^+ , les deux premières voies de rupture sont donc plus probables que les deux suivantes.

Un autre enseignement obtenu par les calculs est la répartition de la charge obtenue par une analyse de population de Mulliken: elle vaut $K^{+0.995}O^{-0.991}K^{+0.995}$ dans K_2O^+ and $K^{+0.995}O^{+0.005}$ dans KO^+ . On voit que la distribution de la charge dans KO^+ répond aux attentes. Le potassium porte la charge positive et l'oxygène est neutre. Dans K_2O^+ , les deux atomes de potassium portent chacun une charge positive, en accord avec la charge formelle attribuée aux éléments alcalins en général. C'est ainsi que les considérations qualitatives présentées au début du chapitre sont confirmées par les calculs.

III. 1. 3. Conclusions

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la stabilité des ions moléculaires MCs^+ et MCs_2^+ .

L'expérience ainsi que les calculs *ab initio* montrent que la structure électronique est la caractéristique atomique de M qui corrèle le mieux avec la stabilité moléculaire. Nous avons également montré que les calculs permettent de déterminer l'énergie d'interaction entre un ion et un atome avec une plus grande précision que le modèle basé sur la polarisabilité. Ce dernier ne permet de reproduire la courbe d'énergie potentielle de manière acceptable tout en respectant ses fondements que s'il est complété par le modèle des sphères dures. La justification physique du modèle original développé par Gnaser est incomplète parce qu'une liaison chimique résulte non seulement de l'interaction ion-dipôle induit.

Le modèle de Gnaser dans sa version améliorée peut servir de base qualitative de discussion sur la formation des molécules en question. Il n'est pas adapté pour déterminer des caractéristiques de la liaison chimique. Ce but ne peut être atteint que par des expériences spectroscopiques ou des modélisations numériques. Nous avons donné des indications sur les possibilités que ces dernières présentent en relation avec les ions MK^+ et MK_2^+ .

Les paramètres atomiques tels que le potentiel d'ionisation ou le rayon

atomique sont plus facilement disponibles que des paramètres moléculaires. Cependant, l'estimation d'une propriété moléculaire (p. ex. l'énergie de liaison) ne peut pas être basée sur une caractéristique d'un seul des atomes formant la molécule.

C'est la première fois que des rendements utiles sont directement mis en relation avec une propriété particulière de l'ion moléculaire étudié. La théorie développée par Können *et al.* [39] (cf. équation II 57, p.72) prédit une corrélation entre l'énergie de liaison d'un ion MCs^+ et son coefficient de recombinaison. Cette dépendance a été grossièrement confirmée par Gnaser. Le calcul précis de l'énergie de liaison pour une série d'éléments M devrait conduire à une meilleure corrélation que celle trouvée avec le modèle de Gnaser.

III. 2. LES RAPPORTS ISOTOPIQUES

III. 2. 1. Introduction

Après avoir montré l'importance de la stabilité des ions analysés, nous étudierons l'information analytique qu'ils véhiculent par l'intermédiaire de leur mécanisme de formation. Cette partie est effectuée en deux groupes d'expériences: Dans un premier temps, l'influence des conditions d'émission (distributions énergétique et angulaire) sera mise en évidence par la mesure de rapports isotopiques basée sur des ions MCs_x^+ ($x = 0$ à 2). Ensuite, le comportement de ces ions lors du passage par des interfaces sera mis à profit pour confirmer les conclusions obtenues précédemment par des expériences indépendantes.

Au chapitre précédent, nous avons présenté le phénomène de la pulvérisation. En nous appuyant sur cette base théorique, nous exploiterons des rapports isotopiques mesurés sur l'oxygène et le bore. La particularité de ce travail réside dans le fait qu'il s'agit d'une étude de l'origine des ions M^+ , MCs^+ et MCs_2^+ basée sur les rapports isotopiques déterminés par ces trois types d'ions. Le but de cette étude n'est donc pas d'établir un nouveau protocole pour la détermination précise de rapports isotopiques.

Il s'agit plutôt de mettre en évidence l'ampleur de l'altération des couches superficielles sous l'effet de la pulvérisation. Rappelons qu'à l'équilibre de pulvérisation, la composition du flux total est représentative des concentrations des diverses espèces dans la masse de l'échantillon. Comme on

peut supposer en général que la majeure fraction du flux secondaire est constituée d'atomes, l'analyse de ces neutres devrait permettre de déterminer les concentrations élémentaires dans la masse de l'échantillon. Une manière d'analyser les atomes secondaires est de les détecter sous forme d'ions moléculaires MCs^+ . Un rapport isotopique déterminé à l'équilibre de pulvérisation par ces ions peut donc être supposé correspondre au vrai rapport isotopique:

$$\left. \frac{Y_A}{Y_B} \right|_{t \rightarrow \infty} = \frac{c_A}{c_B} \quad (\text{éqn. 12})$$

Y_A (Y_B) dénote le rendement de pulvérisation de A (B) et c_A (c_B) sa concentration dans l'échantillon.

D'un autre côté, selon le mécanisme de formation des ions MCs_2^+ , ce type d'ions reflète la concentration de M soit à la surface de l'échantillon, soit dans la masse.

En effet, si ces ions sont formés selon $MCs + Cs^+ \rightarrow MCs_2^+$, M provient de l'extrême surface, qui a une composition différente de la masse. En revanche, l'information analytique portée par les ions MCs_2^+ (formés par $M + Cs_2^+$) et des ions MCs^+ (formés par $M + Cs^+$) provient de la masse de l'échantillon. Ces considérations sont traduites sous forme d'équations au § II.3.3.2.

Dans le cas d'une combinaison entre une molécule MCs et un ion Cs^+ , ces mesures permettent non seulement d'attribuer un mécanisme de formation, mais également d'estimer la différence entre les concentrations à la surface et dans la masse. Cela se fait par comparaison des rapports déterminés en MCs^+ (éqn. 12) et en MCs_2^+ (éqn. 13).

Dans la limite d'un échantillon pur (collisions entre A et B seulement), le rapport des rendements isotopiques peut être exprimé sous la forme [40]

$$\frac{Y_A}{Y_B} = \frac{c_A}{c_B} \cdot \left(\frac{M_B}{M_A} \right)^{2m}, \quad (\text{éqn. 13})$$

où m est un paramètre caractérisant le potentiel entre les atomes en collision. Il est spécifique à l'échantillon et la particule émise. Sa valeur numérique est comprise entre 0 et 1, souvent proche de 0. Lorsqu'elle est inconnue, certains auteurs préconisent une valeur de $m = 0,055$ [41].

Accessoirement, les rapports isotopiques des ions élémentaires servent à montrer l'importance de l'interaction entre l'élément pulvérisé et la surface ainsi que des paramètres caractéristiques de l'émission.

Il est toutefois utile de commencer par un rappel des principaux effets qui risquent d'interférer dans ce genre de mesures. En géologie, le champ d'application principal de ces mesures, la précision demandée est en général de moins de 0,1%. Or les divers isotopes mesurés sont souvent présents en concentrations très différentes. Rappelons par exemple que le rapport $^{16}O/^{18}O$ naturel est de 498,81 (valeur terrestre représentative [42]). Ce rapport peut varier sur des échantillons naturels entre 478,665 et 530,979; ces limites ne sont même pas nécessairement valables pour des échantillons extraterrestres.

	limites	mesure la plus précise (2σ)	abondances représentatives
^{16}O	99,7771 à 99,7539	99,7628(5)	99,762(15)
^{17}O	0,0407 à 0,035	0,0372(4)	0,038(3)
^{18}O	0,2084 à 0,1879	0,20004(5)	0,200(12)

Tableau 3: Gamme des abondances isotopiques de l'oxygène naturel

Le rapport R des isotopes I_1 et I_2 ($R=I_1/I_2$) est affecté d'une erreur

$$\text{Err}(R) = R \cdot \left(\frac{\delta I_1}{I_1} + \frac{\delta I_2}{I_2} \right). \quad (\text{éqn. 14})$$

Pour atteindre la précision requise dans le cas de l'oxygène, il faut donc que chacune des deux intensités soit déterminée avec une erreur de l'ordre du ppm alors que les intensités des deux signaux diffèrent de presque trois ordres de grandeur. A ce niveau de précision, aucun artefact ne peut être ignoré.

Les artefacts qui affectent les rapports isotopiques mesurés peuvent être séparés en deux groupes: ceux dus à la cascade de collisions et la pulvérisation qui en est la conséquence et ceux d'origine instrumentale. Ces derniers peuvent être limités ou corrigés moyennant des mesures complémentaires de fonctions instrumentales.

Faisons donc le tour des principaux artefacts instrumentaux susceptibles de se répercuter sur les rapports isotopiques. Ils sont décrits de manière plus complète par Slodzian *et al.* [43]. Ils se situent au niveau de la détection et de la transmission. L'effet de ces sources d'erreur sur la statistique de rapports isotopiques est discutée par Storms et Peterson [44].

Le seul paramètre réglable sur la cage de Faraday est le bruit de fond à soustraire. C'est pourquoi nous allons focaliser notre attention sur le système de détection au multiplicateur d'électrons.

Pour des taux de comptage élevés, le signal mesuré dévie du signal réel. L'origine de cet effet se situe dans la résolution temporelle du système de comptage des impulsions. Le multiplicateur d'électrons mesure la charge qui arrive pendant un certain temps. Ce temps de mesure est suivi d'un temps mort τ qui est le temps passé entre deux comptages successifs d'impulsions. Les ions qui arrivent au détecteur pendant ce temps ne sont pas comptés. Ces lacunes de mesure se répercutent sur la relation entre le nombre de coups mesurés N_m et le nombre de coups effectifs N [45]:

$$N_m = \frac{N}{1 + N \cdot \tau} \quad (\text{éqn. 15})$$

Pour un nombre de coups par seconde effectif de 10^6 et un temps mort de 38 ns, l'intensité mesurée correspond à 96,3% de l'intensité effective. Cette formule n'est valable que lorsqu'on suppose que le temps entre deux impulsions est constant ($= N^{-1}$). Cet effet se répercute sur le rapport isotopique dans la mesure où N n'est pas le même pour les deux isotopes. Il devient important pour le cas où l'un des isotopes est tellement abondant qu'il donne un signal proche de la saturation ($\approx 10^6 \text{ c}\cdot\text{s}^{-1}$). Cette correction est appliquée automatiquement en utilisant la valeur de τ définie par l'utilisateur.

Les intensités mesurées sur le multiplicateur sont à corriger par un facteur appelé efficacité de détection. Il est déterminé par le rapport entre les intensités mesurées sur le multiplicateur d'électrons (corrigée du temps mort) et sur la cage de Faraday (corrigée du bruit de fond).

Pour mesurer des intensités avec le meilleur rapport signal/bruit, le seuil de discrimination du multiplicateur d'électrons doit être optimisé en fonction de la masse et de l'énergie de l'ion analysé. Le but de ce seuil est la suppression du bruit de fond du multiplicateur. Le meilleur compromis entre cette suppression et la réduction du signal a été déterminé par la mesure des signaux de $^{10}\text{B}^+$ et $^{11}\text{B}^+$ échantillon homogène en fonction de l'amplitude de discrimination A (fig. 19).

Une valeur moyenne de chaque marche (correspondant à un certain seuil de discrimination) est notée et différenciée par rapport à A . Le meilleur réglage se situe au minimum de la courbe dN/dA en fonction de A (fig. 20), N étant le nombre de pulses et A l'amplitude. Aux valeurs très petites de A , le signal est principalement formé par le bruit du multiplicateur d'électrons; une discrimination trop importante, par contre, élimine une partie du signal. Dans notre cas, choix du seuil de discrimination du multiplicateur se situe vers 50 mV.

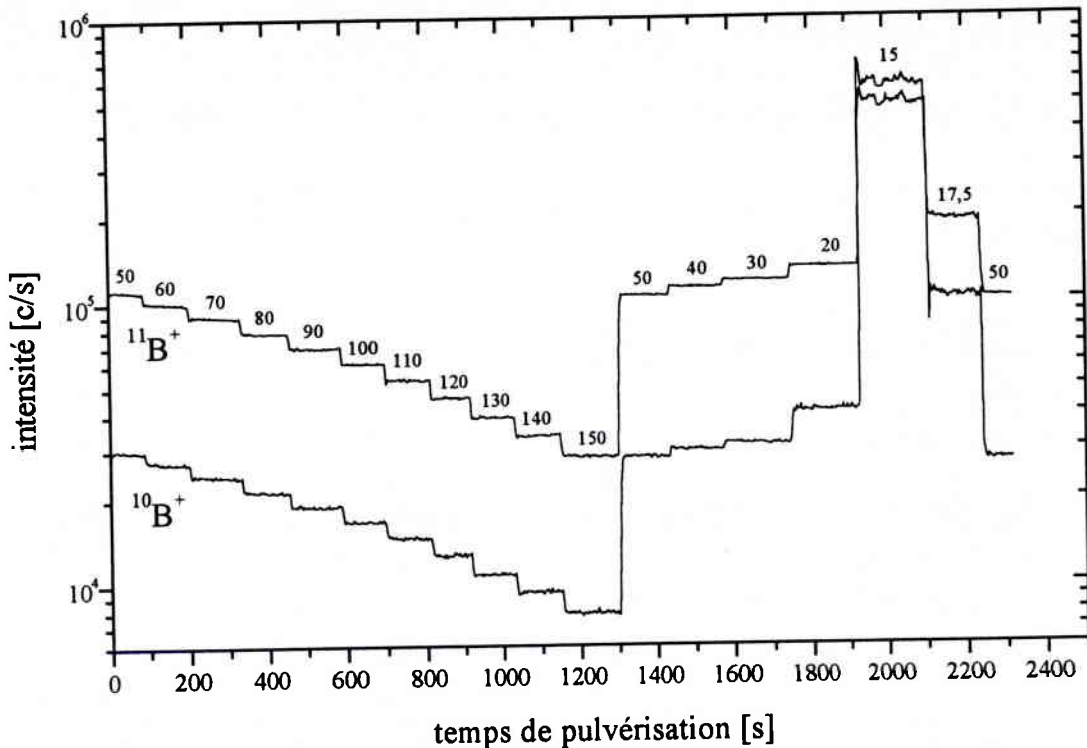


Fig. 19: Intensités de $^{10}B^+$ et $^{11}B^+$ en fonction de l'amplitude de discrimination A exprimée en mV (valeurs notées au-dessus de la courbe correspondant à $^{11}B^+$). Mesure effectuée après prépulvérisation de quelques minutes sur un échantillon de carbure de bore (B_4C) massif

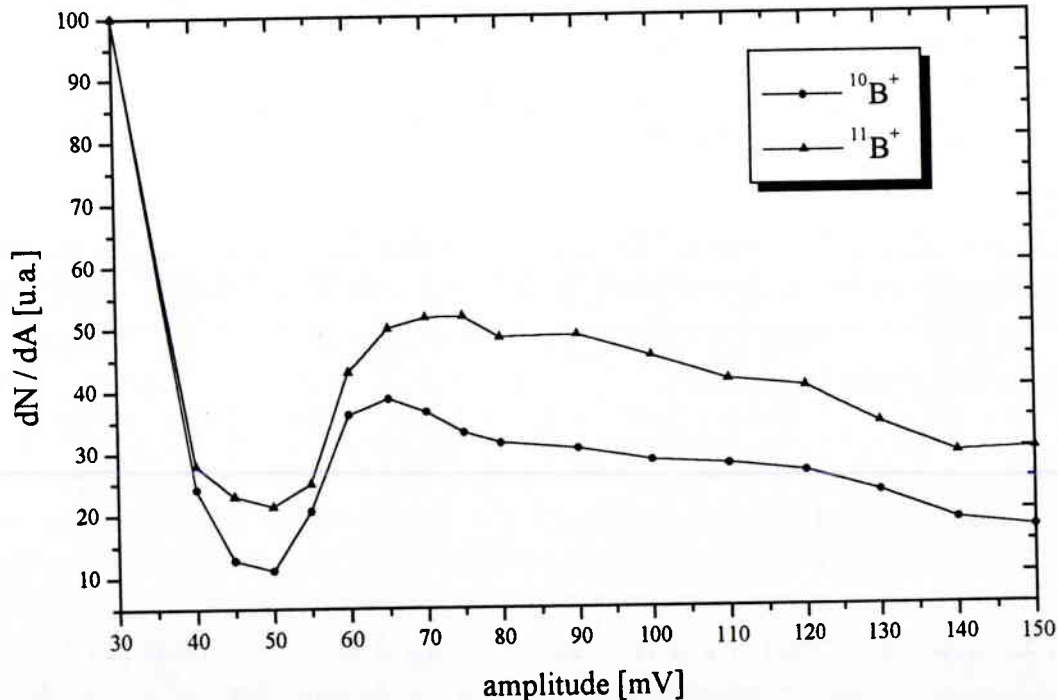


Fig. 20: Distribution des pulses sur le multiplicateur d'électrons pour les ions B^+ à 4,5 keV

La transmission du spectromètre en fonction de la masse et de l'énergie [46,47,48] est plus difficile à quantifier. D'après Adriaens et Adams [48], l'intensité mesurée I de l'espèce M en fonction de l'énergie d'émission E

peut être définie par

$$I_M(E) = \gamma_M \cdot N_M(E) \cdot g_M(E), \quad (\text{éqn. 16})$$

N étant le nombre d'ions M émis, γ une constante tenant compte de la transmission indépendante de la masse de l'ion et g une fonction de l'énergie de l'ion. Cette dernière est définie par

$$g_M(E) = \begin{cases} 1, & E \leq \Phi \\ \Phi/E, & E > \Phi \end{cases} \quad (\text{éqn. 17})$$

Φ représente une énergie limite au-delà de laquelle la transmission évolue proportionnellement à E^{-1} . L'intensité mesurée est donc une convolution entre la distribution réelle et la fonction de transmission.

En tout, les fractionnements instrumentaux n'empêchent pas la détermination de rapports isotopiques avec une précision de 1 ‰ et une exactitude de quelques pourcents. Nous montrerons que le choix du type d'ions (M^+ , MCs^+ ou MCs_2^+) analysés influe plus fortement sur les rapports que les sources d'erreur instrumentales. Par conséquent le traitement des données doit être spécifique au type d'ions. Nous allons mettre en évidence et discuter les effets prédominants influant sur ces rapports isotopiques. Cette dépendance du rapport isotopique en fonction de l'espèce analysée représente un "effet isotopique" d'une nouvelle sorte, duquel nous allons profiter pour obtenir des renseignements sur la formation des ions MCs^+ et MCs_2^+ .

On entend par effet isotopique la conséquence de probabilités d'ionisation différentes pour les divers isotopes d'un élément. Cette probabilité dépend de la composante perpendiculaire à la surface de la vitesse d'émission [49] (cf. équation II 40, p.63):

$$P_k^+ \propto \exp\left(-\frac{v_0}{v_\perp}\right), \quad (\text{éqn. 18})$$

v_0 étant une constante spécifique à l'espèce analysée et à l'échantillon. Pour deux isotopes i et j de masses M_i et M_j , le fractionnement devient

$$F_{ij} = \frac{P_j^+ - P_i^+}{P_i^+}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\exp\left(-\frac{v_0}{v_j}\right)}{\exp\left(-\frac{v_0}{v_i}\right)} - 1 \text{ avec } v_j = v_i \cdot \sqrt{\frac{M_i}{M_j}} \text{ (à énergies cinétiques égales)} \\
 &= \exp\left[\frac{v_0}{v_i} \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{M_j}{M_i}}\right)\right] - 1 \\
 &= \exp\left[\frac{v_0}{\sqrt{2E}} \cdot \left(\sqrt{M_i} - \sqrt{M_j}\right)\right] - 1, \quad (\text{éqn. 19})
 \end{aligned}$$

où E est l'énergie d'émission de i . F_{ij} dépend donc des masses M_i et M_j .

La préférentialité de détection (toutes origines confondues) d'un isotope i par rapport à un isotope j , exprimée en pourcents, est définie par

$$\delta_{\%} = 100 \cdot \left(\frac{Y_i}{Y_j} \cdot \frac{c_j}{c_i} - 1 \right) \quad (\text{éqn. 20})$$

où Y_i (Y_j) représente le rendement de pulvérisation partiel de l'espèce i (j) et c_i (c_j) la concentration de i (j) dans la masse de l'échantillon.

Par combinaison des équations 20 et 13, on trouve

$$\delta_{\%} = 100 \cdot \left[\left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{2m} - 1 \right]. \quad (\text{éqn. 21})$$

III. 2. 2. Rapport isotopique de l'oxygène

L'objet de cette étude sont les valeurs de $\delta_{\%}$ différentes selon qu'elles sont basées sur les ions M^+ , MCs^+ ou MCs_2^+ . Cette observation a été effectuée pour la première fois sur des films minces de $PbTiO_3$ hautement enrichis en ^{18}O . Ceux-ci ont été préparés par ablation laser d'une cible de $PbTi^{16}O_3$ dans une atmosphère de ^{18}O . Les proportions des deux isotopes d'oxygène intégrés dans le dépôt dépendent des conditions expérimentales [50]: la fréquence de répétition, la fluence et l'énergie du laser ainsi que le temps de refroidissement. Les films ont été déposés sur un substrat de platine, dont les paramètres de maille proche de ceux du $PbTiO_3$ favorisent un dé-

pôt bien cristallin.

L'évolution du rapport isotopique en fonction de la profondeur a été déterminée par SIMS dans les conditions analytiques suivantes:

Un courant primaire de 10 nA a été balayé sur une surface de $(200 \mu\text{m})^2$, le diamètre du spot étant de $20 \mu\text{m}$. Le champ de vue du spectromètre était fixé par le diaphragme de champ à $150 \mu\text{m}$. La résolution en masse $m/\delta m$ était de 300. Le temps de comptage sur chaque espèce était fixé à 0,2 s. Toutes les espèces à l'exception Cs^+ et Cs_2^+ ont été mesurées sur le multiplicateur d'électrons.

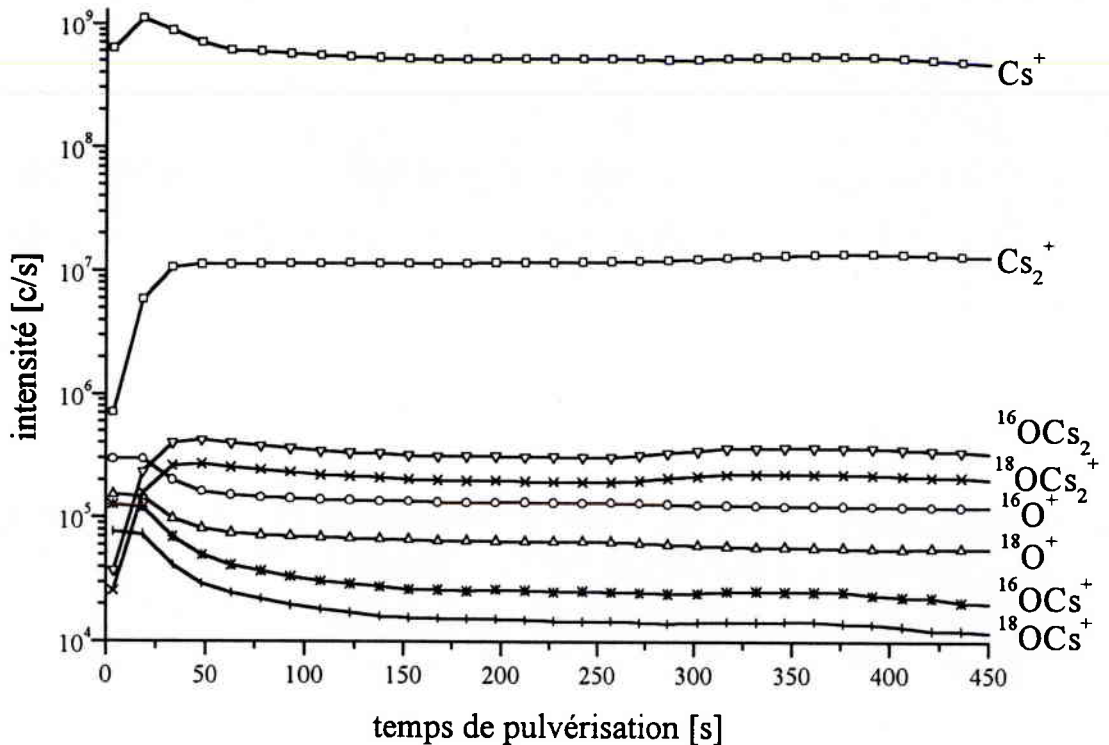


Fig. 21: Profil en profondeur des isotopes ^{18}O et ^{16}O sous forme O^+ , OCS^+ et OCS_2^+

L'ordre successif des rapports vaut pour tous les échantillons mesurés: celui de M^+ est nettement en dessous des deux autres et celui de MCs_2^+ légèrement exalté par rapport à MCs^+ .

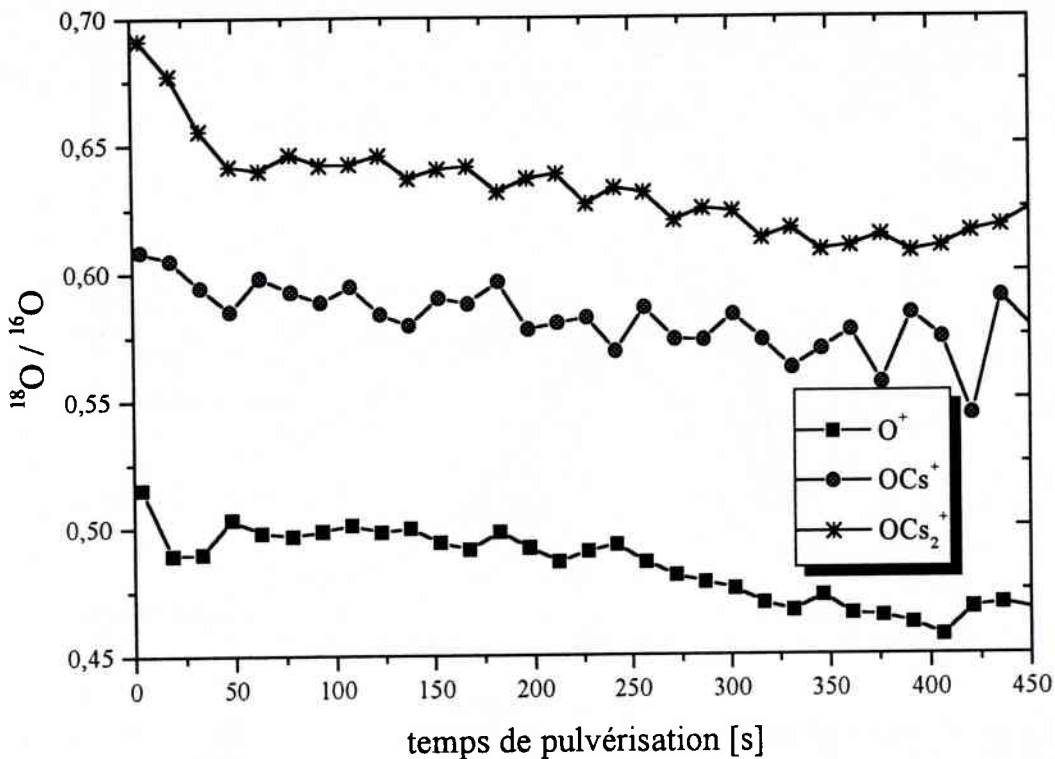


Fig. 22: Rapport isotopique déterminé par les ions O^+ , OCs^+ et OCs_2^+ du profil ci-dessus

Les différents rapports sont tellement espacés que les écarts ne s'expliquent pas par des effets instrumentaux mentionnés plus haut qui se répercutent de façon beaucoup moins sensible sur le rapport. Par ailleurs, les différences sont supérieures à l'erreur statistique de comptage. L'origine essentielle de ces différences doit se trouver dans le processus de pulvérisation et, pour les ions moléculaires, dans le mécanisme de formation et/ou d'ionisation des ions en question.

Nous avons montré précédemment (§ III.2.1) que les signaux MCs^+ sont dans une large mesure indépendants de la matrice et proportionnels (à un facteur de sensibilité relative près) à la concentration de M dans la masse de l'échantillon. Nous pouvons donc supposer que ces signaux reflètent fidèlement la composition de l'échantillon.

La figure 23 montre les distributions énergétiques, modulées par la transmission dépendante de l'énergie [51] (cf. équation 16) du spectromètre, des ions O^+ , OCs^+ et OCs_2^+ (^{16}O et ^{18}O). Pour enregistrer ces spectres, la largeur de la fente en énergie, située entre les deux secteurs (fig. 1, chap. I), a été réduite de façon à ce que la fenêtre en énergie soit limitée à ~ 2 eV. Au courant de la mesure, une rampe de potentiel est appliquée à l'échantillon, ce qui fait varier le potentiel d'extraction. Tous les spectres énergétiques qui seront présentés dans la suite, ont été enregistrés dans ces conditions.

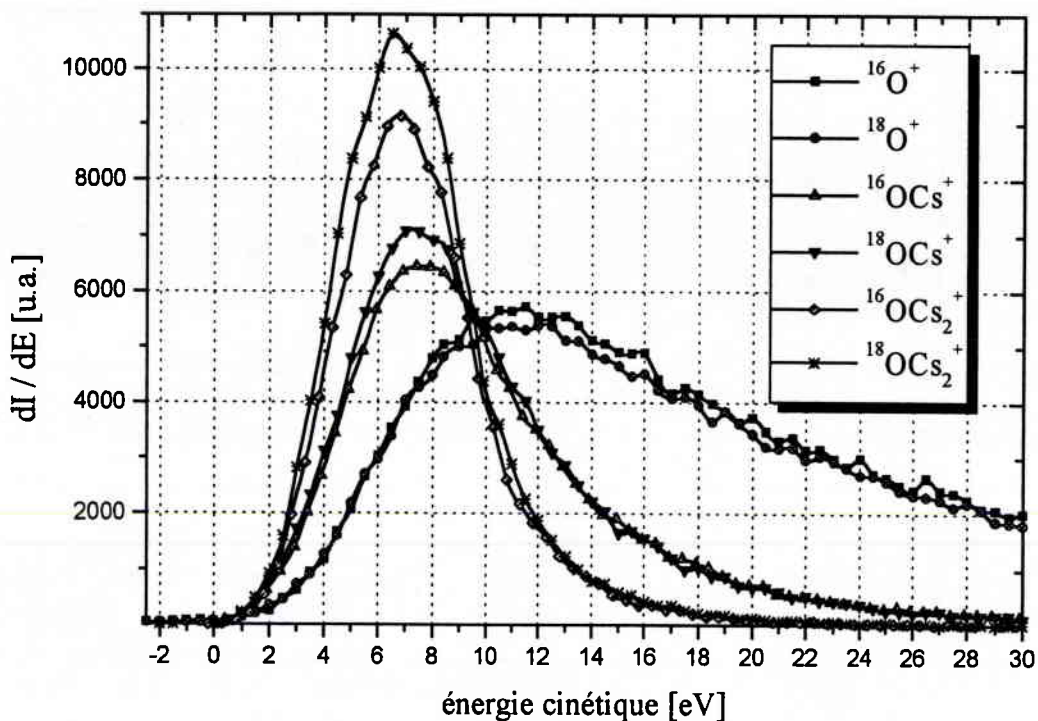


Fig. 23: Spectres énergétiques des ions O^+ , OCs^+ et OCs_2^+

Sur la figure 23, on constate que plus le nombre d'atomes formant l'ion considéré est grand, plus la distribution énergétique est étroite et plus le maximum de cette dernière est décalé vers les petites énergies. Cela s'explique par les mécanismes de formation respectifs de ces ions:

L'ion élémentaire, O^+ , a une probabilité de neutralisation qui va en diminuant avec l'énergie cinétique d'émission. Un ion hors d'influence de la surface reste sous forme ionique. C'est pourquoi son maximum d'émission apparaît seulement vers 10 à 12 eV et qu'au-delà du maximum, la décroissance est très lente.

Pour les ions moléculaires, il y a compétition entre le processus de neutralisation et la survie de la liaison. Si l'énergie d'émission des atomes est trop élevée, la molécule accumule tellement d'énergie interne qu'elle va se fragmenter. D'un autre côté, l'absence de neutralisation reste évidemment une condition à respecter. Le bilan en est une distribution énergétique plus étroite des ions OCs^+ . En ce qui concerne OCs_2^+ , l'émission des trois atomes demande une coordination encore plus restrictive, ce qui est plus facilement le cas à basse énergie. C'est pourquoi la distribution correspondante est encore plus fine et avec un maximum à une énergie encore plus faible.

La profondeur d'origine des ions élémentaires peut augmenter avec leur énergie d'émission [52]. Leur distribution énergétique, qui s'étend loin vers les énergies élevées, montre qu'ils peuvent provenir d'une profondeur de quelques couches atomiques [53]. Les molécules, par contre, ne peu-

vent être émises que de l'extrême surface, ce qui se reflète dans leur distribution énergétique qui présente un maximum à faible énergie.

III. 2. 3. Rapport isotopique du bore

Un échantillon idéal contient les isotopes d'intérêt en quantités analogues pour que la différence de l'effet du temps mort soit minimisé pour les divers isotopes. Cela n'est pas le cas pour l'oxygène naturel, d'où l'utilisation d'échantillons enrichis en ^{18}O . Dans ces échantillons, le rapport $^{18}O/^{16}O$, inconnu, évolue avec la profondeur.

C'est pourquoi nous avons basé cette étude sur le bore plutôt que l'oxygène. Toutes les mesures du bore étaient effectuées sur du carbure de bore (B_4C) massif poli à une rugosité de $0,1 \mu m$.

Les abondances isotopiques relatives du bore, déterminées par les mesures les plus précises, sont résumées dans le tableau suivant [42]:

	limites	mesure la plus précise (2σ)	abondances représentatives
^{10}B	20,316 à 19,098	$19,82 \pm 0,02$	$19,9 \pm 0,2$
^{11}B	80,902 à 79,684	$80,18 \pm 0,02$	$80,1 \pm 0,2$

Tableau 4: Gamme des abondances isotopiques du bore naturel

Le rapport isotopique naturel du bore varie donc de 3,92 à 4,24; sa valeur représentative (basée sur les "abondances représentatives") est de $^{11}B/^{10}B = 4,03$. Le rapport exact de notre échantillon n'étant pas connu, nous prendrons cette dernière valeur comme référence. D'après [42], les valeurs de la dernière colonne du tableau 4 comprennent les réactifs et matériaux les plus communément utilisés en laboratoire, selon l'avis du *Subcommittee on the Assessment of the Isotopic Composition of the Elements (SAIC)*, un groupe de l'IUPAC.

Le bore, comme l'oxygène, se présente bien à cette étude. L'un comme l'autre peuvent en effet être analysés en mode positif en tant que M^+ , MCs^+ ou MCs_2^+ . Les taux de comptage de BCs^+ et BCs_2^+ , à peu près égaux, ne se situent qu'un ordre de grandeur en dessous de celui de B^+ . Avec un échantillon comprenant le bore comme élément majeur, les intensités mesurées sont assez élevées pour obtenir une faible erreur sur la statistique de comptage.

Dans un premier temps, des mesures pour apprécier les influences instrumentales sur les rapports en question ont été effectuées sous bombarde-

ment oxygène.

Tout d'abord, la correspondance entre les deux détecteurs a été vérifiée. Ainsi, le rapport $^{11}B^+/^{10}B^+$ a été mesuré sur les deux détecteurs (cage de Faraday FC et multiplicateur d'électrons EM) sous bombardement primaire de O^- (courant 100 nA, énergie d'impact 5,5 keV). Pour avoir des taux de comptage adéquats, uniquement l'intensité du courant primaire a été modifiée. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant.

Détecteur	ion primaire	$^{11}B^+/^{10}B^+$	déviaton standard (σ)	erreur sur la moyenne	$\delta\%$
FC	O^-	4,04	0,006	0,003	-2,28
EM	O^-	4,02	0,001	0,043	-3,07

Tableau 5: Rapports isotopiques déterminés avec deux détecteurs différents

Le rapport varie donc de 0,8 % entre les deux détecteurs. Cette mesure a été refaite à plusieurs reprises et dans différentes conditions analytiques. Le décalage était toujours compris entre 0,5 et 0,8 %.

Ensuite, l'évolution du rapport isotopique a été étudié sous bombardement oxygène en fonction des conditions de transmission. Comme la colonne secondaire n'accepte qu'une certaine gamme d'énergie et d'angle d'émission, la transmission dépend des deux distributions correspondantes.

L'acceptance de la composante de la vitesse d'émission parallèle à la surface est limitée au niveau du diaphragme de contraste (CA). L'influence de la discrimination de l'énergie latérale fut déterminée par deux manipulations successives: la première avec le diaphragme de contraste ($\varnothing=50 \mu m$) bien centré sur l'axe du faisceau et la deuxième avec ce diaphragme décalé de 200 μm dans le plan du spectromètre. Ce décalage fait augmenter le rapport $^{11}B^+/^{10}B^+$ de 1,75 %.

La fente en énergie détermine la fenêtre en énergie acceptée. Elle a été centrée à +5 eV par rapport au maximum de la distribution en énergie. Dans cette position, le rapport $^{11}B^+/^{10}B^+$ diminue de 2,0 % par la réduction de la bande passante de 130 eV à 26 eV. Cette observation n'est pas surprenante puisque les deux principaux modèles de l'émission ionique (BBM, § II.3.2.1 et effet tunnel, § II.3.2.2) prédisent une dépendance entre l'énergie d'émission et le rendement ionique [54,55,56,57]. Dans la suite, les mesures ont été effectuées avec une fenêtre en énergie de 130 eV (fente ouverte au maximum).

Les mesures sous bombardement Cs^+ ont été effectuées avec un courant primaire de 20 nA, un faisceau statique de 200 μm de diamètre et un

champ de vue de 150 μm . Avec une pression de 10^{-9} mbar dans la chambre d'analyse, le signal BH^+ a une intensité de plus de 4 ordres de grandeur inférieure à celle de B^+ .

Ions primaires	O^-	Cs^+		
ions secondaires	B^+	B^+	BCs^+	BCs_2^+
CA centrée	4,00	3,74	4,19	4,26
CA décentrée	4,07	3,88	4,17	4,27
$\Delta E = 26 \text{ eV}$	4,01	3,80	4,17	4,29
$\Delta E = 130 \text{ eV}$	3,93	3,74	4,17	4,27

Tableau 6: Tableau synoptique des rapports $^{11}B^+/^{10}B^+$ ($\pm 0,01$) en fonction des conditions de mesure

Les valeurs de $\delta\%$ sous bombardement oxygène sont dans la gamme des "déviations instrumentales" (qui comprennent les rendements d'ionisation différentiels) habituelles [58]. Le même rapport, mesuré sous bombardement Cs^+ , présente une déviation plus nette du rapport naturel. Ceci montre qu'en-dehors des facteurs instrumentaux, la nature des ions primaires est un paramètre essentiel dans la détermination de rapports isotopiques par le biais du rendement ionique, comme prédit au § II.3.2.5.

Après nous être assurés que les discriminations instrumentales sont nettement plus faibles que les différences entre les rapports de B^+ , BCs^+ et BCs_2^+ , nous donnerons de premières explications de ces décalages. Pour commencer, voici des valeurs représentatives de ces rapports déterminés sur le carbure de bore avec une bande passante en énergie de 130 eV et le diaphragme de contraste centré:

B_4C	B^+	BCs^+	BCs_2^+
$^{11}B / ^{10}B$	3,74	4,19	4,26

Tableau 7: Rapport isotopique ($\pm 0,01$) du bore déterminé par les trois espèces d'ions

La comparaison des valeurs de $^{11}B^+/^{10}B^+$ obtenues sous bombardement d'oxygène (tableau 5) et de césium (tableau 7) montre l'importance de la nature des ions primaires utilisés. Au chapitre précédent, nous avons en effet argumenté sur des effets ballistiques au sein de l'échantillon, mais également sur l'interaction électronique entre l'atome éjecté et la surface. En ce qui concerne l'oxygène et le césium, ils diffèrent tant par leur masse que par leurs propriétés chimiques et électroniques.

Avant de discuter des déviations de rapports isotopiques, nous devons nous faire une idée du vrai rapport de l'échantillon analysé. Comme indi-

qué plus haut, l'IUPAC suggère une valeur représentative de $4,03 \pm 0,05$. Sous bombardement oxygène, il a été mesuré comme 3,93 (EM, $\Delta E=130$ eV). Le fractionnement instrumental d'une machine de type 3F, étudié sur plusieurs années, se situe à environ $(4 \pm 0,08)$ % pour le bore [58]. En supposant que ce fractionnement soit transférable entre instruments de la série xF, le rapport mesuré devrait être corrigé à environ 4,09. Cette correction est justifiée si le rendement d'ionisation est principalement à l'origine du fractionnement, comme nous allons le montrer dans la suite. Insistons sur le fait que dans cette étude, le rapport ne doit pas nécessairement être connu avec une grande précision puisque nous nous intéressons à des différences entre des rapports déterminés au moyen d'ions divers.

La figure 24 montre les rapports isotopiques du bore mesurés sur le multiplicateur d'électrons sous bombardement Cs^+ (faisceau statique, 40 nA), avec une transmission en énergie de 130 eV. La résolution en masse était fixée à 550. Nous donnerons une première tentative d'explication des écarts des rapports isotopiques basés sur BCs^+ et BCs_2^+ après avoir exposé les effets entrant en compte pour les ions B^+ .

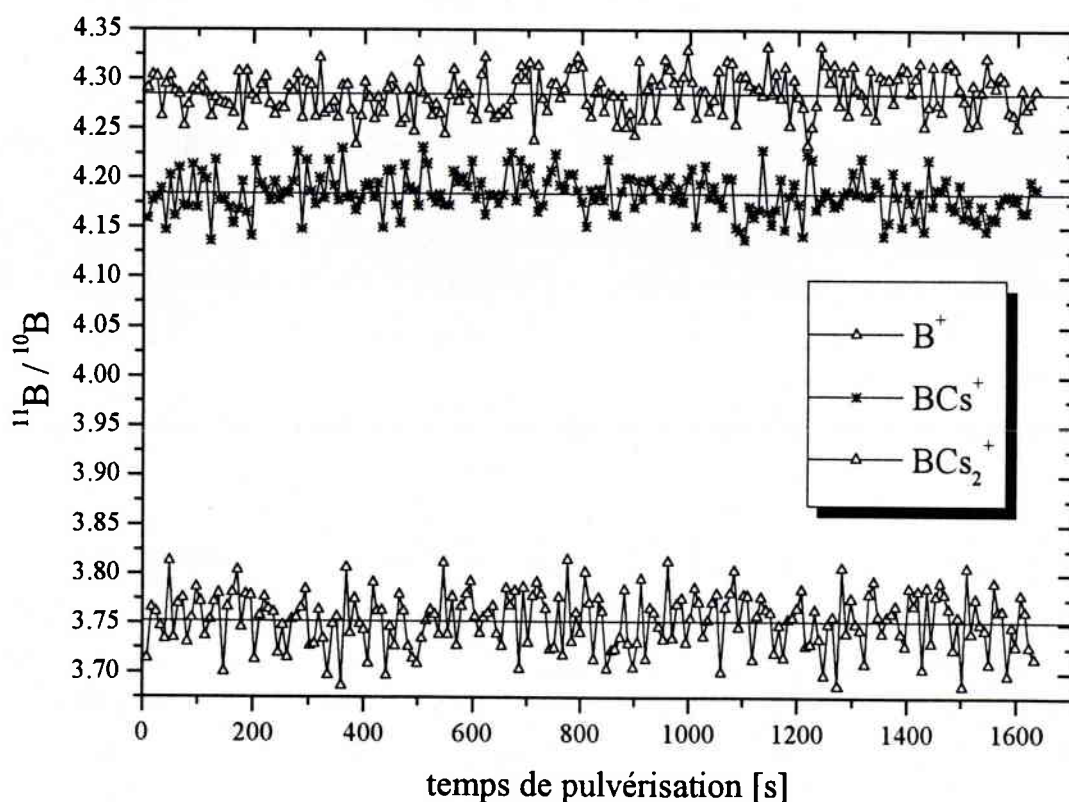


Fig. 24: Rapports isotopiques du bore déterminés par B^+ , BCs^+ et BCs_2^+

III. 2. 3. 1. Le rapport $^{11}B^+/^{10}B^+$

En utilisant 4,03 comme rapport de référence, $\delta_{\%}$ vaut -7,5 pour $^{11}B^+/^{10}B^+$, ce qui signifie que le rapport est de 7,5 % en dessous du rapport naturel.

Le rapport mesuré vaut en effet 3,75 ($\sigma = 0,006$) (cf. figure 24). On constate donc que le rendement d'ionisation du ^{10}B a une efficacité supérieure à celle du ^{11}B .

La figure 25 montre un spectre de masse, acquis sous bombardement Cs^+ , des deux isotopes du bore. On voit qu'à la résolution de 550, aucune interférence de masse n'est décelable. Le fait que les pics soient bien plats assure qu'une éventuelle instabilité de l'aimant secondaire aurait peu de répercussion sur l'intensité mesurée.

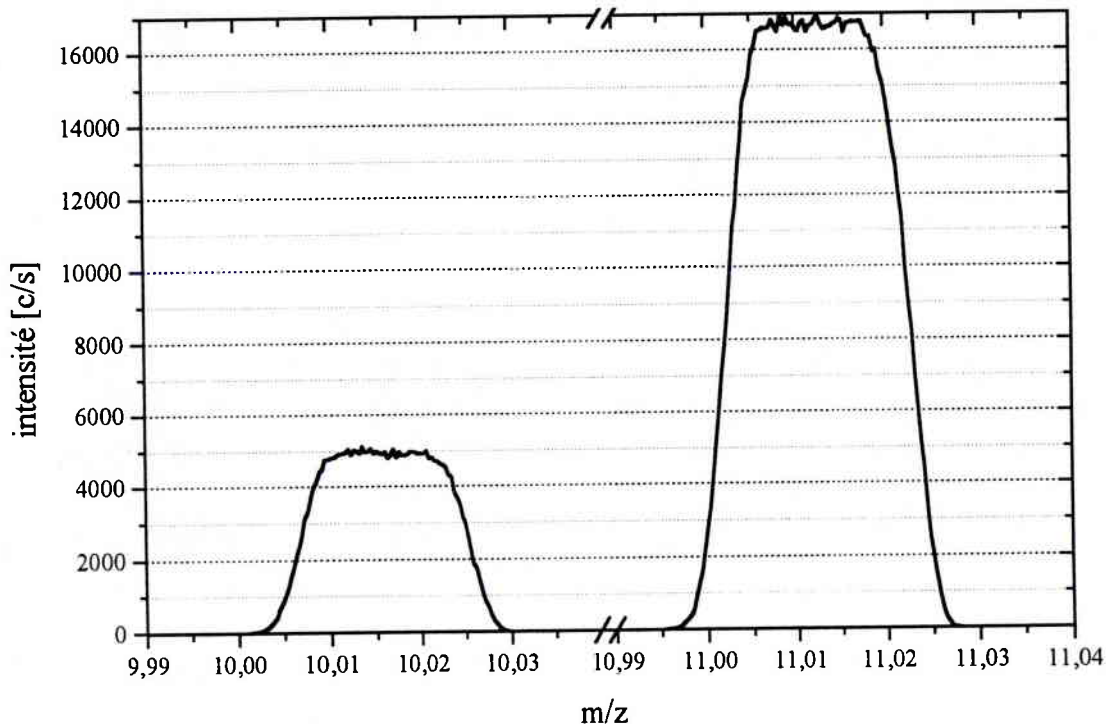


Fig. 25: Spectre de masse dans la région du bore. La résolution $m/\delta m$ (avec $\delta m =$ largeur à mi-hauteur) est de 550

Le flux des particules secondaires reflète globalement la composition de l'échantillon. Nous avons montré que le fractionnement instrumental est moins important que les 7 % d'écart mesurés. Celui-ci provient donc essentiellement de rendements d'ionisation différents. Comme les propriétés électroniques et chimiques des isotopes sont égales, les différences doivent trouver leur origine dans des conditions d'émission différentes. Etudions comment un $\delta\%$ de 7 peut être expliqué.

La probabilité de neutralisation d'un cation pulvérisé est proportionnelle à l'intensité de son interaction avec la surface (cf. § II.3.2). La probabilité de transition d'un électron de la surface vers l'ion B^+ pulvérisé est en effet régie par l'intégrale de recouvrement des orbitales "vides" (essentiellement 2p, qui sont les plus basses en énergie disponibles) de l'ion B^+ avec le système électronique de la surface. (La capture d'un électron dans un niveau plus élevé pourrait aboutir à un état auto-ionisant.)

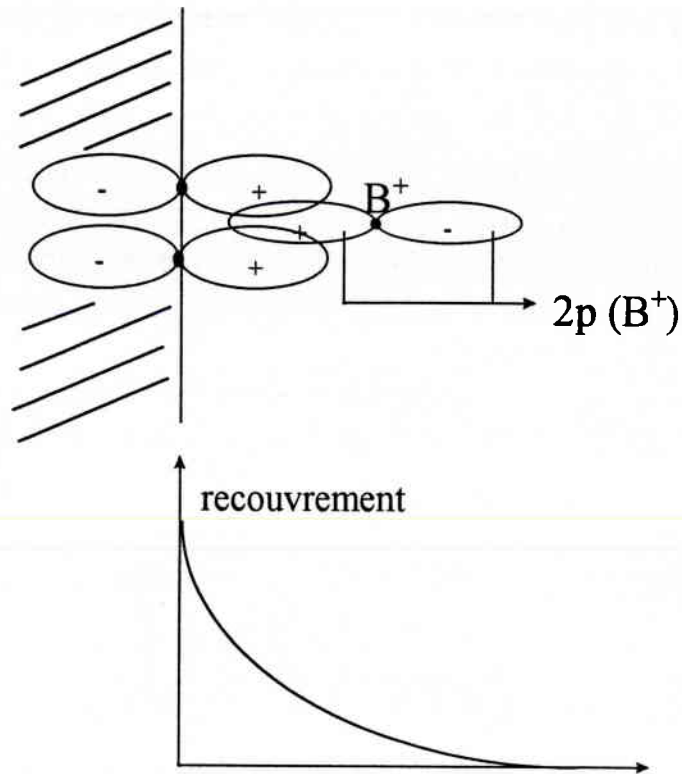


Fig. 26: Représentation schématique de l'interaction entre une orbitale 2p du bore et celles des atomes à la surface (haut); recouvrement en fonction de la distance ion-surface (bas)

Etudions l'effet de la neutralisation sur base d'une probabilité de neutralisation exponentiellement décroissante avec la distance surface-ion:

$$p_n(d) = k \cdot e^{-\lambda d} \quad (\text{éqn. 22})$$

k est une constante de normalisation et λ traduit la décroissance de la fonction. Ces deux constantes sont spécifiques à l'atome pulvérisé et la surface, donc égales pour les divers isotopes d'un élément.

Rappelons que le potentiel d'extraction appliqué dans les mesures présentées ici était de 4,5 kV, avec un champ électrique d'extraction de $1 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$. L'accélération perpendiculaire à la surface de l'échantillon, est inversement proportionnelle à la masse de l'ion:

$$|\vec{a}| = \frac{q \cdot E}{m} \quad (\text{éqn. 23})$$

Ici, q et m représentent la charge et la masse de l'ion et E le champ électrique appliqué.

L'ion $^{10}\text{B}^+$ est donc soumis à une accélération dépassant de 10% celle du $^{11}\text{B}^+$. Il en est de même pour la vitesse des deux ions puisque l'évolution de la vitesse au cours du temps est décrite par

$$v(t) = v_0 + a \cdot t. \quad (\text{éqn. 24})$$

La composante normale à la surface de l'échantillon de la vitesse gagnée du $^{10}B^+$ est à tout moment supérieure d'un facteur 1,1 à celle du $^{11}B^+$.

Depuis l'émission jusqu'à une distance d de la surface, la probabilité cumulée de neutralisation vaut

$$P_n(d) = \frac{k}{d} \int_0^d e^{-\lambda r} dr$$

$$= \frac{k}{\lambda d} \cdot (1 - e^{-\lambda d}) \quad (\text{éqn. 25})$$

Or à même énergie cinétique, la distance parcourue par le $^{10}B^+$ vaut à tout instant de la durée de l'accélération 1,1 fois celle du $^{11}B^+$. Ceci nous amène à une probabilité relative de neutralisation définie par

$$\left(\frac{P_n^{10}}{P_n^{11}} \right)_t = \frac{1}{1,1} \cdot \frac{1 - \exp(-1,1 \cdot \lambda d_{11})}{1 - \exp(-\lambda d_{11})}. \quad (\text{éqn. 26})$$

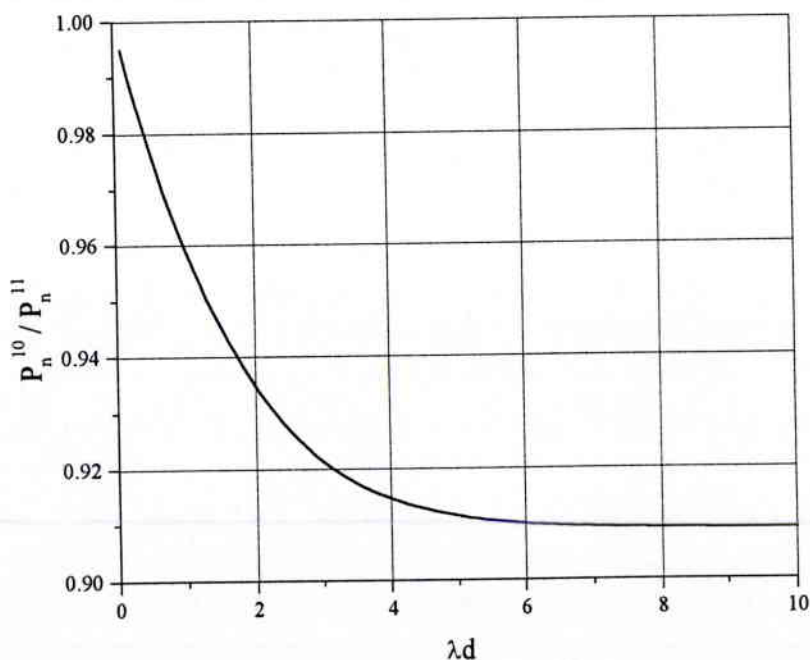


Fig. 27: Probabilité relative de neutralisation P_n^{10}/P_n^{11} en fonction du produit $\lambda \cdot d$

A la limite $\lambda \cdot d \rightarrow 0$, P_n^{10}/P_n^{11} tend vers 1.

Le gain en énergie par l'accélération est de $1 \text{ meV} \cdot \text{nm}^{-1}$. Comme l'interaction n'est importante que pour une distance entre la surface et l'ion de quelques nm, l'accélération ne joue pas de rôle dans le fractionnement. Rappelons en effet que l'énergie initiale des particules pulvérisées est de trois ordres de grandeur supérieure à l'énergie gagnée par le champ

d'extraction.

Le résultat d'une collision entre deux atomes est une redistribution de l'énergie cinétique sur les deux atomes concernés essentiellement selon leur rapport de masses. Ceci se répercute sur les énergies d'émission des différents isotopes, comme le montre la figure 28.

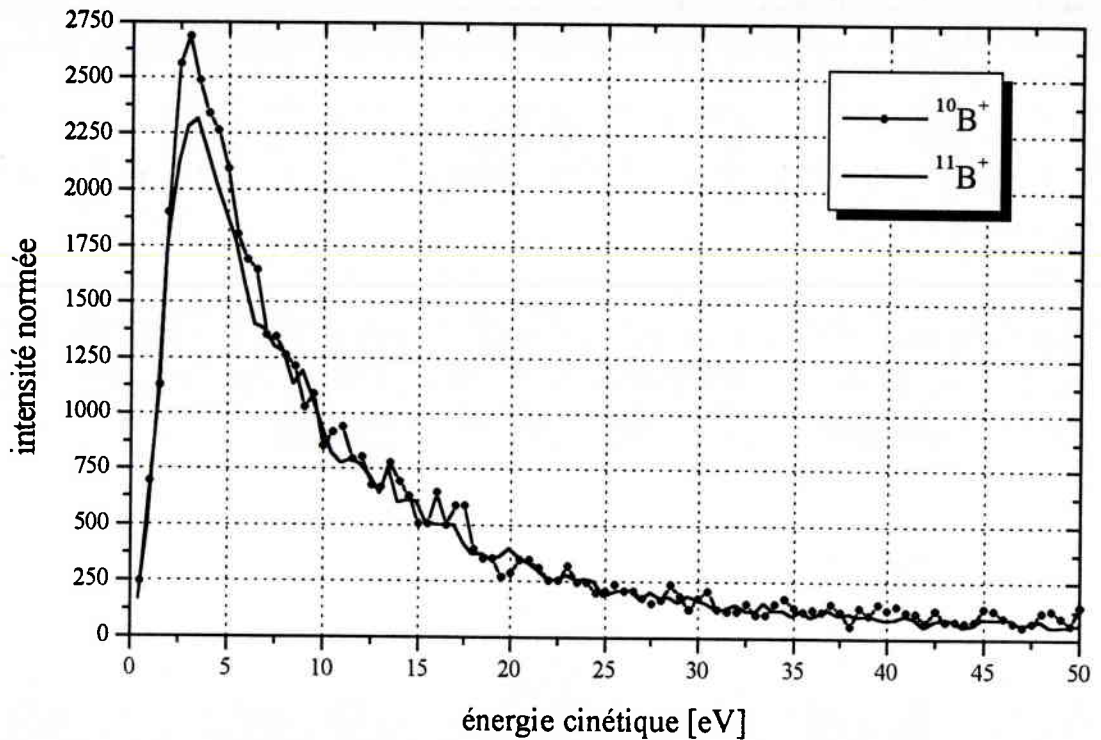


Fig. 28: Spectres énergétiques des deux isotopes du bore normés à concentrations égales

Dans la figure ci-dessus, l'intensité différentielle du $^{10}B^+$ a été multipliée par 4,03 de telle sorte que les deux intensités correspondent à un échantillon contenant les deux isotopes en concentrations égales. Or, l'intégrale de la distribution du $^{10}B^+$ est de 6,6 % supérieure à celle du $^{11}B^+$. Cet écart trouve son origine essentiellement dans la région autour du maximum de la distribution, entre 2 et 6 eV. Il montre l'importance de la composante perpendiculaire à la surface de la vitesse d'émission pour le rendement d'ionisation: à énergie égale, le ^{10}B a une vitesse supérieure de 4,8 % à celle du ^{11}B . Or nous avons vu que la probabilité de survie d'un ion atomique augmente exponentiellement avec sa vitesse. Comme il ressort de la figure 29, la vitesse d'émission moyenne du $^{10}B^+$ est nettement supérieure à celle du $^{11}B^+$. Ainsi la distribution énergétique des deux isotopes ionisés permet d'expliquer la réduction du rapport $^{11}B^+/^{10}B^+$.

Tout ceci montre que la vitesse initiale joue un rôle capital dans le fractionnement isotopique des ions élémentaires.

Dans le cas du bore, l'équation 19 devient

$$F_{10,11}^B = \exp\left(-\frac{0,109 \cdot v_0}{\sqrt{E}}\right) - 1 \quad (\text{éqn. 27})$$

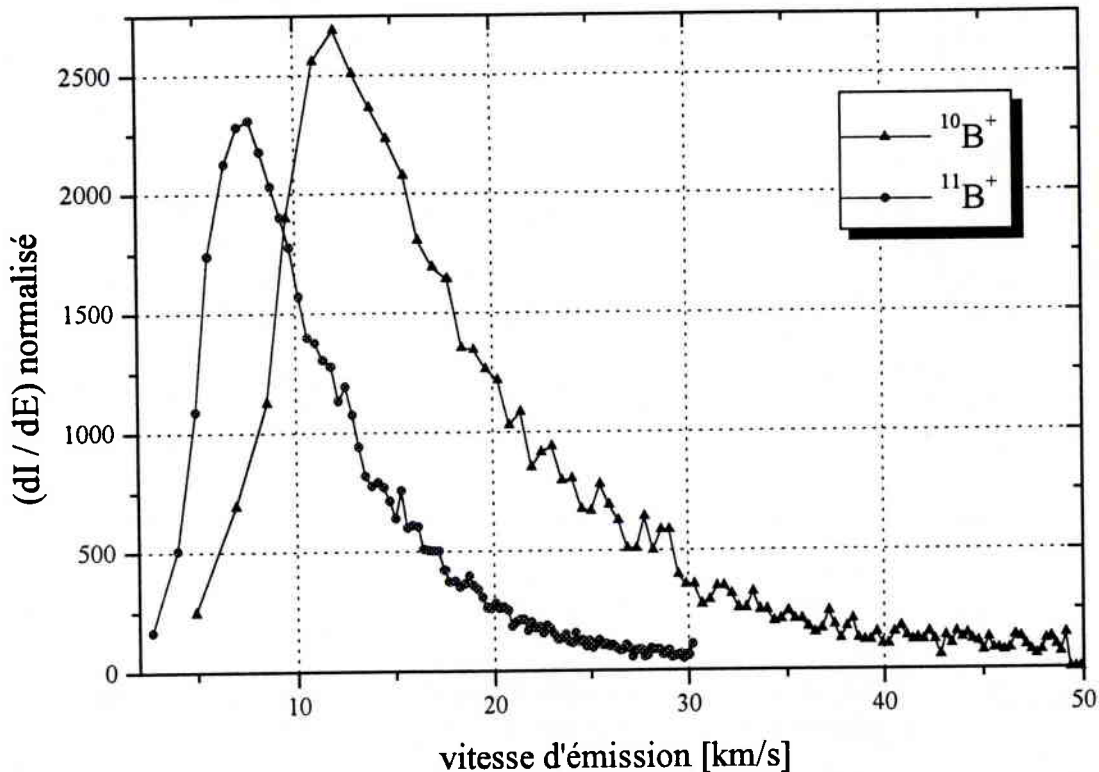


Fig. 29: Distribution des vitesses d'émission des ions $^{10}B^+$ et $^{11}B^+$

On voit que les maxima des vitesses d'émission se situent autour de $10^4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ($7700 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour $^{11}B^+$ et $12000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour $^{10}B^+$). En supposant que les interactions d'échange entre la particule émise et la surface se fassent essentiellement sur une distance de 10 nm, la durée de l'interaction n'est que de 10^{-12} s .

Nous venons de donner des explications sur la détection partiellement supprimée du $^{11}B^+$. Les spectres énergétiques de B^+ montrent qu'à faible énergie, l'intensité est très réduite par rapport aux espèces moléculaires; les particules émises avec une énergie autour de 1 eV sont en grande partie perdues par neutralisation.

Il reste à préciser que nous n'avons pas tenu compte du fait que l'échantillon n'est pas formé de bore pur. Des considérations théoriques [59] indiquent que la présence d'un autre élément peut influencer sur la préférentialité de pulvérisation isotopique.

III. 2. 3. 2. Le rapport $^{11}BCs^+ / ^{10}BCs^+$

Pour le rapport isotopique de l'oxygène, nous avons supposé que celui basé sur les ions OCs^+ reflétait le vrai rapport. Or, comme on le voit sur la figure 24, le rapport $^{11}BCs^+ / ^{10}BCs^+$ de 4,18 ($\sigma = 0,021$) (cf. figure 24) dé-

passé de 3,8 % le rapport naturel du bore.

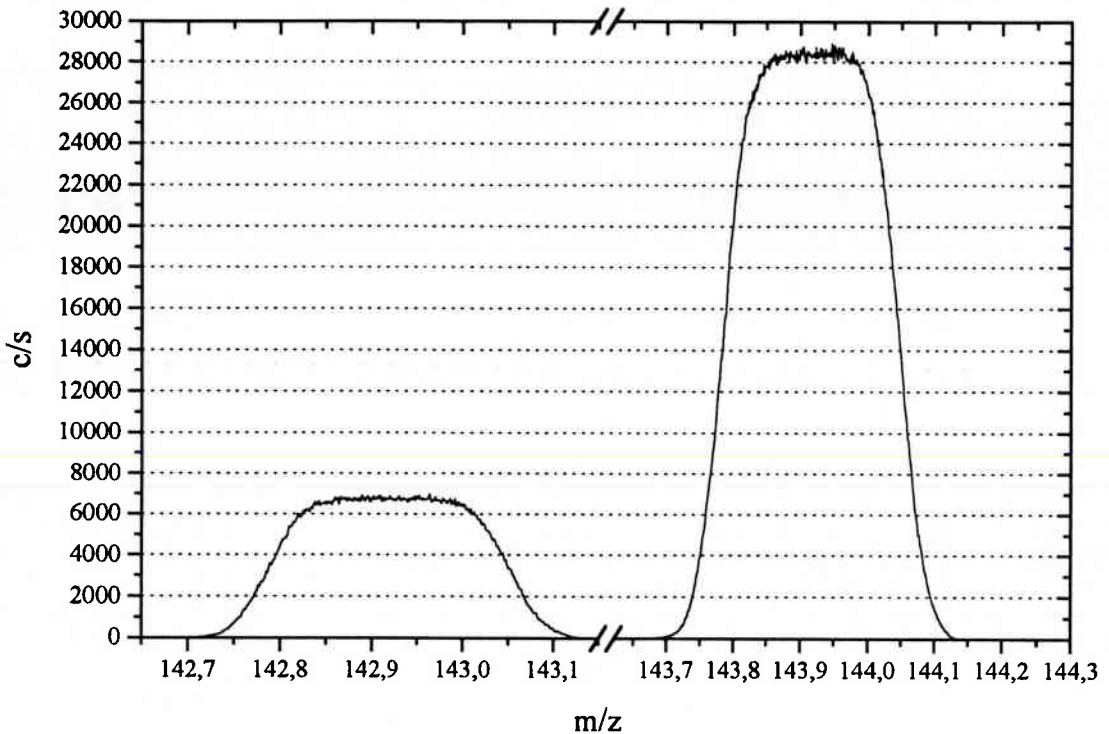


Fig. 30: Spectre de masse des deux pics de BCs^+ enregistré dans les mêmes conditions que les mesures isotopiques

Le modèle de la recombinaison atomique est celui qui est le plus largement reconnu comme étant d'application aux ions MCs^+ ; c'est donc dans le cadre de ce modèle que nous allons discuter la détection accrue de $^{11}BCs^+$ par rapport à $^{10}BCs^+$. Rappelons que d'après ce modèle, les ions BCs^+ sont formés par recombinaison entre un atome de bore et un ion césium selon $B^0 + Cs^+ \rightarrow BCs^+$.

Comparé au B^+ , les deux différences suivantes interviennent dans l'émission du BCs^+ : d'abord, cet ion est supposé être une sonde du bore émis sous forme neutre et ensuite il y a formation de la liaison avec l'ion césium.

Toutes les propriétés du Cs^+ et ses caractéristiques d'émission sont évidemment strictement égales face aux deux isotopes du bore. La détection favorisée du ^{11}B trouve par conséquent son origine dans les caractéristiques d'émission du bore neutre et de la formation de la liaison.

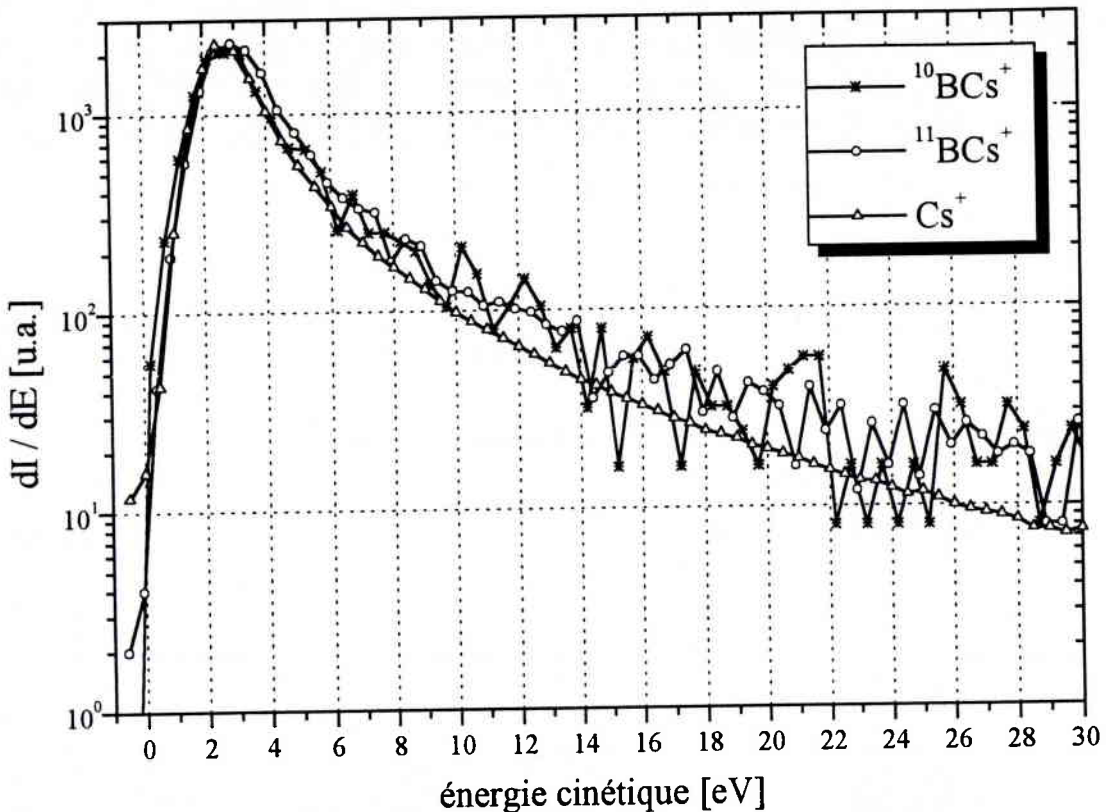


Fig. 31: Spectres énergétiques de $^{10}\text{BCs}^+$, $^{11}\text{BCs}^+$ et de Cs^+

La similitude des spectres énergétiques des ions BCs^+ et Cs^+ (fig. 31) est un argument très fort en faveur du mécanisme de formation par recombinaison. D'après ce mécanisme, la distribution énergétique de BCs^+ résulte du recouvrement de celles de B et de Cs^+ . On voit cependant que la distribution de Cs^+ est légèrement plus rétrécie que celle de BCs^+ .

Des expériences confirmées par des simulations [60] montrent que la fraction des ions émis avec une énergie élevée est plus importante pour un isotope léger que pour isotope lourd. Ainsi, le second a une plus grande compatibilité avec Cs^+ que le premier. D'après ces considérations, la différence des distributions énergétiques des deux isotopes serait à l'origine d'un rapport $^{11}\text{BCs}^+ / ^{10}\text{BCs}^+$ supérieur au rapport $^{11}\text{B} / ^{10}\text{B}$ de l'échantillon. Une conséquence importante en est que le mécanisme de formation par recombinaison, supposé conduire à la mesure d'intensités proportionnelles aux concentrations dans l'échantillon, est la cause d'une déviation du rapport isotopique. La statistique de comptage des données présentées à la figure 31 ne permet pas de confirmer ou infirmer cet argument. Cependant, les résultats de Gnaser [60] (reproduits à la figure 32), basés sur au moins une centaine d'analyses, montrent de façon statistiquement significative l'inversion du rapport isotopique de BCs^+ à 9 eV.

Retenons qu'au maximum de la distribution énergétique (vers 3 eV), le $\delta\%$ de $^{11}\text{BCs}^+ / ^{10}\text{BCs}^+$ est de 3 et que le rapport n'est inversé qu'à partir de 9

eV. Or, les ions d'énergie ≤ 9 eV contribuent à raison de 75 % (pour $^{11}\text{BCs}^+$) à l'intensité totale. Cet argument (voir également [61]) peut donc expliquer une favorisation globale de $^{11}\text{BCs}^+$ par rapport à $^{10}\text{BCs}^+$.

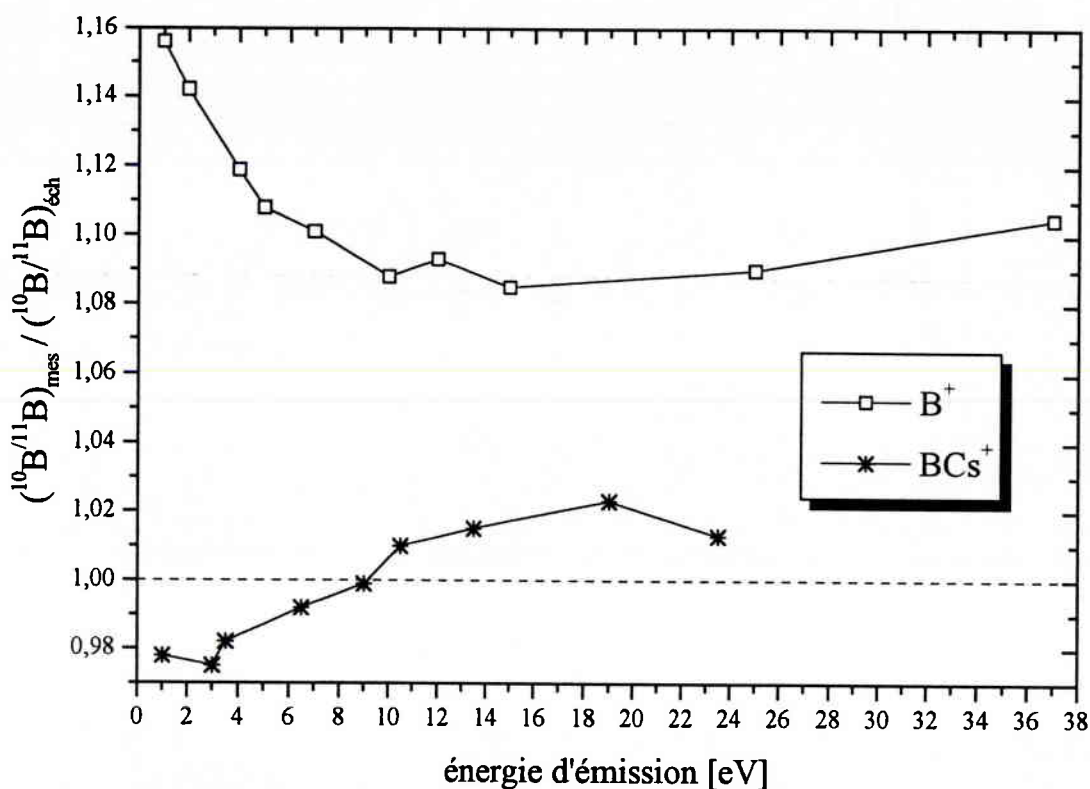


Fig. 32: Rapport isotopique mesuré normalisé au rapport des abondances isotopiques en fonction de l'énergie d'émission (valeurs reproduites d'après [60])

Une autre cause possible d'un rapport $^{11}\text{BCs}^+ / ^{10}\text{BCs}^+$ surélevé pourrait être une contribution accessoire d'émission directe d'ions BCs^+ . Celle-ci doit en tout cas être très minoritaire, sinon la distribution énergétique devrait être plus serrée. En effet, la distribution énergétique des molécules est plus fine que celle des espèces élémentaires. L'émission directe sera discutée plus en détail en relation avec le rapport $^{11}\text{BCs}_2^+ / ^{10}\text{BCs}_2^+$.

III. 2. 3. 3. Le rapport $^{11}\text{BCs}_2^+ / ^{10}\text{BCs}_2^+$

Pour finir cette présentation des résultats, étudions le rapport isotopique $^{11}\text{BCs}_2^+ / ^{10}\text{BCs}_2^+$ (4,28) (cf. figure 24) surélevé par rapport au rapport naturel. L'écart est de 6,1 % ($\sigma = 0,021$). Statistiquement, l'émission directe d'une molécule triatomique est peu probable dans les conditions SIMS, de même que la formation d'une telle molécule par recombinaison de deux atomes et d'un ion émis séparément. Les trois atomes concernés devraient en effet subir des collisions tellement coordonnées dans le temps, la direction et en énergie que ce processus de formation de MCs_2^+ peut être négligé.

En particulier, un mécanisme du type $\text{M}^- + \text{Cs}^+ + \text{Cs}^+ \rightarrow \text{MCs}_2^+$ suggéré

par certains auteurs [3] est peu probable pour les mêmes raisons. Ce mécanisme connaît une limitation supplémentaire causée par le potentiel d'extraction. En mode positif, un anion d'une énergie cinétique de quelques eV peut en principe se dégager de quelques μm du solide avant de retomber sur l'échantillon (le gradient de potentiel est de $1 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$). L'anion subit donc un freinage alors que les cations sont accélérés; dans ces conditions, l'énergie dans le référentiel du centre de masse devient très vite incompatible avec la formation d'une liaison chimique stable. Par ailleurs, un tel mécanisme ne permettrait pas d'expliquer la réduction de l'effet de matrice, comparé aux ions M^\pm , observée avec ces ions MCs_2^+ .

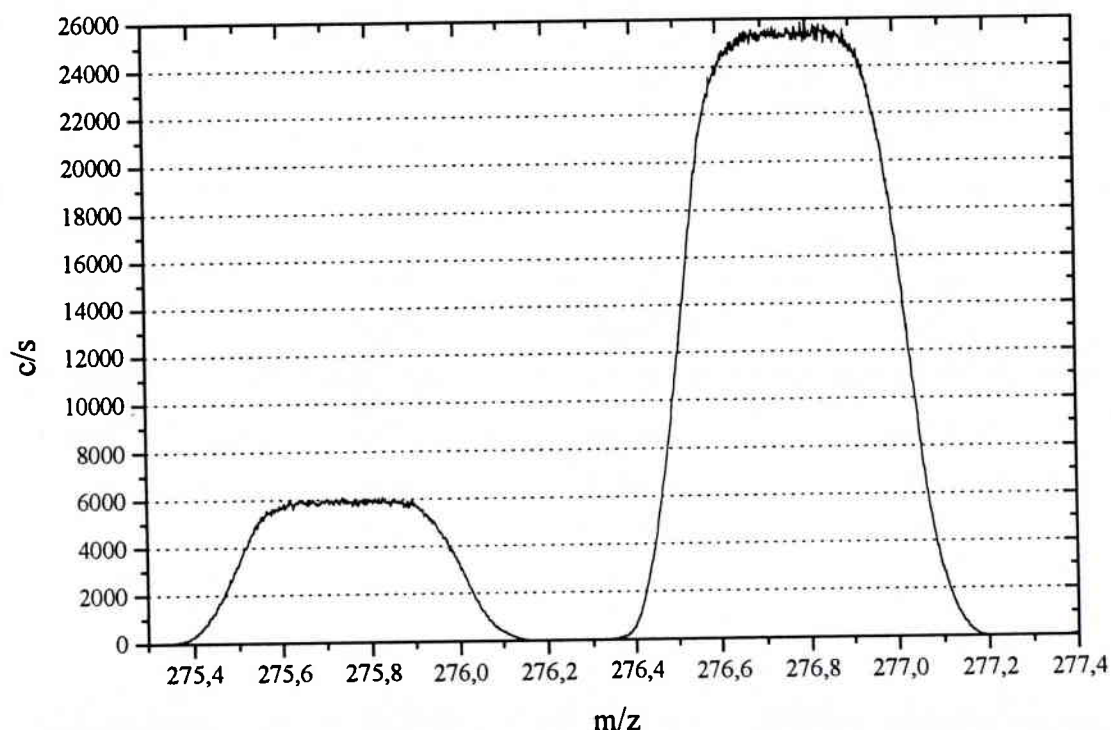


Fig. 33: Spectre de masse des deux pics de BCs_2^+ enregistré dans les mêmes conditions que les mesures isotopiques

La figure 33 montre un spectre de masse des ions BCs_2^+ enregistré dans les mêmes conditions que lors de la détermination du rapport isotopique. Le fait que les pics soient bien plats assure qu'une éventuelle instabilité de l'aimant secondaire n'ait pas de répercussion importante sur les intensités mesurées.

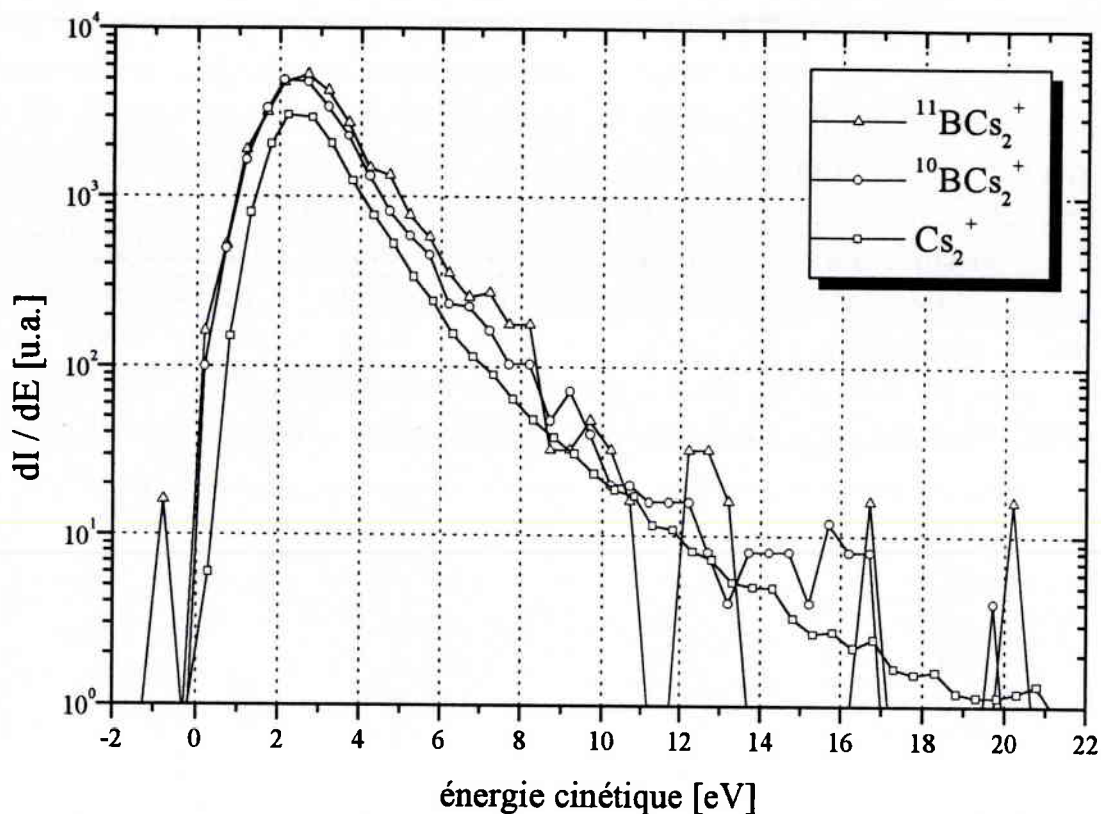


Fig. 34: Spectre énergétique des ions $^{10}\text{BCs}_2^+$ (multiplié par 4,03), $^{11}\text{BCs}_2^+$ et Cs_2^+ . Les abondances relatives typiques de Cs^+ , Cs_2^+ et Cs_3^+ sont d'environ $10^5 : 10^3 : 10^0$ (cf. fig. 7). La disponibilité du césium neutre est inconnue.

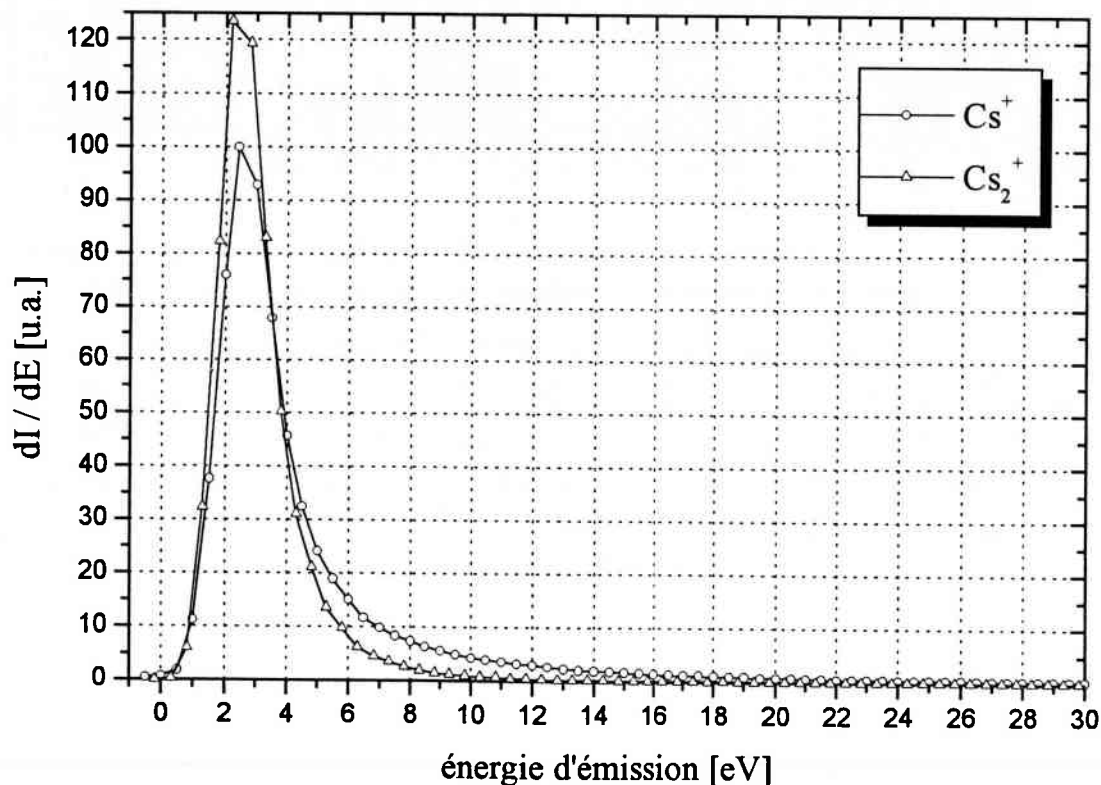


Fig. 35: Spectres énergétiques normalisés à intégrales égales des ions Cs^+ et Cs_2^+ . Sur la figure 35, on voit que pour Cs_2^+ , la contribution à l'intensité totale

des ions émis avec une énergie inférieure à 4 eV est plus importante que pour Cs^+ .

La différence entre les ions BCs^+ et BCs_2^+ (formés par $B + Cs_2^+$) provient du remplacement de Cs^+ par Cs_2^+ . Elle serait donc indépendante du bore. La seule différence est la distribution énergétique du Cs_2^+ , qui est plus rétrécie que celle de Cs^+ (fig. 35). Comme pour le BCs^+ , l'écart du rapport isotopique serait due à des compatibilités différentes entre les distributions énergétiques des isotopes du bore et du césium.

La recombinaison entre BCs et Cs^+ permet également de rendre compte de l'exaltation du signal $^{11}BCs_2^+$ par rapport à celui du $^{10}BCs_2^+$. Il est généralement admis que l'émission directe de molécules ne peut avoir lieu que depuis l'extrême surface [18]. D'un autre côté, l'enrichissement de l'isotope lourd en surface est un phénomène bien connu et a été discuté au chapitre précédent: l'isotope léger, plus mobile, est plus facilement pulvérisé que l'autre. Ainsi s'établit depuis la surface jusqu'à la profondeur affectée par la cascade de collisions un gradient de concentration isotopique avec un enrichissement de l'isotope lourd en surface. A l'équilibre de pulvérisation, le flux total d'une espèce correspond à sa concentration dans la masse de l'échantillon. Comme ce flux est en général formé essentiellement d'atomes neutres, ceux-ci respectent en particulier les rapports isotopiques. En effet, l'appauvrissement de l'isotope léger compense exactement son émission facilitée. L'enrichissement de l'isotope lourd en surface peut être apprécié par l'intermédiaire d'une mesure des rendements de pulvérisation des deux isotopes de l'ion élémentaire au début de l'analyse, lorsque l'équilibre n'est pas encore établi.

Si donc les molécules BCs sont originaires de l'extrême surface, leur rapport isotopique ne reflète pas celui de la masse de l'échantillon; le rapport $^{11}B/^{10}B$ est plus élevé pour le bore émis sous forme moléculaire. On ne peut pas apprécier sur la seule base de ces expériences dans quelles proportions BCs_2^+ est formé par $B + Cs_2^+$ et par $BCs + Cs^+$.

Dans la discussion du rapport isotopique basé sur BCs^+ , nous avons identifié les distributions énergétiques de B et de Cs^+ à l'origine du fractionnement observé. Cet effet vaut également pour BCs_2^+ . Comparons les fractionnements de BCs^+ et BCs_2^+ en supposant que leur différence soit due uniquement à la différence de concentration en surface et dans la masse de l'échantillon. Nous avons alors:

$$4,26 = \frac{c_{11}^s}{c_{10}^s} = \left(\frac{11}{10}\right)^{2m} \cdot 4,19, \quad (\text{éqn. 28})$$

ce qui donne $m = 0,087$ et $\frac{c_{11}^s}{c_{10}^s} = \frac{0,8106}{0,1894}$.

La valeur de m dans la gamme de celles prédites [62] par la théorie développée par Sigmund *et al.* [63,64] est un indice fort en faveur d'un mécanisme du type $(BCs + Cs)^+ \rightarrow BCs_2^+$.

Même des variations des conditions de bombardement qui influent sur les concentrations en surface de M et Cs ne seraient pas univoques parce que les paramètres expérimentaux ne peuvent pas être variés de manière indépendante. Ainsi, par exemple l'énergie primaire se répercute nécessairement sur l'angle d'incidence.

III. 2. 4. Conclusions

Nous venons de mettre en évidence l'importance du fractionnement isotopique au niveau du rendement d'ionisation et des mécanismes de formation moléculaire. Les effets purement instrumentaux ont une ampleur nettement moins importante.

Les origines possibles du fractionnement au niveau du rendement d'ionisation ont été décrites. Il en ressort que ce fractionnement dépend des niveaux énergétiques de l'atome partant et de l'ion correspondant, ainsi que de la surface. Comme les ions primaires font partie intégrante de la zone analysée de l'échantillon, leur présence se répercute sur les niveaux intéressants. C'est ainsi que s'expliquent les rapports différents mesurés sous bombardement oxygène et césium. La discrimination est la plus faible avec les ions primaires qui favorisent l'émission de l'ion choisi (oxygène pour les ions secondaires positifs et césium pour les ions secondaires négatifs).

En ce qui concerne les ions MCs^+ , ces mesures confirment la prédominance de la formation par recombinaison. Ce mécanisme permet de rendre compte du rapport $^{11}B/^{10}B$ surélevé. Comme l'émission directe a un effet allant dans le même sens, il n'est pas possible de déterminer dans quelle mesure ces deux mécanismes contribuent à l'intensité mesurée de MCs^+ . Ces ions donnent des rapports isotopiques proches du vrai rapport.

Le mécanisme de formation $(MCs + Cs)^+ \rightarrow MCs_2^+$ a été identifié comme le plus probable pour les ions MCs_2^+ . A cause de la sensibilité en surface, le rapport correspondant reflète celui de la surface et non pas celui de la masse de l'échantillon.

III. 3. DÉCALAGE RELATIF DES SIGNAUX M^+ , MCs^+ ET MCs_2^+

III. 3. 1. Introduction

Nous avons vu qu'en SIMS dynamique, sous bombardement Cs^+ et en mode positif, un élément M peut être suivi en tant que M^+ , MCs^+ ou MCs_2^+ . Or, le passage par une interface peut conduire à des réponses très différentes selon l'espèce utilisée pour mesurer le profil. Non seulement la position apparente d'une couche s'en trouve affectée, mais aussi la forme du profil varie d'une espèce à l'autre.

Ces effets surprenants ne sont pas éliminés par les procédures de normalisation habituelles. Nous montrerons en effet que ces ions sont porteurs d'informations différentes qui trouvent leur origine dans la formation des ions étudiés.

Les échantillons utilisés pour ces expériences sont formés d'un substrat de verre sur lequel une couche de métal prise en sandwich entre deux couches d'oxyde de zinc est déposée. La couche de métal est formée soit d'argent, soit de nickel-chrome. L'épaisseur des couches de ZnO est de 50 nm et celle de métal est forte de 10 nm. Schématiquement, les couches se succèdent donc comme suit:

ZnO / métal / ZnO / substrat (verre).

Les conditions analytiques sont résumées dans le tableau suivant:

courant primaire I_p	5 nA Cs^+
énergie d'impact	5,5 keV
diamètre du spot	20 μm
balayage	$(250 \mu m)^2$
diamètre du champ de vue	150 μm
transmission en énergie	≈ 130 eV (maximum)
résolution $m/\delta m$	≈ 300

Tableau 8: Vue synoptique des conditions analytiques

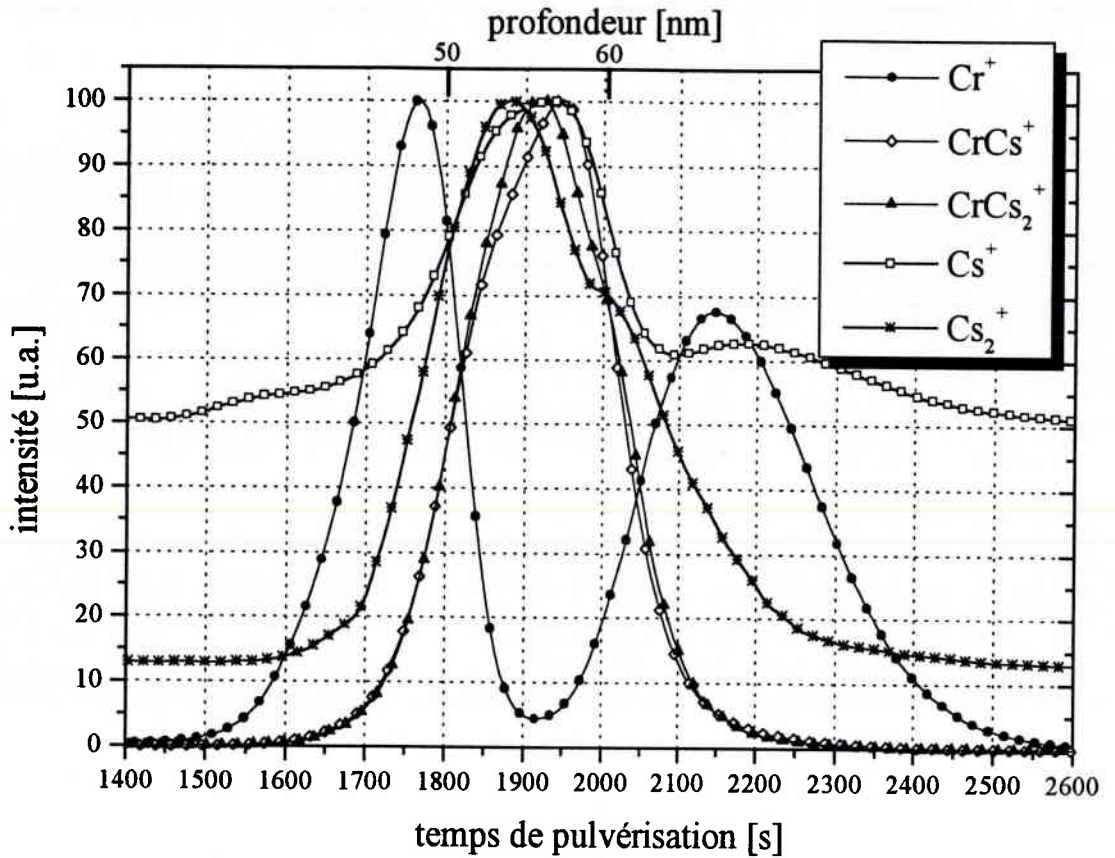


Fig. 36: Evolution des intensités de Cr^+ , $CrCs^+$ et $CrCs_2^+$ lors du passage par la couche de NiCr

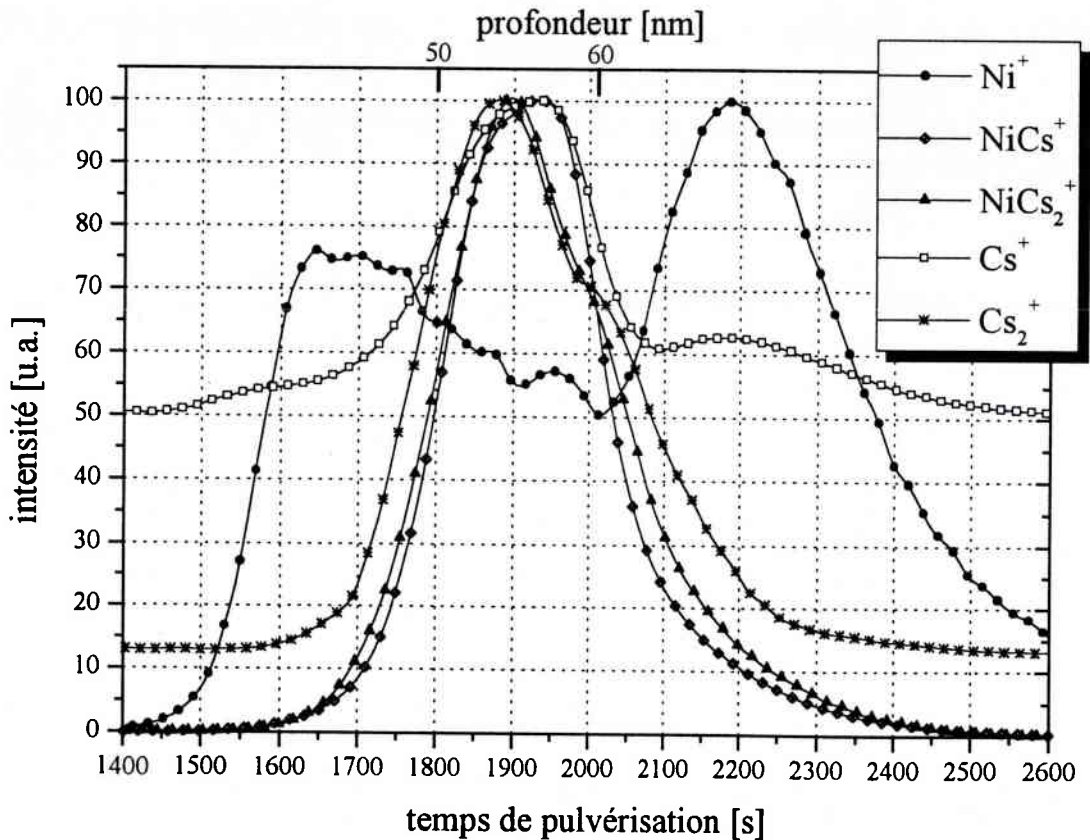


Fig. 37: Evolution des intensités de Ni^+ , $NiCs^+$ et $NiCs_2^+$ lors du passage par la couche de NiCr

Les figures 36 et 37 vont nous servir de base de discussion. Elles montrent deux profils de l'échantillon de NiCr. Les taux d'érosion sont de $0,03 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le ZnO et de $0,05 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le NiCr. Pour une comparaison plus facile entre les divers signaux, ceux-ci ont été normalisés par rapport à leurs maxima respectifs. Dans cette étude, les intensités absolues ne sont en effet que secondaires.

A première vue, les signaux de Ni^+ et de Cr^+ semblent indiquer la présence de deux couches séparées de ces éléments. Il y a cependant un déphasage entre ces signaux M^+ et ceux correspondant à des espèces moléculaires. Même entre MCs^+ et MCs_2^+ , il y a un léger décalage: le maximum de MCs_2^+ précède celui de MCs^+ d'environ 30 s sur l'échelle du temps d'érosion, ce qui correspond dans le cas présent à peu près à 1 nm en profondeur.

Pour interpréter ces observations étonnantes, voyons ce qui se passe lors du passage par une interface pour identifier les processus susceptibles d'être à l'origine de ce phénomène. Pour cela, nous allons d'abord présenter la situation telle qu'elle se présente à l'équilibre de pulvérisation pour ensuite dégager les différences par rapport à une situation de non-équilibre et déterminer les causes possibles du décalage.

III. 3. 2. L'équilibre de pulvérisation

Imaginons un matériau soumis à un bombardement continu d'ions primaires césium. Le césium commence par s'accumuler par implantation dans les premières couches atomiques de la cible. Cette étape doit précéder la pulvérisation du césium puisqu'initialement l'échantillon en était exempt. L'implantation de césium est accompagnée de la pulvérisation des premières couches atomiques de l'échantillon. A fur et à mesure que la concentration de césium implanté augmente, la pulvérisation de ce dernier augmente également. Ainsi, au bout d'un certain temps, les flux de césium implanté et éjecté (sous quelque forme que ce soit) se compensent; on parle alors d'équilibre de pulvérisation. En d'autres mots, la concentration de césium (la densité de césium par rapport à la densité du matériau) à la surface est fixée à une valeur constante déterminée par le rendement de pulvérisation Y ; elle vaut $(Y+1)^{-1}$. Cette concentration est donc déterminée non seulement par les conditions expérimentales de bombardement primaire, mais aussi par la nature de l'échantillon analysé.

En résumé, pour qu'il y ait équilibre de pulvérisation, plusieurs conditions doivent être remplies: il faut que l'échantillon contienne la quantité nécessaire de césium en surface et le courant primaire ainsi que la pulvérisation

doivent être stables. Cette dernière condition implique que l'échantillon soit homogène en profondeur. Une conséquence évidente est que l'équilibre de pulvérisation est perturbé lors du passage par une interface.

III. 3. 3. Passage par une interface

A l'approche d'une interface, les atomes de la couche suivante commencent à apparaître à cause du mélange [65] résultant de la cascade de collisions. La conséquence en est que même pour une interface idéalement nette, les changements de concentration des divers éléments sont graduels. Cet effet ressort très bien de simulations numériques [66].

A conditions expérimentales identiques, le rendement de pulvérisation dépend de la nature de l'échantillon. Il change donc lors du passage progressif d'un matériau à un autre, ce qui se répercute sur la concentration de césium en surface. Or, celle-ci détermine dans une large mesure le travail de sortie [67,68], qui à son tour est très important pour l'état électronique dans lequel la particule pulvérisée se retrouve. Ainsi il a été montré que l'influence du travail de sortie sur le rendement ionique est exponentielle [69]:

$$Y^+ \propto \exp\left(-\frac{\Delta\Phi}{\varepsilon_p}\right). \quad (\text{éqn. 29})$$

Dans cette relation Y^+ représente le rendement en ions secondaires positifs, $\Delta\Phi$ un changement du travail de sortie et ε_p un paramètre spécifique au système qui peut dépendre de l'énergie et de l'angle d'émission. C'est ainsi que s'explique l'effet de matrice. Ce dernier varie donc avec l'avancement du profil, puisque le rendement d'ionisation est dépendant de l'environnement chimique. Cette dépendance est particulièrement sensible à la présence d'espèces réactives, comme d'un côté les halogènes et l'oxygène et d'un autre côté les alcalins.

Dans ce sens, les échantillons étudiés se prêtent particulièrement bien à cette étude puisque l'interface sépare un milieu oxygéné d'une couche métallique. Les caractéristiques de l'émission dans les deux milieux sont donc très différentes, ce qui permet de bien mettre en évidence les effets étudiés.

Voyons donc pour chacun des trois types d'ions en question les influences qui déterminent leur émission. La discussion sera basée sur le chrome en commençant avec Cr^+ pour passer à $CrCs^+$ et finalement à $CrCs_2^+$.

Au départ, la couche d'oxyde de zinc qui ne contient pas de chrome est érodée. A l'approche de l'interface, les premiers atomes de chrome apparaissent à la surface par le mélange induit par la cascade de collisions. Le signal de Cr^+ commence à apparaître. Or, le milieu est encore riche en oxygène puisque l'oxyde de zinc constitue encore le principal composant de l'échantillon à l'endroit analysé. L'oxygène, comme tout élément électronégatif, favorise l'émission d'ions positifs; le rendement en Cr^+ est donc élevé.

A fur et à mesure que le profil avance, les concentrations en chrome et en oxygène évoluent en sens inverse: la présence de chrome s'accroît tandis que la concentration en oxygène diminue. Ce double changement se répercute sur l'émission de Cr^+ : puisque la concentration en chrome augmente, il y a plus de chrome qui est susceptible de se retrouver sous forme de Cr^+ ; le signal correspondant devrait donc avoir tendance à augmenter. D'un autre côté, le milieu s'appauvrit en oxygène; ce "catalyseur" pour l'émission d'ions positifs disparaît progressivement, ce qui fait que le chrome perd plus difficilement un électron lors de l'émission.

Le bilan de cette situation est que l'évolution du signal de Cr^+ n'est pas parallèle au profil de concentration du chrome. Ceci aboutit même à la situation paradoxale que dans la couche de NiCr, le signal de Cr^+ tombe à 5% de son intensité maximale. Dès que l'oxygène de la deuxième couche de ZnO commence à apparaître, l'intensité de Cr^+ réaugmente jusqu'à ce que la concentration de chrome devienne trop faible. En ce qui concerne le signal de Cr^+ , on observe donc un effet de matrice prononcé, mais classique.

La situation est différente pour $CrCs^+$. Cet ion est supposé se former essentiellement par recombinaison entre un atome de chrome et un ion césium émis de façon indépendante. Dans ce cas, les atomes de chrome analysés ne sont pas ionisés lors du passage par la surface et interagissent par conséquent beaucoup moins avec celle-ci qu'un atome qui subit une ionisation à cette occasion. Si le modèle de la recombinaison atomique est d'application, on peut supposer que le profil $CrCs^+$ correspond le mieux au profil élémentaire dans l'échantillon [70].

Avec ce mécanisme de formation, d'après lequel le signal de $CrCs^+$ représente une sonde du flux de Cr^0 , l'intensité de $CrCs^+$ mesurée est donnée par l'équation II 52, p.71.

Le flux d'atomes de chrome est déterminé par la concentration de cet élément dans l'échantillon ainsi que par le rendement de pulvérisation.

Au cours d'un profil, I_p reste constant et on peut également supposer γ et η constants. Donc tout ce qui peut encore influencer l'intensité de $CrCs^+$

sont les rendements partiels de Cr^0 et de Cs^+ . A l'équilibre de pulvérisation, le rendement partiel de Cs^+ est presque constant et proche de l'unité à cause du potentiel d'ionisation très bas de cet élément. A ce moment, l'intensité de $CrCs^+$ est directement proportionnelle à Y_{Cr} , qui à son tour est proportionnel à la concentration de chrome. C'est ainsi que l'on peut considérer que le signal de $CrCs^+$ reflète fidèlement le profil du chrome.

Ceci n'est pas tout-à-fait vrai dans une interface puisque l'équilibre y est perturbé. Dans le cas présenté ici, la couche métallique a un rendement de pulvérisation supérieur à celui de l'oxyde. Comme le courant primaire reste constant, la concentration de césium est plus faible dans le milieu métallique que dans l'oxyde, ce qui est réalisé par une augmentation de l'émission de Cs^+ , même si le travail de sortie Φ diminue. Le flux total de chrome suit bien l'évolution du profil de cet élément. Seulement, les proportions relatives de Cr^0 et Cr^+ varient avec la présence d'oxygène: en l'absence d'oxygène, on peut supposer que le Cr^0 constitue la fraction essentielle du flux total de chrome, tandis qu'en présence d'oxygène, une fraction non négligeable du chrome pulvérisé est ionisé.

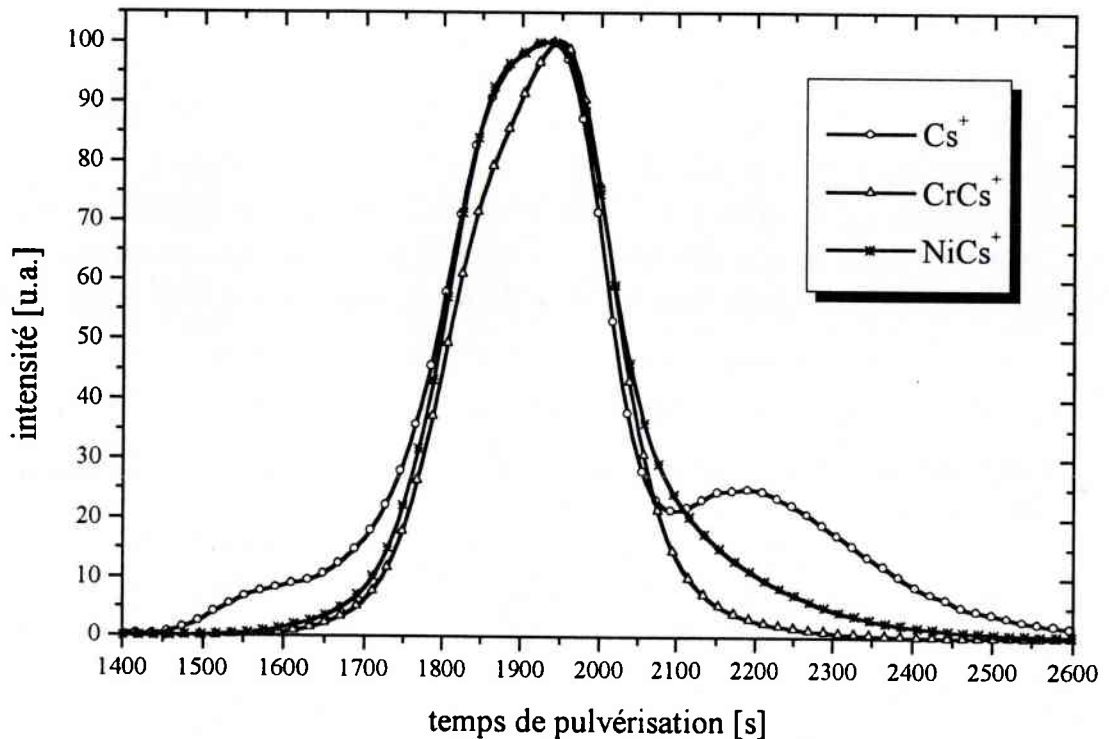


Fig. 38: Correspondance entre le signal Cs^+ et MCs^+ ($M=Cr, Ni$)

La figure 38 montre la corrélation entre les intensités Cs^+ et $CrCs^+$, respectivement $NiCs^+$, prédite par l'équation définissant l'intensité mesurée de $CrCs^+$. Afin de faciliter la comparaison des signaux, l'intensité moyenne de Cs^+ dans ZnO a été soustraite au signal de Cs^+ . Ce signal corrigé a été normalisé à son maximum. Les épaulements vers 1550 et 2200 s sont probablement dus à des variations du travail de sortie aux interfaces.

Aux interfaces, il y a donc un effet de matrice qui se répercute sur le signal de Cs^+ ; il est cependant beaucoup moins important pour cet élément que pour Ni et Cr. La ressemblance de ces trois courbes est une confirmation de la pertinence du modèle de la recombinaison comme mécanisme de formation des ions MCs^+ . Ce modèle reste d'application même lors du passage par une interface séparant deux milieux très différents.

Cet argument est souvent utilisé pour justifier la normalisation d'un profil MCs^+ par le signal de Cs^+ en vue de l'obtention d'une meilleure représentation de l'allure du profil.

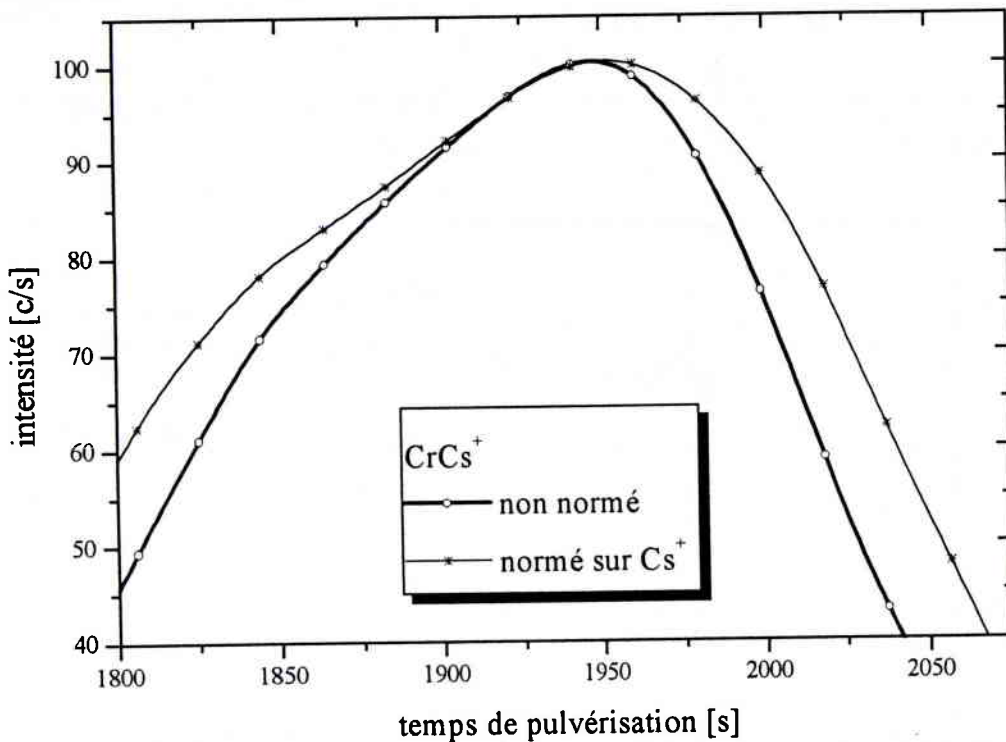


Fig. 39: Répercussion de la procédure de normalisation sur le signal CrCs^+

Quoique nous venions de montrer que le signal de CrCs^+ évolue parallèlement avec le rendement de pulvérisation de Cs^+ , la normalisation de CrCs^+ par rapport à Cs^+ introduit un nouveau type d'information dans ce profil. En effet, le césium a un rendement d'ionisation moins sensible à la présence d'oxygène que ce n'est le cas pour le chrome. Ainsi, l'évolution de l'intensité de Cs^+ reflète le profil de la couche métallique élargi par le mélange induit par les collisions. Le flux de Cr^0 , en revanche, est une sonde non seulement de la présence de chrome, mais également de l'absence d'oxygène. On ne peut donc pas affirmer que la normalisation de CrCs^+ par rapport à Cs^+ améliore la représentation du vrai profil de concentration du chrome. Seulement, par cette procédure, une partie plus large de l'interface est incluse dans le profil. La figure 39 montre effectivement que la normalisation élargit le profil brut de CrCs^+ .

La normalisation de CrCs^+ par Cs^+ n'améliore donc en principe pas

l'allure du profil. Cette opération (fig. 39) ne fait qu'élargir le profil de chrome. Le mécanisme de formation reste selon toute probabilité le même dans les interfaces que dans la couche métallique, mais les rendements d'ionisation du césium et du chrome ne suivent pas les mêmes tendances. Ainsi la normalisation par rapport à Cs^+ donne au profil $CrCs^+$ de nouveaux traits.

En ce qui concerne les ions MCs^+ , nous pouvons donc retenir que ce signal reflète en principe bien le profil physique, mais que malgré la confirmation du mécanisme de formation par recombinaison, la normalisation n'est pas d'un grand intérêt pratique.

Reste encore le problème du MCs_2^+ . La figure suivante montre les maxima des signaux de $CsCr^+$ et de $CsCr_2^+$. Les positions de ces maxima sont nettement décalées.

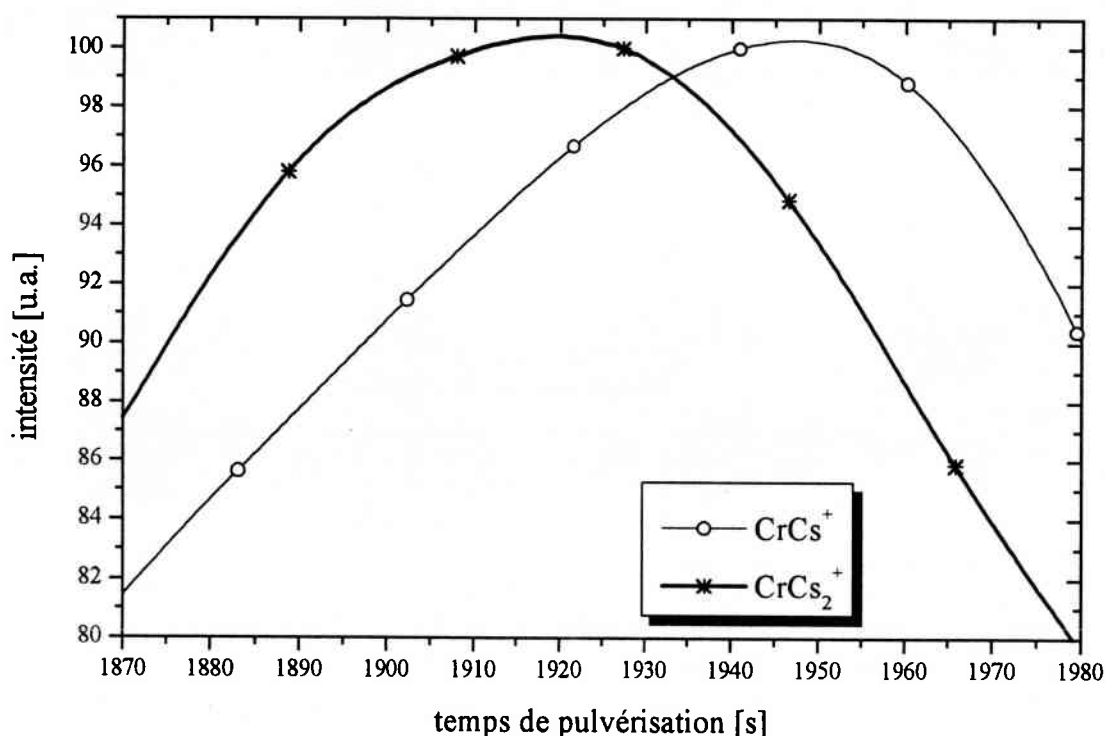
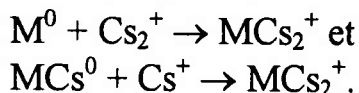


Fig. 40: Décalage entre les maxima des signaux $CrCs^+$ et $CrCs_2^+$

La question du mécanisme de formation est plus délicate à trancher. Deux voies sont à prendre en considération:



Si $CrCs_2^+$ est formé par $Cr^0 + Cs_2^+ \rightarrow CrCs_2^+$, l'évolution de Cr^0 est évidemment la même que celle qui conduit à $CrCs^+$. La différence entre les signaux de $CrCs^+$ et de $CrCs_2^+$ proviendrait des caractéristiques d'émission différentes de Cs^+ et de Cs_2^+ . Ce dernier serait émis selon le modèle de l'émission directe; la molécule devrait alors provenir de l'extrême surface.

Par conséquent, c'est la concentration de césium en surface, c_{Cs}^s , qui serait déterminante.

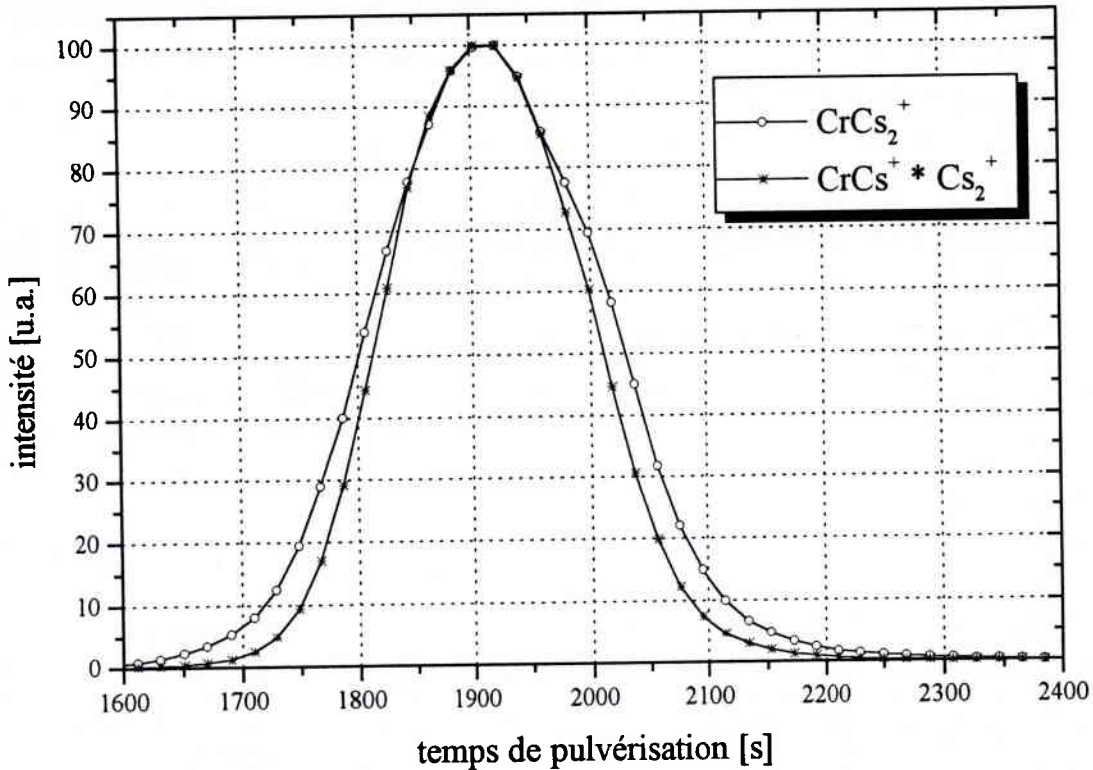


Fig. 41: Correspondance entre $CrCs_2^+$ et le produit de convolution entre $CrCs^+$ (Cr^0) et Cs_2^+

La figure 41 représente un argument en faveur de $Cr^0 + Cs_2^+ \rightarrow CrCs_2^+$. En effet, d'après la discussion précédente, $CrCs^+$ peut être vu comme une sonde du flux de Cr^0 . Si le schéma réactionnel supposé est le bon, la forme de $CrCs_2^+$ doit résulter du recouvrement des profils de Cr^0 (donc de $CrCs^+$) et de Cs_2^+ . Effectivement, la correspondance entre le profil de $CrCs_2^+$ et le produit ($CrCs^+ * Cs_2^+$) est excellente.

D'un point de vue plus théorique, l'intensité de $CrCs_2^+$ est proportionnelle à l'intensité de Cs_2^+ (cf. équation II 62, p. 74). Or $I_{Cs_2^+}$ est proportionnel à $(c_{Cs}^s)^2$. A l'interface entre l'oxyde et le NiCr, le rendement de pulvérisation augmente; la concentration surfacique de césium doit donc diminuer en même temps que la concentration de Cr augmente. Pour que Cs_2 puisse être émis en tant que molécule, il faut qu'à la surface de l'échantillon la distance moyenne entre deux atomes de césium soit faible. Cela est d'autant plus probable que la concentration de césium est élevée. Pour qu'il y ait formation de $CrCs_2^+$, il faut qu'il y ait également émission de chrome. Il est donc possible que la concentration relative optimale de ces deux éléments soit atteinte avant que la concentration de chrome n'arrive à son maximum. Dans ces conditions, le maximum du signal de

$CrCs_2^+$ est atteint avant que la couche de ZnO ne soit complètement érodée. Dans la masse de la couche métallique, la concentration de chrome est trop importante pour que le maximum du signal de $CrCs_2^+$ puisse encore être atteint. C'est pourquoi ce maximum paraît en avance sur celui de $CrCs^+$. Effectivement, en normalisant $CrCs_2^+$ par rapport à Cs_2^+ (fig. 42), le maximum du profil revient à la position de celui de $CrCs^+$ brut.

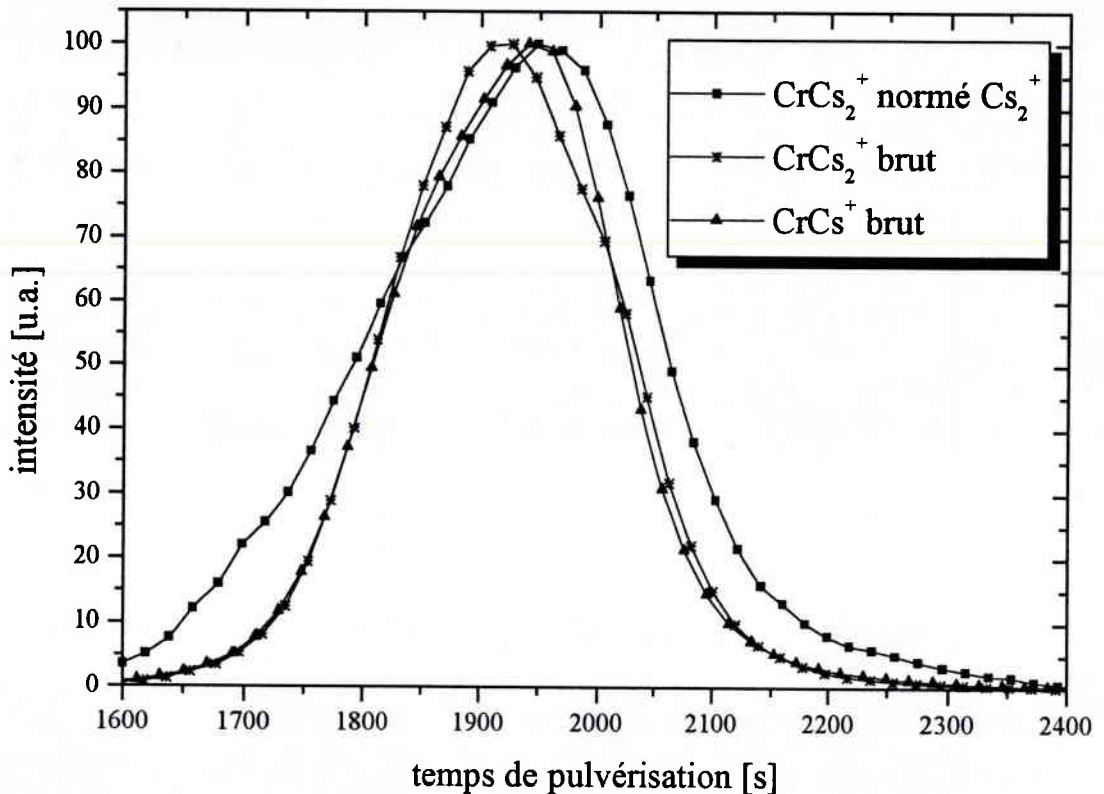


Fig. 42: Répercussion de la procédure de normalisation sur le signal de $CrCs_2^+$

Qu'est-ce qui serait différent si l'autre mécanisme de formation ($CrCs^0 + Cs^+ \rightarrow CrCs_2^+$) était d'application? Il y aurait émission directe de $CrCs^0$ qui est proportionnelle au produit des concentrations en surface de Cs et de Cr ($c_{Cs}^s \cdot c_{Cr}^s$). L'importance de c_{Cs}^s est réduite alors que celle de c_{Cr}^s prend de l'importance. Ainsi la différence entre les profils de $CrCs^+$ et $CrCs_2^+$ pourrait être considérée comme la contribution du Cr dans la masse de l'échantillon pour le premier et celle à la surface pour le second.

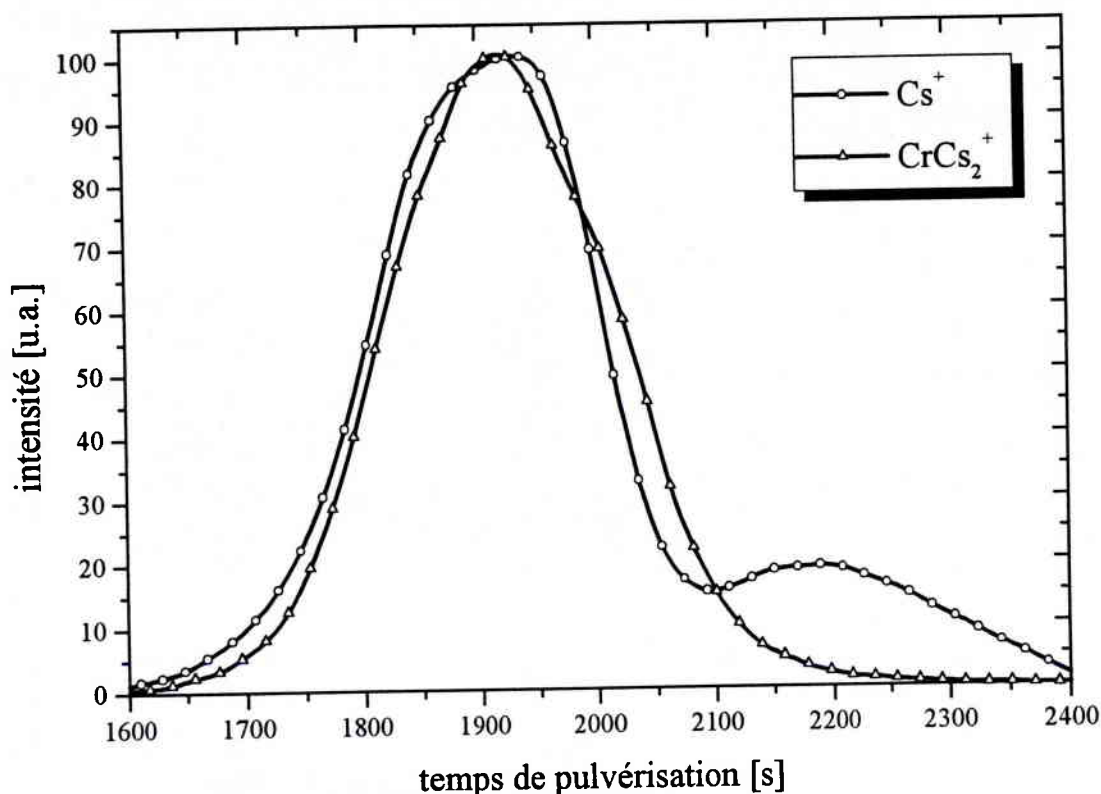


Fig. 43: Comparaison entre l'allure des signaux de Cs^+ et de CrCs_2^+

La correspondance entre Cs^+ et CrCs_2^+ (figure 43) est moins satisfaisante que celle montrée dans la figure 41. Globalement, il semble donc que le premier mécanisme discuté apporte la plus grande contribution au signal de CrCs_2^+ . Il n'est en effet pas dit qu'un mécanisme seul contribue de façon notable à la formation de CrCs_2^+ . S'il y a également contribution du deuxième mécanisme, la proportion relative des deux n'est pas déterminable sur base des expériences présentées ici.

Nous terminerons ce paragraphe sur d'autres exemples d'interfaces profilées dans les conditions résumées à la page 140. Le premier est un échantillon multicouche analogue à ceux analysés précédemment. La succession des couches est $\text{ZnO} / \text{SnO}_2 / \text{Ag} / \text{ZnO} / \text{substrat (verre)}$ (figure 44). On y voit de manière très prononcée les différences entre les ions Ag^+ , AgCs^+ et AgCs_2^+ . Comme cet échantillon est très dissymétrique par rapport à la couche métallique, une interprétation des décalages observés se révélerait très complexe. Il y a en effet simultanément variation du travail de sortie, du rendement de pulvérisation et d'environnement chimique

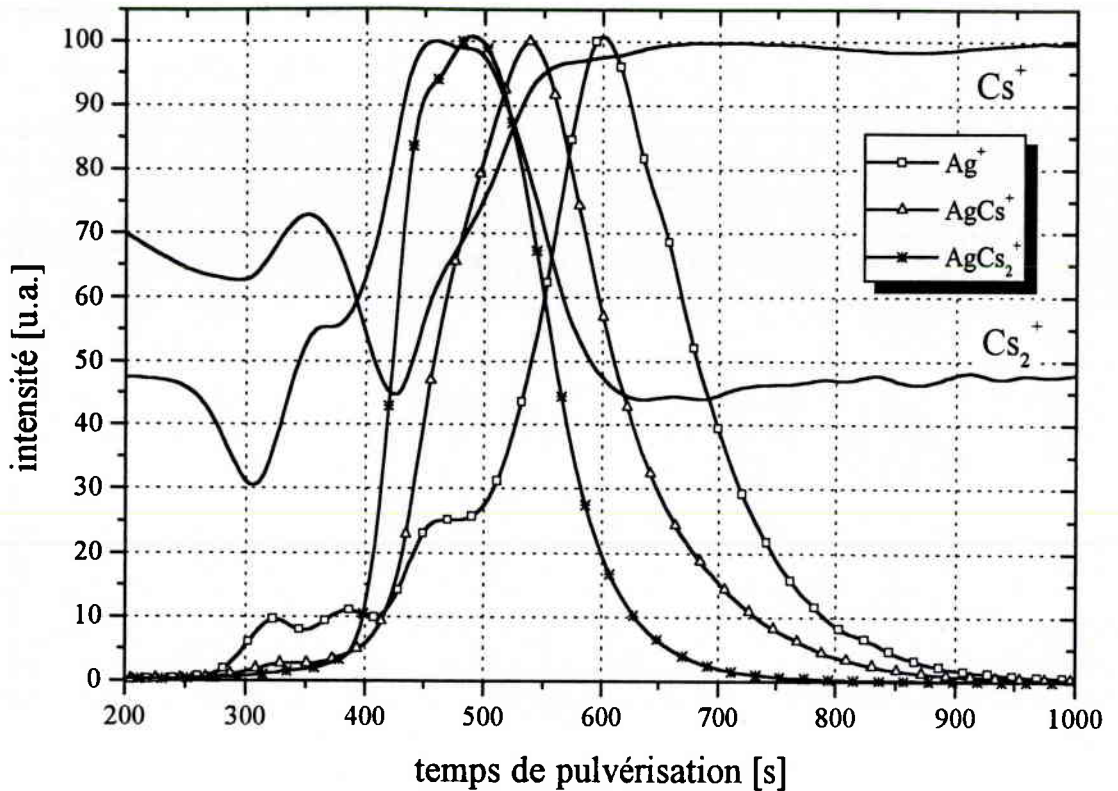


Fig. 44: Décalage apparent d'une couche mince d'argent mesurée comme Ag^+ , $AgCs^+$ et $AgCs_2^+$; signaux normalisés à 100%

Le deuxième est formé d'un substrat de silicium sur lequel est déposé une couche de nitrure de silicium (Si_3N_4) forte de 200 nm.

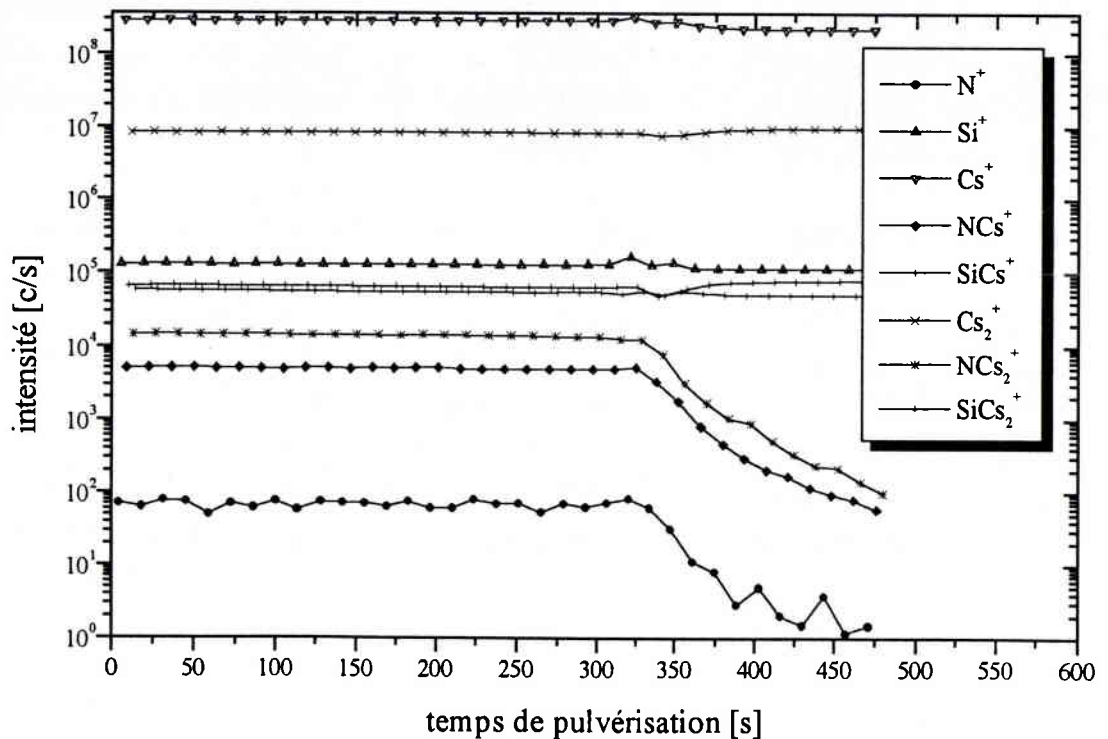


Fig. 45: Profil en profondeur d'un système Si_3N_4 / Si

Lors du passage par cette interface (figure 45), le rendement de pulvérisation et le travail de sortie ne changent pratiquement pas, comme

le montrent les signaux de Cs^+ et de Cs_2^+ . Par conséquent, on ne distingue pas de décalage à l'interface.

Le dernier échantillon, toujours sur substrat de Si, est formé d'un verre contenant environ 10 % de B et de P (BPSG, boron phosphorus silicate glass). L'épaisseur de ce verre est de 150 nm.

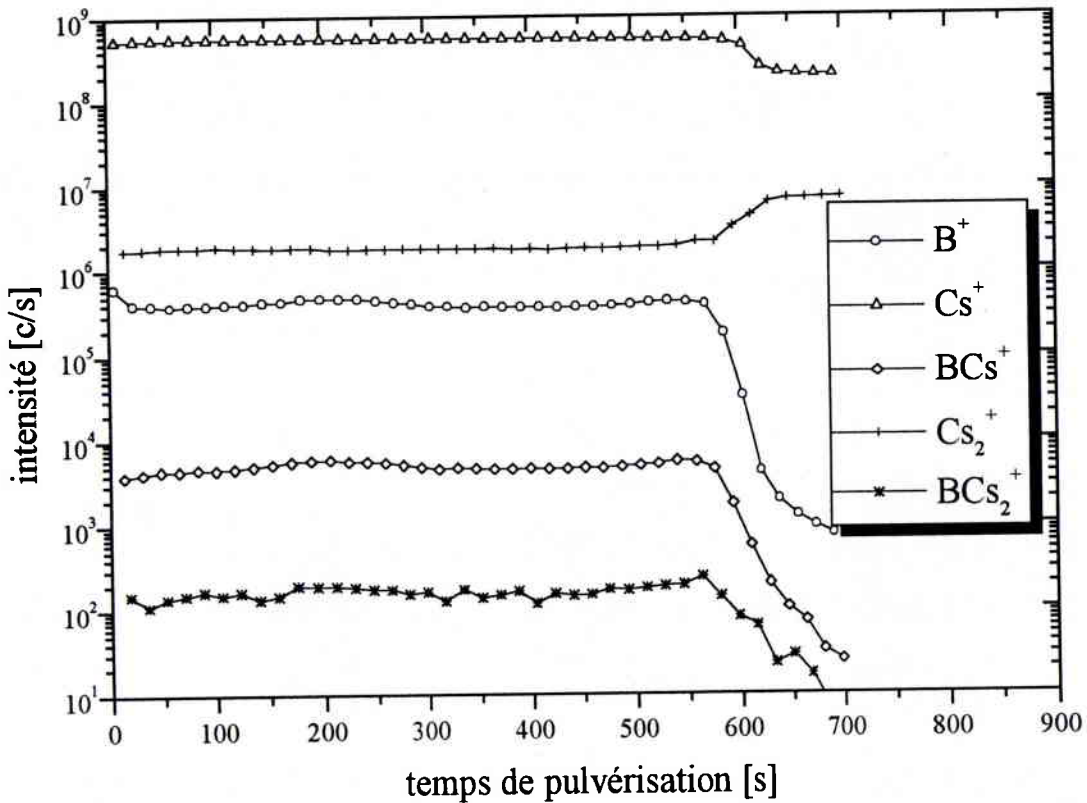


Fig. 46: Profil en profondeur d'un échantillon BPSG / Si

Sur l'échantillon de BPSG/Si (figure 46), la variation des intensités de Cs^+ et de Cs_2^+ indique un changement du rendement de pulvérisation à l'interface. Pourtant, il n'y a pas de décalage notable entre les signaux de B^+ , BCs^+ et BCs_2^+ . Ceci souligne que c'est plutôt un changement d'environnement chimique qu'une variation de rendement de pulvérisation qui induit les décalages.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. W. Magee, W. L. Harrington, E. M. Botnick *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **103**, 45 (1990)
- [2] H. Gnaser, H. Oechsner *Fresenius J. Anal. Chem.* **341**, 54 (1991)
- [3] Y. Gao, Y. Marie, F. Saldi, H.-N. Migeon *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **143**, 51 (1995)
- [4] Y. Gao, Y. Marie, F. Saldi, H.-N. Migeon dans *Proceedings SIMS IX* éd. par A. Benninghoven, Y. Nihei, R. Shimizu, H. W. Werner, John Wiley & Sons, p. 382 (1994)
- [5] Y. Gao, Y. Marie, F. Saldi, H.-N. Migeon *ibid.*, p. 406
- [6] K. Wittmaack *ibid.*, p. 309
- [7] R. G. Parr, D. O. Craig *J. Chem. Phys.* **18**, 1561 (1950)
- [8] H. Gnaser, H. Oechsner *Surf. Interf. Anal.* **17**, 646 (1991)
- [9] H. Gnaser, H. Oechsner *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **64**, 646 (1992)
- [10] K. Endo, N. Kobayashi, M. Aida, T. Hoshi *Polym. J.* **28(10)**, 901 (1996)
- [11] K. Endo, T. Hoshi, N. Kobashi, H. Miura, M. Kudo *Polym. J.* **29(5)**, 457 (1997)
- [12] Z. Liu, R. Huang, Z. Tang, L. Zheng *Chem. Phys.* **229**, 335 (1998)
- [13] A. Wucher, B. J. Garrison *Phys. Rev. B* **46(8)**, 4855 (1992)
- [14] C.-G. Zhan, S. Iwata *J. Phys. Chem. A* **101**, 591 (1997)
- [15] H. Gnaser, H. Oechsner *Surf. Interf. Anal.* **21**, 257 (1994)
- [16] R. G. Wilson, F. A. Stevie, C. W. Magee dans *Secondary Ion Mass Spectrometry: a Practical Handbook for Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis*, John Wiley & Sons (1989)
- [17] H. A. Stroms, K. F. Brown, J. D. Stein *Anal. Chem.* **49(13)**, 2023 (1977)
- [18] H. M. Urbassek *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **18**, 587 (1987)
- [19] A. D. Bekkerman, N. K. Dzhemilev, S. E. Maksimov, V. V. Solomko, S. V. Verkhoturov, I. V. Veryovkin dans *Proceedings*

SIMS X éd. par A. Benninghoven, B. Hagenhoff, H. W. Werner, John Wiley & Sons, p. 279 (1997)

- [20] W. Gerhard *Z. Phys. B* **22**, 31 (1975)
- [21] I. Katakuse, T. Ichihara, Y. Fujita, T. Matsuo, T. Sakurai, H. Matsuda *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **67**, 229 (1985)
- [22] I. Katakuse, T. Ichihara, Y. Fujita, T. Matsuo, T. Sakurai, H. Matsuda *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **69**, 109 (1986)
- [23] T. D. Märk *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **79**, 1 (1987)
- [24] Y. Marie, W. Bieck, H.-N. Migeon dans *Proceedings SIMS X* éd. A. Benninghoven, B. Hagenhoff, H. W. Werner, p. 685, John Wiley & Sons (1997)
- [25] Y. Marie, W. Bieck, H.-N. Migeon *ibid.*, p. 211
- [26] M. Juhel, P. Legay dans *Proceedings SIMS X* éd. A. Benninghoven, B. Hagenhoff, H. W. Werner, p. 263, John Wiley & Sons (1997)
- [27] H. Gnaser, H. Oechsner *Surf. Sci. Lett.* **302**, 289 (1994)
- [28] M. L. Yu, W. Reuter *J. Appl. Phys.* **52(3)**, 1478 (1981)
- [29] A. Wucher *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **83**, 79 (1993)
- [30] N. K. Dzhemilev, A. M. Goldenberg, I. V. Veriovin, S. V. Verkhoturov *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **114**, 245 (1996)
- [31] J. E. Lennard-Jones *Proc. Roy. Soc.*, **106A**, 463 (1924)
- [32] T. H. Dunning *J. Chem. Phys.* **55**, 716 (1971)
- [33] A. J. H. Wachters *J. Chem. Phys.* **52**, 1033 (1970)
- [34] M. Schmidt *et al.* dans *GAMESS User's Guide*, Department of Chemistry, Iowa State Univ., Ames, IA 50011*
- [35] Microcal™ Origin™ User's Manual
Microcal Software, Inc., One Roundhouse Plaza, Northampton, MA 01060 USA
- [36] D. R. Lide (ed.) dans *CRC Handbook of Chemistry and Physics (73rd ed)*, CRC Press Inc. (1992-1993)
- [37] E. Gianinetti, M. Raimondi, E. Tornaghi *Int. J. Quantum Chem.* **60**, 157 (1996)
- [38] H. H. Andersen *Vacuum* **39(11/12)**, 1095 (1989)

* voir également sous <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>

- [39] G. P. Können, A. Tip, A. E. de Vries *Rad. Effects* **21**, 269 (1974)
- [40] H. Gnaser, H. Oechsner *Phys. Rev. Lett.* **63(24)**, 2673 (1989)
- [41] H. Gnaser, H. Oechsner *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **48**, 544 (1990)
- [42] P. de Bièvre, I. L. Barnes *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **65**, 211 (1985)
- [43] G. Slodzian, T. D. Wu, R. Dennebouy, M. Chaintreau, B. Rasser dans *Proceedings SIMS X* éd. par A. Benninghoven, B. Hagenhoff, H. W. Werner, p. 31 (1997)
- [44] H. A. Storms, C. L. Petersen dans *Proceedings SIMS IX* éd. par A. Benninghoven, Y. Nihei, R. Shimizu, H. W. Werner, p. 39 (1994)
- [45] *IMS 6F / IMS 1270 User's Guide* Réf. No. 45 402 615, Cameca, Courbevoie
- [46] W. H. Gries *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **17**, 77 (1975)
- [47] E. A. G. Hamers, W. G. J. H. M. van Sark, J. Bezemer, W. J. Goedheer, W. F. van der Weg *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **173**, 91 (1998)
- [48] A. Adriaens, F. Adams *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **128**, 173 (1993)
- [49] M. L. Yu, N. D. Lang *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **14**, 403 (1986)
- [50] N. Chaoui, E. Millon, J. F. Muller, P. Ecker, W. Bieck, H.-N. Migeon *Appl. Surf. Sci.*, à paraître
- [51] A. Adriaens, F. Adams *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **128**, 173 (1993)
- [52] G. Falcone, P. Sigmund *Appl. Phys.* **25**, 307 (1981)
- [53] K. Wittmaack *Phys. Rev. B* **56(10)**, R5701 (1997)
- [54] M. L. Yu, N. D. Lang *Phys. Rev. Lett.* **50(2)**, 127 (1983)
- [55] H. Gnaser, I. D. Hutcheon *Phys. Rev. B* **35(2)**, 877 (1987)
- [56] H. Gnaser, I. D. Hutcheon *Phys. Rev. B* **38(16)**, 11112 (1988)
- [57] J. K. Norskov, B. I. Lundqvist *Phys. Rev. B* **19(11)**, 5661 (1971)
- [58] M. Chaussidon, F. Robert, D. Mangin, P. Hanon, E. F. Rose *Geostandards Newsletter* **21(1)**, 7 (1997)
- [59] H. M. Urbassek, U. Conrad Gnaser *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.*

B **73**, 151 (1993)

- [60] H. Gnaser *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **100**, 347 (1995)
- [61] S. N. Schauer, R. T. Lareau, R. L. Hervig, P. Williams dans *Proceedings SIMS IX* éd. par A. Benninghoven, Y. Nihei, R. Shimizu, H. W. Werner, John Wiley & Sons, p. 64 (1994)
- [62] D. L. Weathers, S. J. Spicklemire, T. A. Tombrello, I. D. Hutcheon, H. Gnaser *Nucl. Instrum. Meth.* **73**, 135 (1993)
- [63] P. Sigmund, A. Oliva, G. Falcone *Nucl. Instrum. Meth.* **194**, 541 (1982)
- [64] P. Sigmund *Nucl. Instrum. Meth. B* **18**, 375 (1987)
- [65] L. Thomé, J. Jagielski, G. Rizza, F. Garrido, J. C. Pivin *Appl. Phys. A* **66**, 327 (1998)
- [66] G. Kupris, H. Rößler, G. Ecke, S. Hofmann *Fresenius J. Anal. Chem.* **353**, 307 (1995)
- [67] H. P. Bonzel, A. M. Bradshaw, G. Ertl (éds.) *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption* Elsevier, Amsterdam, p. 25-44 (1989)
- [68] R. W. Verhoef, M. Assher *Surf. Sci.* **391**, 11 (1997)
- [69] M. L. Yu dans *Sputtering by Particle Bombardment III* éd. par R. Behrisch, K. Wittmaack, Springer-Verlag, p. 98 (1991)
- [70] M. G. Dowsett, R. D. Barlow *Anal. Chim. Acta* **297**, 253 (1994)

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le but de ce travail a été de contribuer à la détermination de l'utilité analytique des ions MCs^+ et surtout MCs_2^+ en fonction de l'élément M. Les ions MCs^+ sont couramment utilisés depuis une décennie et ont déjà fait l'objet de nombreuses études. Cela n'est pas le cas pour MCs_2^+ , dont le potentiel analytique n'a été reconnu qu'en 1995. Les données expérimentales et théoriques sur les propriétés et la formation de ces ions sont encore très limitées. La question qui se pose en pratique est de prévoir dans quelles conditions lequel de ces ions constitue le choix le plus judicieux.

Nous avons commencé par mettre en relation de manière qualitative la stabilité des ions MCs_x^+ et leur structure électronique. Des considérations élémentaires de chimie ont révélé des indications précieuses sur le classement de stabilité des ions MCs_x^+ . Un simple diagramme de niveaux énergétiques donne un aperçu qualitatif du caractère liant des électrons de valence. Cependant, il importe de remarquer que l'intensité absolue mesurée de ces ions est déterminée tant par leur stabilité que par leur probabilité de formation.

Nous avons montré que la modélisation moléculaire permet de fournir des informations importantes sur les propriétés des ions MK_x^+ . Ces calculs se rapportent à des molécules isolées et présentent par conséquent un aspect particulièrement intéressant: contrairement à des compilations de facteurs de sensibilité relative, les données ainsi obtenues sont indépendantes des conditions expérimentales. Une étude plus approfondie des propriétés d'une série d'ions MK^+ et MK_2^+ serait intéressante en vue de l'établissement d'une base de données moléculaires.

Une comparaison entre les calculs *ab initio* et un modèle simple, ayant pour but la prévision de la stabilité des ions MCs^+ , a montré une qualité supérieure des résultats obtenus par calcul. La différence de qualité est

assez grande pour justifier les moyens relativement lourds requis pour effectuer ce genre de calculs. Ces derniers nous ont par ailleurs permis d'améliorer le modèle basé sur la polarisabilité de l'élément M.

Après avoir démontré l'importance des propriétés moléculaires pour l'utilité d'un ion en spectrométrie de masse, nous nous sommes tournés vers la formation de ces ions moléculaires secondaires sous l'effet du bombardement primaire. Cette étude a été menée par l'exploitation de rapports isotopiques moléculaires. Sur l'exemple des ions élémentaires, les origines d'un fractionnement isotopique au niveau du rendement d'ionisation ont été présentées. Il met clairement en évidence l'importance de l'interaction entre la particule émise et la surface. Par l'utilisation d'ions primaires différents, nous avons montré l'influence de la nature des ions primaires sur le fractionnement isotopique. Pour les ions élémentaires, il s'avère que plus le rendement ionique est élevé, plus le fractionnement est réduit.

La recombinaison a été confirmée comme mécanisme de formation prédominant des ions MCs^+ . L'étude détaillée des spectres énergétiques permet d'expliquer la présence d'un fractionnement à première vue inattendu. Des distributions énergétiques différentes ont été identifiées à l'origine de ce phénomène. Cependant, une contribution très minoritaire d'émission directe des ions MCs^+ n'est pas exclue.

Pour les ions MCs_2^+ , nous avons en effet montré que ce dernier mécanisme joue un rôle essentiel, toutes les autres possibilités envisagées se révélant incompatibles avec des observations expérimentales.

Sur ce point, l'interprétation des rapports isotopiques ne recoupe pas les observations faites lors du passage par certaines interfaces. Il faut cependant signaler que les mesures isotopiques ont été effectuées essentiellement sur le bore alors que les phénomènes mis en évidence aux interfaces ont été suivis par des métaux de transition. Ces deux groupes d'expériences ne sont donc comparables que dans certaines limites. Ils sont en effet tous les deux spécifiques au système étudié.

En ce qui concerne les mécanismes de formation, les arguments en faveur du modèle de la recombinaison deviennent indiscutables pour les ions MCs^+ . Pour les ions MCs_2^+ , la situation est beaucoup plus ambiguë. Selon les expériences, l'élément M serait pulvérisé sous forme élémentaire ou moléculaire. A ce sujet, des expériences par post-ionisation apporteraient sûrement des données précieuses.

Un résultat indépendant, mais important, de la dernière série d'expériences concerne les procédures de normalisation habituelles.

Nous avons montré que lors du passage par une interface séparant des matériaux à rendements de pulvérisation très différents, les normalisations habituelles sont à prendre avec beaucoup de précautions quand il s'agit de déterminer l'allure d'un profil de concentration.

Les rapports isotopiques moléculaires constituent une toute nouvelle approche de l'étude du phénomène de pulvérisation. Elle doit être étendue à d'autres matériaux pour avoir une base de données plus large. D'autres types de molécules, tels que MO^+ , devraient conduire à des observations analogues. La spécificité des rapports isotopiques déterminés par des ions moléculaires laisse espérer une large gamme d'informations sur les processus d'émission et d'ionisation. Elle pourrait aussi se révéler très intéressante à des fins analytiques.