



HAL
open science

Étude de la pulvérisation et de l'émission de la matière sous bombardement Cs+

Christophe Verdeil

► **To cite this version:**

Christophe Verdeil. Étude de la pulvérisation et de l'émission de la matière sous bombardement Cs+. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008. Français. NNT : 2008INPL054N . tel-01753023

HAL Id: tel-01753023

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01753023>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



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 à
L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Ecole doctorale **Energie Mécanique MA**tériaux
pour obtenir le grade de
Docteur de l'INPL
Spécialité: Science et Ingénierie des Matériaux
Par
Christophe VERDEIL

Étude de la pulvérisation et de l'émission de la matière sous bombardement Cs^+

Thèse dirigée par:
Prof. Hubert SCHERRER
Prof. Henri-Noël MIGEON

Soutenue publiquement le 30 octobre 2008

Membres du jury:

Rapporteurs:

Prof. Patrick BERTRAND
Prof. Laurent HOUSSIAU

Président du jury :

Prof. Susanne SIEBENTRITT

Autres membres du jury:

Prof. Hubert SCHERRER
Prof. Henri-Noël MIGEON
Dr. Tom WIRTZ

Invités:

Prof. Stanislas SCHERRER
Prof. Pierre SECK

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au département “Sciences et Analyse des Matériaux” du Centre de Recherche Public Gabriel Lippmann dirigé par le Professeur Henri-Noël Migeon, à qui j’exprime toute ma reconnaissance pour m’avoir proposé ce sujet de recherche et donné l’opportunité d’acquérir de nombreuses compétences scientifiques en permettant l’accès aux instruments du laboratoire.

Je remercie également Hubert Scherrer, Professeur à l’École des Mines de Nancy, pour avoir dirigé et encadré ma thèse ainsi que pour son professionnalisme durant ces trois années.

Je voudrais remercier Messieurs Patrick Bertrand, Professeur à l’Université Catholique de Louvain-La-Neuve et Laurent Houssiau, Professeur à l’Université de Namur, pour avoir accepté d’être rapporteur et avoir examiné avec beaucoup de soin mon manuscrit.

Toute ma gratitude également à Madame Suzanne Siebentritt, Professeur à l’Université du Luxembourg, pour avoir accepté de présider le jury de thèse.

Merci à Messieurs Stanislas Scherrer et Pierre Seck d’avoir accepté d’être membre de mon jury.

Toute ma sincère gratitude à Tom Wirtz, le responsable de l’équipe d’Instrumentation Scientifique qui m’aura été indispensable à cette thèse par ses conseils, son soutien et son professionnalisme. Je lui souhaite beaucoup de bonheur pour la suite aussi bien professionnellement et personnellement.

J’exprime toute mon amitié à ceux qui ont partagé mon bureau :

- beaucoup de bonheur à Audrey pour avoir animé avec joie le bureau au cours de cette dernière année,
- muchas gracias et bonne continuation à Catina,
- un grand merci à ”Monsieur Rachid”, grand ingénieur du SAM, sans qui mes expériences auraient été moins réussies ainsi que ma thèse et mes présentations moins bien illustrées,
- merci à Patrick pour ses précieux conseils durant ces trois ans et pour m’avoir supporté pendant trois ans.

Je remercie également les ingénieurs, plus particulièrement Esther et Samya, pour leur présence au cours de mes journées “prolongées”.

Mes remerciements vont également à Nathalie, Jean-Nicolas, Jérôme, Thierry, Gilles et Yves pour leurs présences, leurs conseils et leurs soutiens pendant toute la thèse.

Un grand ***** (mets-y ce que tu veux) à Arnaud qui a été malheureusement indispensable plus d'une fois et qui a su malgré tout être là quand il le fallait.

Toute ma gratitude à l'équipe de Traitement de Surface :

– merci à David pour ses discussions utiles (ou pas) et bonne continuation pour la suite.

– merci à Virginie, Marilyne, Mayerling, Nicolas et Patrick.

Je remercie également et je souhaite bon courage à tous les thésards qui me suivront plus ou moins rapidement : Cédric, Rémy, Hubert, Laurent, Juliano, Fang, Fouad, Lex, Noria et Beatrix.

Merci également à ceux du labo qui ont été là au cours de la thèse et qui n'ont pu être présent à la fin : Sylvie, Fred, Jérôme, Jean-Luc, Raphaël, Mohamed, Paul et Patrick.

Merci au personnel administratif, et plus particulièrement Michèle Bartucci, pour leur aide.

Merci également au Ministère de la Culture, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche du Luxembourg pour leur soutien financier.

Je remercie mes parents ainsi que mon frère, pour leurs soutiens au cours de ces longues études. Enfin et surtout je remercie celle qui a été présente tous les jours et à qui je dédicace cette thèse : Karine.

Merci à tous.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	1
I Contexte : Les techniques SIMS et Storing Matter	3
I.1 Description générale de la technique SIMS	4
1.1 Présentation de la technique	4
1.2 Principe	5
1.3 La quantification	5
1.4 La sensibilité	7
I.2 Le projet Storing Matter	7
2.1 Le principe de la technique	7
2.2 La phase de pulvérisation-collection de la matière	8
I.3 L'importance de la connaissance du processus de la pulvérisation et de l'émission de la matière	10
II Les mécanismes de l'émission de la matière	13
II.1 L'interaction ion-matière	13
1.1 Les collisions élastiques	14
1.2 Pouvoir d'arrêt d'un ion dans la matière	16
1.3 Le pouvoir d'arrêt nucléaire	17
1.4 Les collisions inélastiques	18
II.2 Les processus de la pulvérisation	20
2.1 Description du phénomène	20
2.2 Les régimes de collisions	21
2.3 Le rendement de pulvérisation Y	24
2.4 Les effets du bombardement sur la cible	32
II.3 Les paramètres de l'émission de la matière	38
3.1 La matière émise	38
3.2 La profondeur d'origine des atomes émis	38
3.3 La distribution angulaire dans la littérature	42
II.4 Conclusions	49
III Le dispositif expérimental de l'étude de la distribution angulaire	51
III.1 Les techniques d'étude de la distribution angulaire	52
III.2 L'instrument CMS	53
III.3 Le collecteur	55

TABLE DES MATIÈRES

3.1	Le porte collecteur cylindrique	55
3.2	Le collecteur	56
III.4	Les cibles	57
III.5	La pulvérisation	59
5.1	Le positionnement du dispositif et du cratère	60
5.2	Gestion de la quantité de matière pulvérisée	60
III.6	Détermination de la distribution angulaire par analyse SIMS	61
6.1	Détermination de l'épaisseur relative par un profil en profondeur	61
6.2	Déduction de la distribution angulaire	64
6.3	Mesure de l'évolution stœchiométrique	65
6.4	Les incertitudes sur la mesure	65
IV	Étude expérimentale et numérique de l'émission de la matière pulvérisée	67
IV.1	Simulation de la pulvérisation	68
1.1	Les outils développés dans la littérature	68
1.2	Description de SRIM	69
1.3	La pulvérisation	70
IV.2	Simulation de la distribution angulaire du Si et du Ge	73
2.1	Définition des angles d'émission	74
2.2	Résultats de la modélisation du Si	75
2.3	Résultats de la modélisation du Ge	77
2.4	Discussion	78
IV.3	Étude expérimentale de la distribution angulaire du Si et du Ge	79
3.1	La distribution angulaire du Si sous bombardement Cs ⁺	81
3.2	La distribution angulaire du Ge sous bombardement Cs ⁺	85
3.3	Conclusions	87
IV.4	Simulation de la distribution angulaire de l'InP et du GaAs	89
4.1	Résultats de la modélisation de l'InP	90
4.2	Résultats de la modélisation du GaAs	92
4.3	Discussion	93
IV.5	Étude numérique de la stœchiométrie de la surface de la cible	94
5.1	Description de TRIDYN	95
5.2	Le rendement de pulvérisation dans le régime d'équilibre	95
5.3	L'évolution des concentrations sous la surface de la cible	96
5.4	Discussion	100
IV.6	Étude expérimentale de la distribution angulaire de l'InP et du GaAs	101
6.1	La distribution angulaire de l'InP sous bombardement Cs ⁺	101
6.2	La distribution angulaire du GaAs sous bombardement Cs ⁺	105
IV.7	Discussion globale des résultats	110
IV.8	Conclusions	112
V	Application des travaux de la thèse à la technique Storing Matter	115
V.1	Le collecteur plan	116
V.2	L'évolution de l'angle solide pour un collecteur plan	117
V.3	Le collage	120

3.1	La dépendance du collage en fonction de l'angle d'incidence	120
3.2	Comparaison entre les dépôts sur le collecteur cylindrique et le collecteur plan	122
3.3	Discussions	123
V.4	L'estimation de la position optimale de collection en fonction de la distribution angulaire	123
V.5	Le prototype Storing Matter	124
5.1	Description générale de l'instrument	124
5.2	La chambre de pulvérisation	125
5.3	Le système de transfert sous vide	129
5.4	Les premiers résultats	130
Conclusions et perspectives		133
Bibliographie		137
Table des figures		143
Liste des tableaux		149
Résumé		151

INTRODUCTION

Aux cours des dernières années, la recherche s'est orientée de plus en plus vers la conception et l'analyse d'objets à l'échelle nanométrique tels que les dépôts de couches minces, l'implantation ionique ou encore la gravure dans les semi-conducteurs et l'étude de la science de la vie à l'échelle sub-cellulaire. La technique de Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) a su s'adapter à la plupart de ces défis en optimisant la résolution latérale, en profondeur et en masse tout en conservant une excellente sensibilité.

Néanmoins, la technique a conservé son principal défaut : une quantification difficile. Le phénomène à l'origine de ce problème est l'effet de matrice. Il est une conséquence des variations de la probabilité d'ionisation en fonction de l'environnement chimique de l'élément à analyser. Le signal d'un élément peut ainsi être modifié de plusieurs ordres de grandeur en fonction de la composition de l'échantillon.

Le projet Storing Matter a été développé afin d'améliorer la technique SIMS en contrôlant l'effet de matrice. Pour cela, la matière à analyser est extraite de son environnement initial par le bombardement d'un faisceau d'ions. La matière émise est récoltée sur la surface d'un collecteur. Si la quantité de matière déposée est inférieure à une monocouche, alors la surface devient la matrice. Une matrice connue et optimisée permettra de conserver une excellente sensibilité, voire de l'augmenter, et de quantifier les concentrations des éléments dans l'échantillon à analyser.

Un des paramètres importants de cette technique est la maîtrise de la collection. En effet, le bon fonctionnement de la technique implique de connaître la proportion de matière qui sera collectée. Il convient également de s'assurer que celle-ci est représentative de l'échantillon à analyser. C'est dans cet objectif que le travail de la thèse s'est développé afin d'optimiser cette collection en fonction de l'échantillon et des conditions de bombardement ionique. Nous nous intéresserons donc aux paramètres qui contrôlent la pulvérisation et plus particulièrement à la distribution angulaire de la matière.

Dans un premier temps, nous présenterons brièvement la technique SIMS pour ensuite introduire le projet Storing Matter. Ainsi, nous serons amenés à définir les paramètres sur lesquels devront reposer notre étude.

Dans le second chapitre, nous exposerons les mécanismes qui contrôlent la pulvérisation et l'émission de la matière. Ensuite, un état de l'art des études de l'émission de la matière sous bombardement ionique sera fait. Un accent particulier sera mis sur l'étude de la distribution angulaire de la matière émise, car, comme nous le verrons, celle-ci sera un paramètre particulièrement important.

Le chapitre suivant sera dédié à la présentation des dispositifs expérimentaux. Nous y décrivons l'instrument CMS qui sera le principal outil de travail de la thèse. Puis nous introduirons la technique de collection de la matière qui sera utilisée pour déterminer la distribution angulaire des particules émises. Ensuite, nous présenterons le protocole de pulvérisation et d'analyse développé pendant le travail de la thèse.

Le chapitre IV contiendra une grande partie des résultats de l'étude de la pulvérisation et de la distribution angulaire, obtenus aux moyens des outils numériques mais surtout résultant d'études expérimentales. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à quatre semi-conducteurs sous différentes conditions de bombardement primaire (énergie d'impact et angle d'incidence) d'un faisceau de Cs^+ . La première partie de ce chapitre présente l'étude numérique du rendement de pulvérisation des cibles. La suite montrera les résultats numériques et expérimentaux de l'étude de la distribution angulaire de la matière émise sous bombardement ionique. Nous nous sommes d'abord intéressés aux matériaux composés d'un seul élément chimique que sont le Si et le Ge. Puis, nous avons étudié le cas de deux matériaux binaires : l'InP et le GaAs. Pour ces matériaux, il est nécessaire de prendre en compte un aspect supplémentaire qui est la variation des concentrations à la surface de la cible et sa conséquence sur la stœchiométrie en fonction de l'angle d'émission.

Dans le dernier chapitre, nous appliquerons les résultats de notre étude dans le cas concret de la technique Storing Matter. Pour cela, la première partie montre comment l'évolution de l'angle solide va influencer la collection. Puis nous montrerons l'étude qui a été effectuée sur le collage de la matière sur le collecteur en fonction de l'angle d'arrivée avec entre autres les résultats obtenus à l'aide d'un collecteur plan. Ensuite, nous décrirons comment les résultats obtenus au cours de la thèse s'appliqueront à la technique Storing Matter. Enfin, nous conclurons par la présentation du prototype Storing Matter qui a été mis en fonctionnement durant la période de la thèse et montrerons les instruments qui le composent et qui permettront l'optimisation de la collection de la matière.

CONTEXTE : LES TECHNIQUES SIMS ET STORING MATTER

Sommaire

I.1	Description générale de la technique SIMS	4
I.2	Le projet Storing Matter	7
I.3	L'importance de la connaissance du processus de la pulvérisation et de l'émission de la matière	10

Le sujet de la thèse a été mis en place dans le but d'optimiser la technique Storing Matter. Bien que la technique ne repose pas directement sur l'analyse des ions secondaires émis hors de la cible, elle est une évolution de la technique SIMS (Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires). Lors d'une analyse par SIMS, la surface à analyser est bombardée par des ions primaires et les ions secondaires émis sont extraits et analysés. Dans le cas du projet Storing Matter, la matière (majoritairement neutre) émise est collectée et l'analyse se déroule ultérieurement dans un autre instrument d'analyse qui peut, entre autre, être un SIMS. La technique Storing Matter apparaît alors comme une méthode de préparation de l'objet à analyser.

Dans un premier temps, nous présenterons la technique SIMS en rappelant brièvement ses différentes utilisations en fonction de ses modes d'analyses. Puis nous conclurons la première partie de ce chapitre en discutant des problèmes rencontrés en SIMS pour la quantification des éléments au sein des matériaux analysés et des techniques utilisées pour améliorer la sensibilité.

La seconde partie présentera le projet Storing Matter. Nous y décrirons les objectifs et le principe de cette technique.

Dans la troisième partie, nous montrerons l'importance de connaître les mécanismes de pulvérisation et surtout d'émission pour la mise en pratique de la technique sur des échantillons à analyser. Ceci nous permettra de définir les objectifs du travail de la thèse.

I.1 Description générale de la technique SIMS

1.1 Présentation de la technique

La technique d'analyse par Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) repose sur l'émission de la matière lorsqu'un matériau est bombardé par un faisceau d'ions dits primaires. Une partie de cette matière est ionisée à la sortie de la cible, ces particules sont appelées des ions secondaires. Ce sont ces derniers qui sont sélectionnés en masse et analysés pour accéder à la composition de l'échantillon-cible. Tous les types d'échantillon peuvent être analysés excepté ceux qui ne sont pas compatibles avec l'ultravide.

L'analyse des ions secondaires par spectrométrie de masse informe sur la nature chimique élémentaire et moléculaire de l'extrême surface, c'est à dire les premières monocouches atomiques ou moléculaires de la surface.

Il existe deux familles de SIMS : le SIMS statique et le SIMS dynamique. Ces derniers se distinguent par la dose d'ions primaires (nombre d'ions incidents par unité de surface).

En SIMS statique, la dose d'ions primaires est inférieure à 10^{13} ions/cm², alors que la surface d'un matériau contient environ 10^{15} atomes/cm². Les impacts sont donc espacés et la surface peu perturbée, nous obtenons par conséquent une information sur l'extrême surface. En analyse statique, chaque impact d'ions primaires peut être considéré comme un événement indépendant et isolé. L'énergie transmise à la surface est suffisamment faible pour désorber des molécules avec une faible fragmentation. Chaque molécule aura une empreinte de fragmentation particulière, l'information organique peut être retrouvée.

Le SIMS dynamique utilise des doses d'ions primaires entre 10^{16} et 10^{19} ions/cm². Dans ces conditions, le bombardement entraîne une érosion progressive de la surface, ce qui a l'avantage de permettre d'analyser un échantillon en profondeur. En contrepartie, la fragmentation est très importante voire totale et nous ne pourrions donc pas conserver les informations moléculaires. Seules les évolutions de la distribution des éléments chimiques seront généralement analysées.

Les performances de l'analyse par SIMS sont les suivantes :

- toutes les espèces sont détectables de l'hydrogène (H) à l'uranium (U),
- une très grande sensibilité jusqu'au ppb ("part per billion" ou partie par milliard) pour certains éléments,
- la détermination de profils de concentration à partir de la surface sur des profondeurs très réduites (résolution allant jusqu'au nanomètre),
- une résolution en masse très élevée qui permet, entre autres, l'analyse des isotopes (inaccessible pour toutes les techniques d'analyses par émission électronique ou lumineuse),
- l'imagerie avec une bonne résolution latérale des éléments (jusqu'à 50 nm),
- la possibilité en régime statique d'accéder à la composition moléculaire des premières couches de la surface.

1.2 Principe

La technique se base sur une irradiation par des ions lourds de basse et moyenne énergie (quelques centaines d'eV à 30 keV). Un schéma du principe de fonctionnement est présenté dans la figure I.1. L'impact du faisceau incident avec la cible conduit à l'implantation des particules primaires et à la pulvérisation des atomes neutres (environ 99% de la matière émise) ou chargées (ions secondaires). Un potentiel d'extraction est appliqué entre la cible et la colonne secondaire. Par conséquent, les ions secondaires sont accélérés puis sélectionnés en masse (par mesure du temps de vol, par un quadropôle ou par un secteur magnétique). Enfin, des détecteurs mesurent le courant d'ions pour chaque masse.

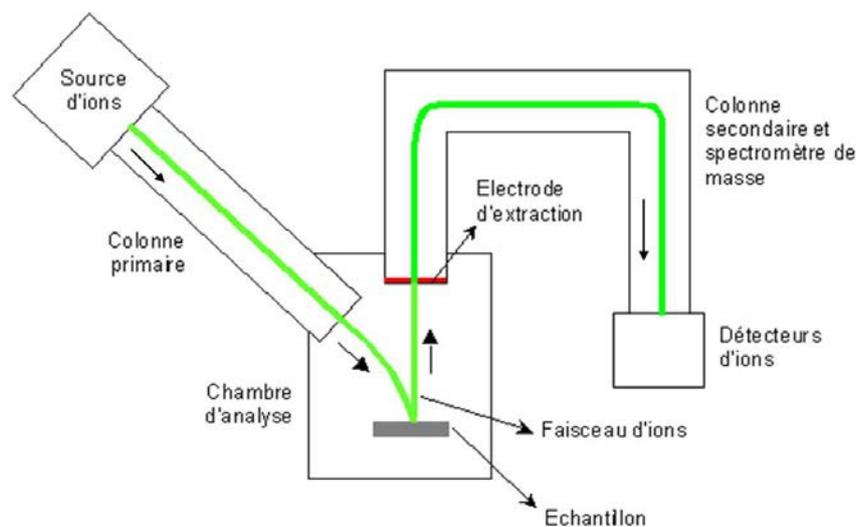


FIG. I.1 - Schéma de principe d'un instrument SIMS [1]

La sensibilité d'un élément, soit la quantité de particules détectées par atome pulvérisé, varie fortement d'un élément à l'autre en fonction de sa probabilité d'ionisation. Cette probabilité dépend de l'élément et de son environnement chimique. En règle générale, quelques centaines d'atomes sont suffisants pour permettre la détection d'un élément.

1.3 La quantification

En SIMS, pour connaître la concentration initiale d'un élément, il faut savoir sa probabilité d'ionisation. Or, cette probabilité est très sensible aux liaisons chimiques de l'atome avec ceux qui l'entourent. On parle d'effet de matrice. Comme nous pouvons l'observer pour le Si sur la figure I.2, le rendement d'ionisation peut varier de plusieurs ordres de grandeur en fonction de la cible.

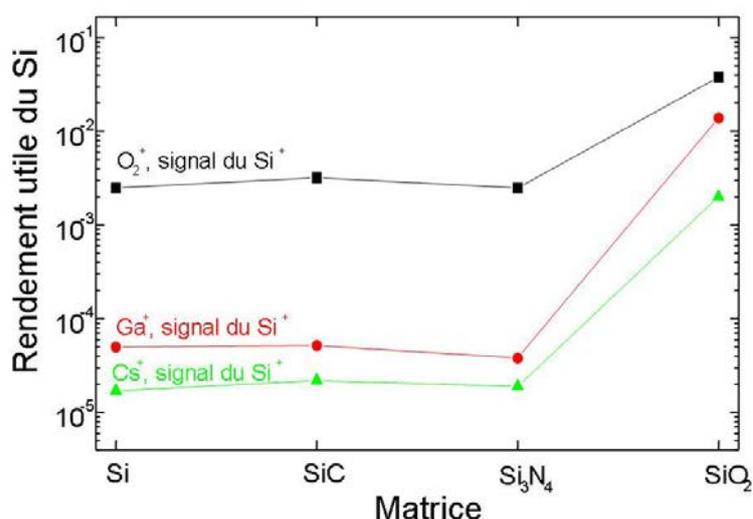


FIG. I.2 - Rendement utile (le nombre de particules détectées par atome émis hors de la cible) du Si en fonction de la cible et de l'ion primaire [2]. Nous constatons que le rendement utile du Si⁺ dans le SiO₂ est très largement supérieur. Celui-ci varie proportionnellement à la probabilité d'ionisation. L'augmentation de signal est une conséquence de l'effet de matrice.

Les solutions actuelles

Les variations du rendement d'ionisation ont pour conséquence que la quantification par SIMS est très délicate.

Des informations qualitatives peuvent être obtenues par comparaison des spectres ou en effectuant des rapports d'intensité. Une quantification est alors possible en utilisant des standards d'étalonnage et des calculs des facteurs de sensibilité [3]. Les échantillons seront le plus souvent des matériaux ayant une concentration minoritaire d'un élément dans une matrice homogène tels que les dopants dans les semi-conducteurs.

Une autre technique consiste à ioniser la matière (très majoritairement neutre) par des électrons ou un laser lorsque celle-ci est émise hors de la cible : Spectrométrie de Masse des Neutres Secondaires, SNMS [4]. La probabilité d'ionisation ne dépend que de l'élément, donc le signal est directement proportionnel au nombre d'atomes émis. En contrepartie, il apparaît une très forte diminution de la sensibilité par rapport à l'analyse SIMS due, entre autres, à la faible probabilité d'ionisation des atome par les électrons ou les photons dans la configuration de l'instrument.

Une autre technique utilisée en SIMS consiste à analyser les agrégats MCs_x⁺, où M désigne l'élément à analyser et x le nombre d'atomes de Cs dans l'agrégat, lors d'une analyse par des ions Cs⁺ [2]. Il apparaît que ces agrégats sont peu sensibles à l'effet de matrice. Ceci est expliqué le plus souvent par la formation de l'agrégat hors de la cible avec un ion secondaire de Cs⁺ et un atome neutre M.

Le signal d'ions secondaires MCs^+ mesuré par SIMS est tel que :

$$I(MCs^+) \propto Y_{Cs} \cdot C_{Cs} \cdot Y_M \cdot C_M \cdot \beta_{Cs}^+ \cdot \gamma_{M^0-Cs^+} \quad (I.1)$$

Avec Y et C les rendements de pulvérisation et les concentrations de M ou du Cs, β_{Cs}^+ le rendement d'ionisation de l'atome de Cs émis enfin le facteur $\gamma_{M^0-Cs^+}$ correspond à la probabilité de recombinaison entre un atome M_0 et un ion secondaire Cs^+ [5].

A partir de la formule I.1 et de l'intensité mesurée, la concentration d'atomes M dans la cible peut être déterminée dans de nombreux cas.

Une amélioration de cette technique a également été développée au CRP-Gabriel Lippmann avec l'utilisation d'une source de Cs^0 qui permet de contrôler la concentration de Cs à la surface [6, 7, 8, 9].

1.4 La sensibilité

Un des avantages du SIMS est sa grande sensibilité. Néanmoins, elle dépend également de l'effet de matrice. Si l'analyse nécessite une grande sensibilité, il peut être intéressant de modifier la matrice pour augmenter le rendement d'ionisation.

La technique la plus courante pour cela est l'utilisation d'ions primaires adaptés. La cible est bombardée avec des ions primaires électropositifs (tels que le Cs^+) pour augmenter la proportion d'ions négatifs. A l'inverse, l'implantation d'ions électronégatifs (tels que l' O^- ou O_2^+) augmente la proportion d'ions positifs. Il est également possible d'utiliser un flux de gaz (Cs ou O_2) soufflé sur la surface de l'échantillon pendant l'analyse.

I.2 Le projet Storing Matter

Le projet Storing Matter est issu d'une idée du Pr. G. Slodzian [10]. Il a été développé dans le cadre d'un projet européen en collaboration entre le Luxembourg (CRP-Gabriel Lippmann), la Belgique (Université de Namur) et la France (MECA2000). Son objectif est d'optimiser les techniques actuelles, en particulier de Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS), en permettant la quantification tout en conservant la bonne sensibilité de la technique pour tous les échantillons.

2.1 Le principe de la technique

La technique Storing Matter consiste à découpler la phase de pulvérisation de la phase d'analyse. Dans un premier temps, la cible est pulvérisée par un faisceau d'ions dans une chambre sous ultravide. La matière émise est déposée en sous-monocouche atomique sur un collecteur (Cf. la

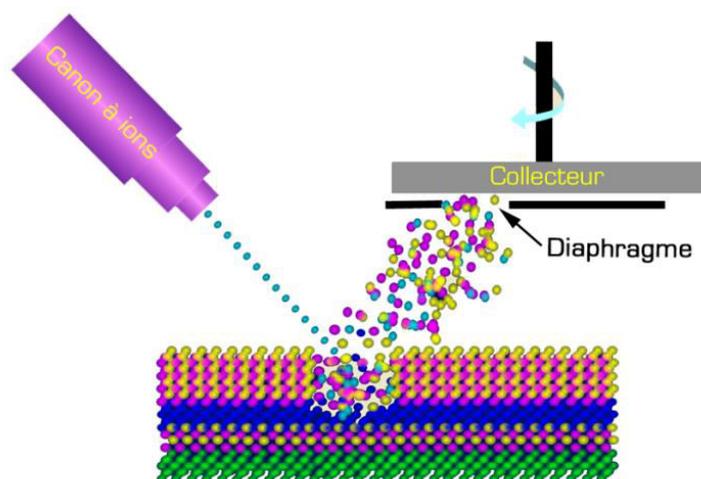


FIG. I.3 - Schéma du principe de la technique "Storing Matter"

figure I.3). L'utilisation d'un diaphragme et la rotation du collecteur permettent de transformer l'information en profondeur dans la cible en information latérale sur le collecteur. L'analyse subséquente se fait par un autre instrument dans lequel nous aurons inséré le collecteur à l'aide d'un système de transfert sous ultravide (interconnexion des chambres de préparation et de la chambre de dépôt sous ultravide, valise de transfert UHV, etc. . .).

La technique permet de contrôler l'effet de matrice puisque, si la matière est déposée en sous-monocouche, alors la matrice pour chaque particule est la surface du collecteur. Si nous choisissons correctement cette surface en fonction de l'analyse subséquente, nous pouvons optimiser d'un côté le rendement utile (le nombre d'ions secondaires détectés par le nombre d'atomes émis hors de la cible) et de l'autre quantifier puisque ainsi la matrice est connue et fixée.

Le rendement utile de la technique Storing Matter UY_{StoMat} peut alors être défini comme le produit entre un facteur de collection γ ($0 < \gamma < 1$) et le rendement utile UY lors de l'analyse SIMS subséquente (cf. figure I.4). Nous décrirons dans la partie suivante en détail le facteur γ , puisqu'il est à la base du sujet de la thèse. Le rendement utile de l'analyse UY peut varier de plusieurs ordres de grandeur en fonction de la matrice. Puisque la matrice est la surface du collecteur, un choix judicieux de celle-ci peut permettre un gain important de sensibilité .

2.2 La phase de pulvérisation-collection de la matière

L'objectif de cette partie est de présenter le déroulement de la phase de pulvérisation tel qu'il est fait en pratique dans le prototype Storing Matter.

La surface du collecteur, un wafer de diamètre 1 pouce, est préalablement préparée et optimisée grâce à diverses techniques de nettoyage (décapage Ar), de dépôt (MBE, "Technique

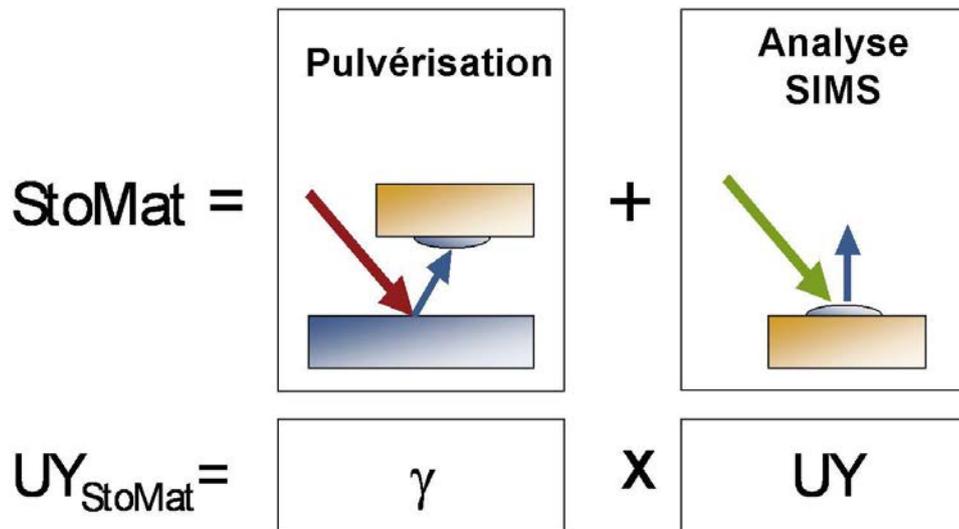


FIG. I.4 - Le rendement utile de la technique Storing Matter UY_{StoMat} dépend de la collection de la matière γ et du rendement utile de l'analyse UY.

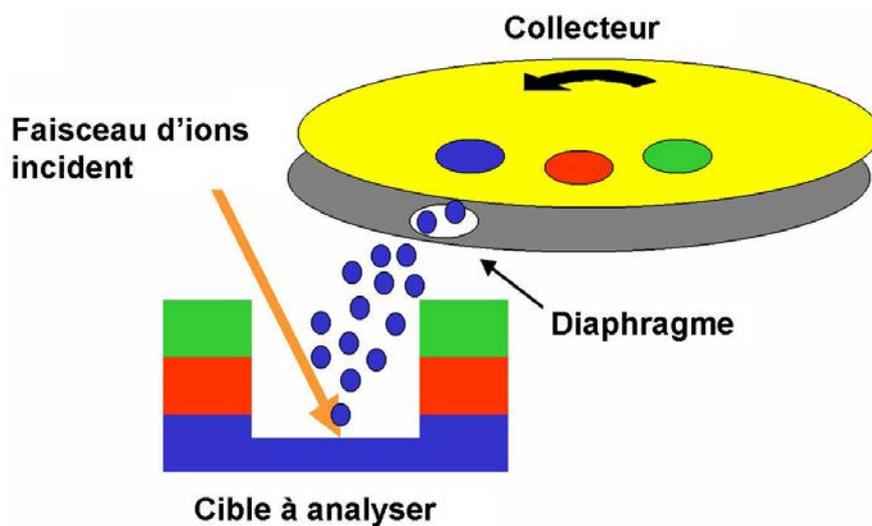


FIG. I.5 - Schéma de la phase de pulvérisation-collection de la cible sur le collecteur. La rotation du collecteur permet de transformer l'information en profondeur en information angulaire.

d'épitaxie par jet moléculaire", PVD ,"dépôt de couche mince pulvérisation par plasma") ou d'oxydation contrôlée (RTP). Le collecteur est ensuite disposé dans l'enceinte de pulvérisation-collection avec une haute précision grâce à une platine motorisée (x, y, z, rotation) parallèlement à la cible à une distance d , de 1 à quelques millimètres, qui peut être adaptée en fonction de la quantité de matière que nous désirons collecter. Un diaphragme placé à une centaine de μm de la surface du collecteur permet de limiter la zone exposée au flux de matière pulvérisée. Son diamètre est actuellement de $500 \mu\text{m}$ sur le prototype mais pourra être adapté si nécessaire.

Comme nous pouvons le voir sur la figure I.5, la surface de l'échantillon à analyser est pulvérisée par un faisceau d'ions. Dans ce but, la chambre de pulvérisation dispose d'un canon à ions de basse énergie (FLIG, Floating Low-Energy Ion Gun) conçu au laboratoire. Ce dernier peut fournir des ions (Xe^+ , Ar^+ ou O_2^+) pour une gamme d'énergie allant de 200 eV à 10 keV. Les ions sont produits par une source duoplasmaton, puis ils sont filtrés en masse par un Filtre de Wien. Le courant sur l'échantillon peut aller jusqu'à 50 nA en conservant un diamètre de faisceau de l'ordre de 20 μm . Le faisceau est focalisé à l'aide d'une image électronique produite par un détecteur d'électrons secondaires synchronisé au système de balayage du faisceau d'ions.

Les conditions de bombardement (énergie d'impact, angle d'incidence ou encore la dose d'ions incidents) sont déterminées en fonction de la résolution en profondeur nécessaire.

La rotation continue ou séquentielle du collecteur durant la phase de dépôt permet de déposer la matière à analyser sur une surface gardée vierge par le diaphragme. De plus, il permet de transformer l'information en profondeur dans l'échantillon en information angulaire sur la surface du collecteur.

I.3 L'importance de la connaissance du processus de la pulvérisation et de l'émission de la matière

Le facteur de collection de la matière pulvérisée γ dépend de plusieurs paramètres.

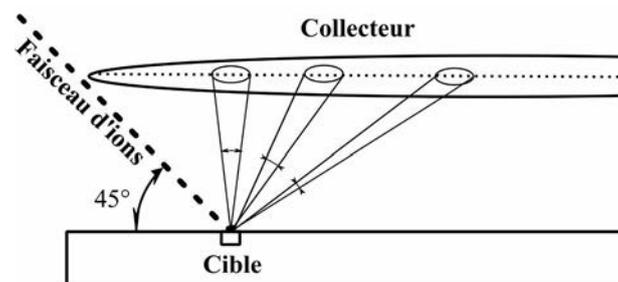


FIG. I.6 - Variation de l'angle solide en fonction de la position du diaphragme.

Le diaphragme disposé à proximité de la surface du collecteur définit un angle solide Ω . Cet angle solide décroît lorsque le diaphragme s'écarte de la normale du cratère de pulvérisation de l'échantillon (cf. figure I.6). La matière déposée correspond aux atomes émis dans cet angle solide. Dans le cas où la distribution angulaire possède une direction d'émission préférentielle θ_{Max} autre que la normale à la surface de l'échantillon, il existe une position optimum qui dépendra de cette direction et de la forme de la distribution angulaire autour de celle-ci.

Nous verrons par la suite que la distribution angulaire de la matière pulvérisée dépend des paramètres de bombardement. Une étude de ces distributions est donc nécessaire à l'optimisation

du facteur de collection γ . Ce facteur peut également varier en fonction du collage des particules sur le collecteur.

Le travail de la thèse vise donc l'optimisation de ce facteur de collection en fonction du placement du collecteur et de son diaphragme.

L'objectif de la thèse dans ce cadre est de comprendre le comportement d'émission de la matière et comment cela influence le dépôt dans l'instrument Storing Matter. Car c'est seulement en maîtrisant parfaitement la collection que l'information contenue dans l'échantillon à analyser pourra être stockée rigoureusement sur le collecteur et que l'analyse subséquente de celui-ci pourra mener à une caractérisation complète de cet échantillon.

LES MÉCANISMES DE L'ÉMISSION DE LA MATIÈRE

Sommaire

II.1 L'interaction ion-matière	13
II.2 Les processus de la pulvérisation	20
II.3 Les paramètres de l'émission de la matière	38
II.4 Conclusions	49

Ce second chapitre a pour objectif de rassembler et d'expliciter les mécanismes clés qui nous seront nécessaires à la compréhension des phénomènes que nous allons rencontrer au cours de la thèse.

La première partie reprendra les mécanismes de base de l'interaction de l'ion avec la matière. Elle permettra de décrire la notion de transfert d'énergie de l'ion aux atomes de la cible, puis de la redistribution de cette énergie à une partie du volume de la cible.

La suite de ce chapitre s'attachera à répertorier, au travers d'une étude bibliographique, la description des mécanismes d'ensemble de la pulvérisation puis l'émission de la matière hors de ce solide.

Dans la description des processus de pulvérisation, nous présenterons les mécanismes d'ensemble de la mise en mouvement de la matière. Nous y décrirons l'influence de l'énergie d'impact sur la pulvérisation du solide, puis l'effet de la variation de l'angle d'incidence.

La partie discutant de l'émission de la matière décrira plus particulièrement la nature et le comportement de la matière émise. Nous présenterons donc en particulier les paramètres qui influencent la manière dont la matière est émise : sa nature, son énergie d'émission et surtout sa distribution angulaire qui sera le paramètre principal étudié au cours de nos travaux de thèse.

II.1 L'interaction ion-matière

Les interactions entre un ion et le solide bombardé puis entre les atomes au sein du solide se composent de mécanismes relativement simples. Néanmoins, leurs additions et le plus souvent

un grand nombre d'évènements successifs forment un système complexe. Avant de discuter de ces mécanismes d'ensemble, il convient de décrire les interactions à l'échelle atomique.

Nous rappellerons dans cette partie les mécanismes de base qui induisent la mise en mouvement de la matière au sein d'un matériau. Nous concluons cette partie par la définition du pouvoir d'arrêt dans l'interaction ion-solide qui sera un des paramètres clés sur la compréhension des mécanismes de la pulvérisation.

1.1 Les collisions élastiques

La collision élastique est le principal mécanisme de transfert de mouvement au sein de la matière. Une collision dite parfaitement élastique correspond au choc entre deux corps où l'énergie cinétique reste conservée. Ce type de collision n'apparaît en pratique que dans de très rares cas puisqu'elle prend en considération un atome inerte dont la population électronique ne serait pas perturbée. Néanmoins, sa description représente un bon point de départ pour le développement des processus de la pulvérisation par un ion incident de basse énergie (de l'ordre du keV) dans la mesure où nous verrons par la suite que les interactions inélastiques ne sont pas majoritaires dans les processus de transfert d'énergie.

Dans le cas des collisions élastiques, nous avons une conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement.

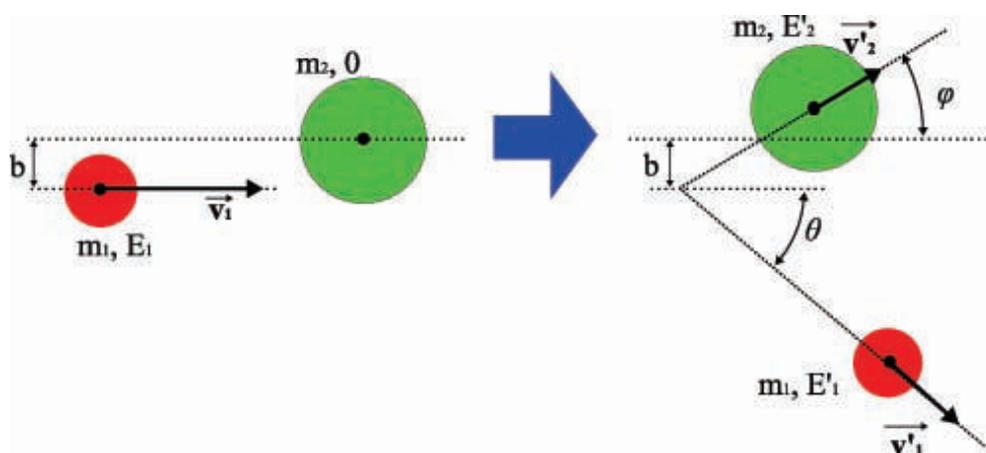


FIG. II.1 - Schéma d'une collision élastique entre deux particules. La cible de masse m_2 est initialement au repos soit $E_2=0$

Comme nous pouvons l'observer sur le schéma II.1, les directions (θ et ϕ) et les énergies (E'_1 et E'_2) des particules après la collision dépendent de leurs masses, de l'énergie cinétique E_1 de la particule incidente et du paramètre d'impact b . Nous pouvons déduire, à partir des équations de conservation, le facteur cinématique K . Celui-ci représente la quantité d'énergie conservée E'_1 par la particule incidente après le choc par rapport à son énergie initiale E_1 . Il dépend de la masse des deux particules mises en jeu et du paramètre d'impact b qui influe directement sur les angles de diffusion du projectile θ et de l'atome cible ϕ .

$$K = \frac{E'_1}{E_1} = \left[\frac{m_1 \cos \theta \pm m_2 \sqrt{1 - \frac{m_1^2}{m_2^2} \sin^2 \theta}}{m_1 + m_2} \right]^2 \quad (\text{II.1})$$

Le principe de conservation de l'énergie permet de déterminer l'énergie transmise à l'atome cible. Nous avons ainsi une distribution de l'énergie transférée en fonction de l'angle de diffusion du projectile pour des masses connues. Par conservation de l'énergie cinétique, nous obtenons un transfert d'énergie T à la cible tel que :

$$T = E'_2 - E_2 = E_1 - E'_1, \frac{4m_1 m_2 \cos^2 \varphi}{(m_1 + m_2)^2} E_1 \text{ avec } \tan(\varphi) = \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1 - m_2} \right) \tan(\theta) \quad (\text{II.2})$$

Pour un paramètre d'impact $b = 0$, correspondant à une collision frontale, nous avons $\varphi = 0$. La transmission d'énergie est alors maximum. Nous discuterons ici de quelques cas particuliers en fonction du rapport des masses du projectile et de la cible. Avec $\mu = m_2/m_1$, nous avons :

$$T = E'_2 = \frac{4\mu \cos^2 \varphi}{(\mu + 1)^2} E_1 \quad (\text{II.3})$$

- Si $\mu > 1$: le projectile plus léger que la cible peut être diffusé dans la quasi-totalité de l'espace. Une collision frontale $b = 0$ (Cf. la figure II.1) entraîne une rétrodiffusion ($\theta = -180^\circ$) du projectile.
- Si $\mu = 1$: le transfert d'énergie est tel que $T = \cos^2 \varphi \cdot E_1$. La particule cible peut alors prendre la totalité de l'énergie cinétique initiale du projectile pour $b = 0$.
- Si $\mu < 1$: le projectile et la cible seront diffusés vers l'avant : θ et $\varphi < 90^\circ$.
- Si $\mu \ll 1$: l'énergie transmise à la cible devient faible par rapport à l'énergie du projectile. Sa trajectoire n'est donc pas perturbée.

Dans le cas d'un ion ou d'un atome d'énergie relativement faible (inférieure au keV), l'énergie perdue en faveur des électrons ($\mu \ll 1$) est très faible par rapport à celle transmise aux atomes de la cible. L'interaction des ions avec le solide peut donc être traitée en première approximation comme une série de collisions binaires élastiques. Ce principe est d'ailleurs à la base d'une technique d'analyse d'extrême surface, le LEIS (Low Energy Ion Scattering [11]).

Il convient ici d'introduire le concept de section efficace. Pour un ensemble de projectiles sur une cible, nous pouvons définir une probabilité de réaction tel que :

$$dN_{Coll} = \sigma \cdot n_{cible} \cdot N_{projectile} \cdot dx \quad (\text{II.4})$$

avec n_{cible} la densité de particules de la cible dans la couche traversée dx et $N_{projectile}$ le nombre

de particules incidentes. σ est la section efficace de la réaction, c'est un coefficient de proportionnalité qui dépend de la nature de la réaction et de l'énergie du projectile par rapport à la cible.

1.2 Pouvoir d'arrêt d'un ion dans la matière

Dans le cas d'un ion incident interagissant avec une cible, on utilise couramment la notion de pouvoir d'arrêt $S(E)$ qui est définie comme :

$$S(E) = \int T(m_1, m_2, E) d\sigma(E) = \frac{1}{n} \cdot \frac{d(E)}{dx} \quad (\text{II.5})$$

avec E l'énergie du projectile, T le coefficient de transfert d'énergie à la particule-cible, $d\sigma$ la section efficace différentielle. n est la densité de particules-cibles et $\frac{-d(E)}{dx}$ correspond à la perte d'énergie de la particule par unité d'épaisseur traversée.

Il peut être décrit par la somme de pertes dues aux interactions avec les noyaux atomiques des atomes de la cible et ses électrons soit respectivement le pouvoir d'arrêt nucléaire S_{Nucl} et le pouvoir d'arrêt électronique S_{Elec} . Ainsi $S(E) = S_{Nucl} + S_{Elec}$

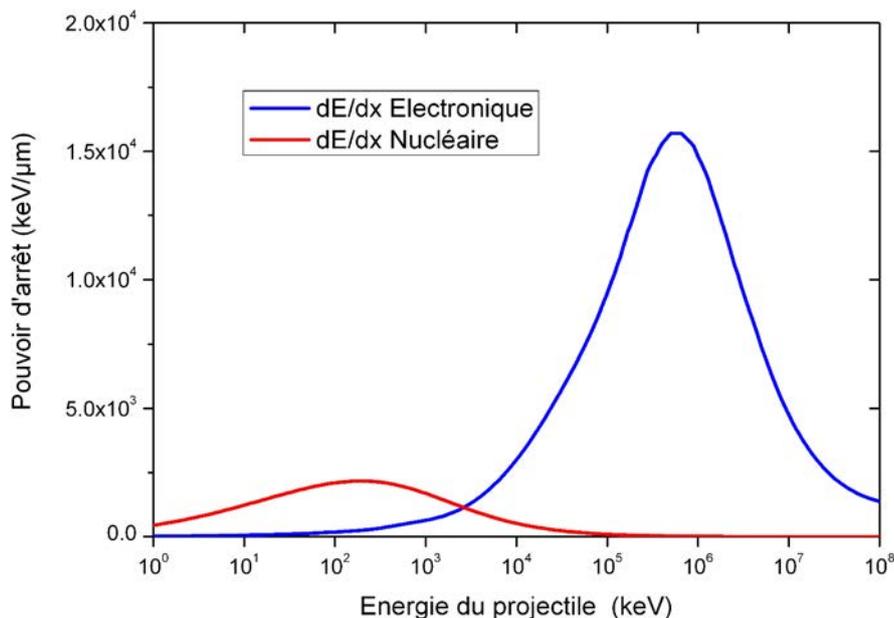


FIG. II.2 - Perte d'énergie cinétique due aux interactions nucléaires et électroniques en fonction de l'énergie de la particule incidente pour un atome Cs dans une cible de Si

La valeur du pouvoir d'arrêt nucléaire et électronique du Si sur un ion incident Cs en fonction de son énergie cinétique est présentée dans la figure II.2. Ces courbes ont été calculées par le logiciel SRIM [12]. La valeur du pouvoir d'arrêt varie en fonction du projectile et de la cible. Néanmoins le comportement et les ordres de grandeur restent proches pour des ions et des atomes-cibles lourds. Nous observons sur la figure trois zones distinctes :

- Entre 1 keV et 1 MeV : la perte d'énergie est majoritairement due aux collisions nucléaires. Les collisions seront donc quasi-élastiques.
- Entre 1 MeV et 1 GeV : le ralentissement de l'ion est principalement dû à l'interaction avec les électrons de la cible. L'interaction nucléaire avec les atomes de la cible devient faible ce qui réduit le nombre de particules mises en mouvement initialement par le projectile. A l'inverse, la probabilité d'ioniser les atomes de la cible augmente.
- Après 1 GeV : il n'y a plus d'interaction avec les atomes de la cible et le pouvoir d'arrêt électronique diminue lorsque l'énergie augmente.

Les variations des pouvoirs d'arrêt s'expliquent par la capacité du projectile à percevoir la particule cible. Dans la première partie, l'ion percevra l'ensemble de l'atome et de son cortège électronique. Puis, lorsque sa vitesse devient proche de celle de l'électron sur son orbite (la vitesse de Bohr $2,2 \cdot 10^6$ m/s), la probabilité d'exciter ou d'ioniser l'atome devient forte. Enfin, si sa vitesse devient trop élevée la probabilité d'interaction devient trop faible, la perte d'énergie diminue. Dans le cas d'énergie relativiste ($> \text{GeV}$), les pertes d'énergie se font par l'émission de photons et le pouvoir d'arrêt est alors proportionnel à l'énergie du projectile.

1.3 Le pouvoir d'arrêt nucléaire

Dans la gamme d'énergie que nous étudions ($< 50 \text{ keV}$) et dans le cas d'ions lourds, la compréhension des mécanismes des collisions nucléaires est importante pour étudier ceux de la pulvérisation. Ceux-ci sont majoritairement responsables de la mise en mouvement des atomes de la cible qui entraînera éventuellement l'émission de ces derniers. Nous verrons par la suite qu'ils joueront également un rôle important dans les effets de migration des éléments au sein des matériaux composés de plusieurs éléments chimiques.

Les collisions nucléaires sont couramment décrites par la théorie de Lindhard-Scharff-Schiott. Le potentiel est décrit par l'interaction des noyaux et des cortèges électroniques respectifs du projectile et de la cible. Il correspond à une interaction Coulombienne avec une fonction écran conséquence du volume des cortèges électroniques, le potentiel de Thomas-Fermi. Bien qu'il soit parfois contesté [13], celui-ci donne une bonne idée du comportement en fonction de l'énergie du projectile.

Dans un potentiel coulombien, la section efficace différentielle dans le référentiel du centre de masse s'exprime par la formule :

$$\frac{d\sigma_c}{d\Omega_c} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_{CM} \sin^2(\theta_c/2)} \right]^2 \quad (\text{II.6})$$

$d\sigma_c/d\Omega_c$ permet de déterminer la probabilité des particules chargées d'être diffusées dans l'angle solide Ω_c caractérisé par son angle θ_c , E_{CM} est l'énergie cinétique disponible dans le référentiel du centre de masse et Z_1 et Z_2 sont les nombres atomiques des particules mises en jeu.

Nous prendrons le cas d'une particule-cible au repos. Ainsi dans le référentiel du laboratoire la section efficace devient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_{CM}} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{(\sqrt{1 - \mu^2 \sin^2 \theta} + \cos \theta)^2}{\sqrt{1 - \mu^2 \sin^2 \theta}} \quad (\text{II.7})$$

L'équation II.7 montre que l'interaction nucléaire dépend de la nature de la cible et de celle du projectile au travers du rapport des masses μ et de leurs nombres atomiques Z respectifs.

1.4 Les collisions inélastiques

Bien que ces événements soient minoritaires par rapport aux collisions nucléaires dans le cas d'ions lourds avec des énergies de l'ordre du keV, il est intéressant de présenter brièvement les processus électroniques qui contrôlent le pouvoir d'arrêt électronique. Le terme de collision inélastique signifie qu'une partie de l'énergie cinétique du projectile et de la cible est transmise à leur environnement. Dans le cas d'un ion en interaction avec un atome, ce sont un ou plusieurs de leurs électrons qui verront leurs états modifiés.

La figure II.3 présente les pouvoirs d'arrêt électronique pour des projectiles Ar et Xe dans une cible de Ti. Nous observons que la forme reste constante avec une croissance du pouvoir d'arrêt lorsque l'énergie augmente jusqu'à un maximum. Comme nous l'avons expliqué précédemment, il correspond à peu près au moment où la vitesse du projectile est proche de la vitesse des électrons de la cible. Lorsque nous augmentons encore l'énergie cinétique du projectile, la perte d'énergie par unité d'épaisseur décroît.

Trois mécanismes composent les interactions inélastiques :

La capture électronique

Ce mécanisme consiste en la capture d'un ou plusieurs électrons d'un atome de la cible par l'ion incident. Pour des ions ayant des énergie de l'ordre du keV, la vitesse (pour un ion de Cs de 10 keV, $v \approx 10^5$ m/s) est faible par rapport à la vitesse de Bohr ($2,2 \cdot 10^6$ m/s). Dans ce cas, la capture est un processus dominant qui neutralisera la charge de l'ion dès son approche de la surface. Dans le cas des ions monochargés, ce mécanisme aura peu d'effet sur la cible.

L'excitation

Lors de la collision entre le projectile et un atome de la cible, un électron de la cible ou du projectile peut être transféré à un état moins lié. La désexcitation se fera par l'émission d'un photon ou d'un électron par respectivement un processus radiatif ou par effet Auger en fonction de la couche atomique considérée et de la cible.

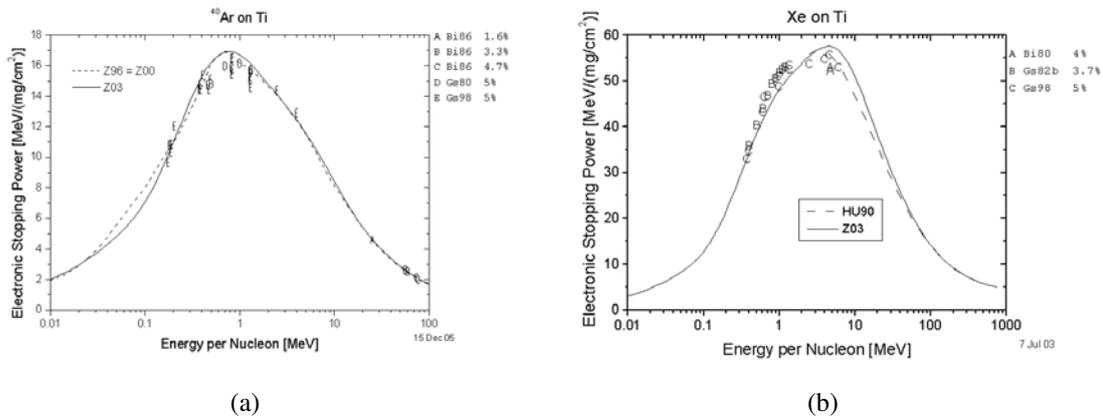


FIG. II.3 - Pouvoir d'arrêt électronique en fonction de l'énergie de l'ion incident dans une cible de Ti pour un projectile d'Ar et de Xe [14]

L'ionisation

Lors du transfert d'énergie du projectile à la cible, un ou plusieurs électrons peuvent être arrachés à l'atome cible ou au projectile. La probabilité d'ionisation varie en fonction de la nature de l'atome. Ces électrons émis, dits secondaires, pourront être détectés afin de faire de l'imagerie. En l'occurrence, nous utiliserons ces derniers dans l'instrument Storing Matter.

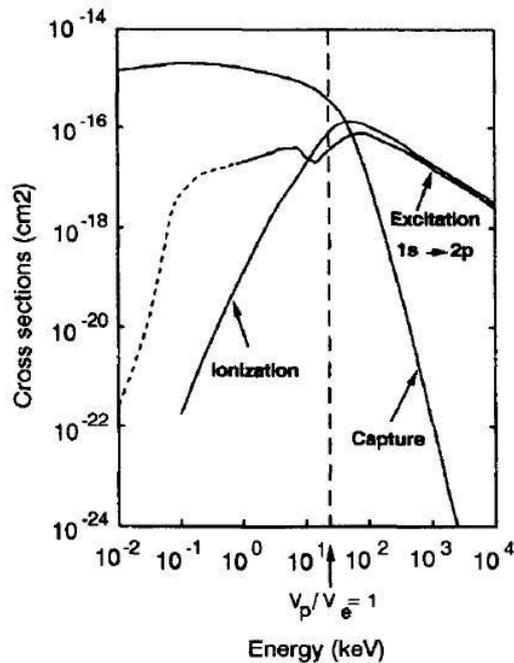


FIG. II.4 - Section efficace des processus inélastiques en fonction de la vitesse du projectile par rapport à la vitesse de Bohr. Cas d'un proton sur un atome d'H [15].

La figure II.4 montre la section efficace de chaque processus en fonction de la vitesse du projectile. Nous observons qu'à basse énergie, le processus de capture est majoritaire dans le cas d'ions monochargés, cela induira donc que peu d'effet sur le solide. Par la suite, la probabilité d'excitation électronique et d'ionisation de l'atome augmente rapidement jusqu'à un maximum pour une vitesse légèrement supérieure à celle de Bohr tandis que le processus de capture évolue peu jusque là. Autour de cette vitesse, les processus sont à peu près équiprobables. Lorsque la vitesse augmente encore, la capture diminue drastiquement alors que la probabilité des deux autres mécanismes reste équivalente et décroît progressivement pour une vitesse croissante.

II.2 Les processus de la pulvérisation

Nous avons vu dans la partie précédente comment l'énergie de l'ion incident est transférée aux atomes de la cible. Dans celle-ci, nous nous intéresserons aux processus qui ont lieu au sein du matériau jusqu'à l'émission des atomes hors de la cible.

Dans un premier temps, nous décrirons le phénomène de la pulvérisation et les différents régimes qui lui sont associés. Ensuite, nous introduirons la notion de rendement de pulvérisation et nous énumérons les paramètres qui l'influent. Enfin, nous présenterons les divers effets du bombardement sur la structure et la composition de la cible.

2.1 Description du phénomène

Nous avons vu dans la première partie que lorsque l'ion pénètre dans la cible, celui-ci va transmettre son énergie cinétique aux atomes de la cible. Cette impulsion se transmet successivement aux atomes avoisinants et se propage ainsi dans le réseau atomique de la cible, jusqu'à ce que l'énergie de chaque particule soit suffisamment faible pour que les forces de cohésion du matériau l'immobilisent.

La taille du volume d'atomes perturbés et la nature des changements induits dépendent des paramètres des collisions que nous avons cités précédemment, soit l'énergie et la masse du projectile, la masse des atomes de la cible, leurs natures et la densité du matériau. A cela s'ajoute également la réponse de la cible à ces perturbations qui sont liées à la nature chimique des particules mises en jeu (énergie de liaison de covalence ou surfacique), mais également au comportement de sa surface et bien entendu à l'angle d'incidence qui modifiera naturellement la profondeur des interactions.

Certains atomes mis en mouvement près de la surface ont suffisamment d'énergie pour s'extraire de la cible. On parle alors de particules pulvérisées. La quantité, la vitesse et la direction de ces particules émises dépendent des phénomènes de collisions au sein de la cible.

2.2 Les régimes de collisions

Nous pouvons distinguer trois régimes de collisions qui se différencient par la quantité de matière mise en mouvement et son comportement :

- le régime de chocs simples,
- le régime de cascades,
- le régime de pointes.

Le passage d'un régime à l'autre correspond à la quantité de particules mises en mouvement lors du passage de l'ion primaire dans le solide.

Le premier régime que nous décrirons correspond au cas où l'ion ne met que peu de particules en mouvement. On le rencontre lorsque l'énergie de l'ion primaire est légèrement supérieure à l'énergie de liaison des atomes ou des molécules de la cible, soit entre quelques 50 eV et 1 keV. Bien que ce régime ne soit pas rencontré au cours des travaux de la thèse, nous le décrivons un peu plus en détail dans la suite, car les mécanismes qui le composent seront toujours présents bien que minoritaires. De plus, la technique et le prototype Storing Matter ont prévu la possibilité de fonctionner dans la gamme d'énergie de ce régime.

Le régime de cascades de collisions est celui que nous rencontrerons le plus régulièrement dans la gamme d'énergie utilisée en SIMS (1 à quelques dizaines de keV). Ce régime implique la mise en mouvement d'une quantité importante d'atomes de la cible sur une région proche de l'impact avec l'ion primaire. La pulvérisation est alors sensible à la cible mais également à la nature et aux paramètres de l'ion primaire.

Le troisième régime, dit de pointes, correspond à la situation où les atomes de la matière sont majoritairement mis en mouvement par des collisions avec d'autres atomes de la cible. Alors les collisions se font principalement entre atomes mobiles et nous ne pourrions donc pas décrire les mécanismes de pulvérisation à partir du modèle de collisions binaires élastiques. La pulvérisation se fait par un mécanisme similaire à l'agitation thermique d'un gaz sur un volume de particules mises en mouvement à une température dite de pointes qui dépendra principalement de l'énergie d'impact [16]. Ce régime correspond en pratique au cas où l'ion primaire a une énergie très importante (supérieure à 100keV). Dans cette condition, l'information de l'ion primaire n'est plus du tout conservée.

2.2.1 Le régime de chocs simples

Lorsque l'énergie d'impact de l'ion est faible, il ne mettra en mouvement que peu d'atomes de la cible et sera lui-même stoppé rapidement dans la cible. Il est appelé régime de collisions simples car la pulvérisation ne résulte alors que des séquences spécifiques qui ne feront intervenir qu'un nombre restreint d'atome. Les interactions se faisant par des collisions élastiques, les dommages dans le matériau et l'émission de la matière dépendront fortement des conditions de bombardement.

La figure II.5 illustre les mécanismes de base que nous rencontrons dans ce régime. Le pre-

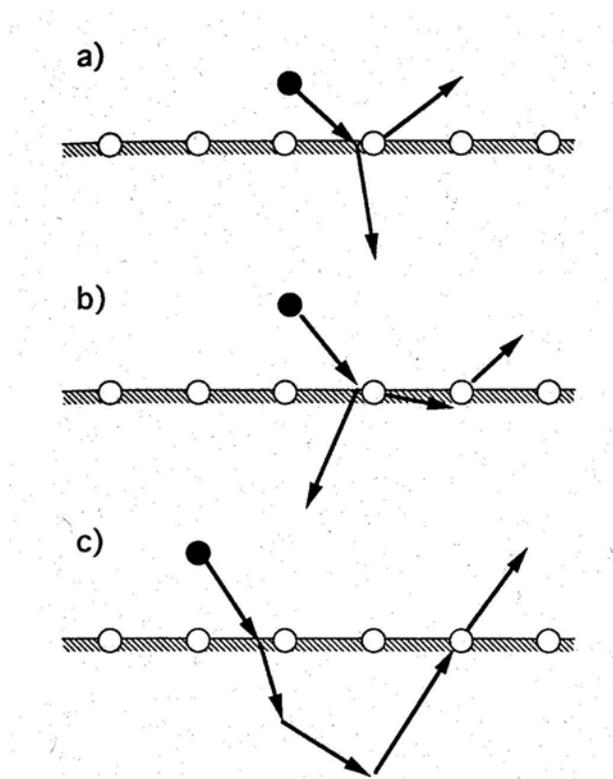


FIG. II.5 - Les mécanismes possibles dans le régime de collisions simples [17] :
 a) l'atome est émis directement par l'impact du projectile sur l'atome,
 b) à un ordre supérieur, un atome, mis en mouvement par l'impact du projectile, a expulsé un autre atome hors de la cible,
 c) l'ion primaire ou un atome de la cible subit de nombreuses collisions dans le matériau jusqu'à ce qu'il soit rétrodiffusé et qu'il expulse un atome de la surface.

mier mécanisme a) montre un atome de la surface qui est émis directement par l'impact du projectile, l'information du bombardement primaire est alors entièrement conservée. Plus couramment, l'ion est dévié par des diffusions de type Rutherford avant l'impact. Dans ce cas l'information est partiellement perdue. Ce mécanisme est couramment appelé "Primary Knock-on" et est majoritaire à très basse énergie (quelques centaines d'eV).

Dans le second b) et le troisième cas c), l'atome est émis hors de la cible par l'impact d'un atome qui avait été précédemment mis en mouvement par le projectile. Il est alors appelé "Secondary Knock-on". Dans ce cas, l'information du bombardement primaire ne transparaît qu'à travers des phénomènes globaux de la pulvérisation. Le passage entre les deux mécanismes se fait dans la gamme comprise entre quelques centaines d'eV à 1 keV.

2.2.2 Le régime de cascades

Ce régime sera dominant dans la gamme d'énergie de 1 keV à quelques centaines keV. Il suppose que la plupart des atomes sont mis en mouvement par collision avec le projectile mais

que néanmoins ces atomes puissent avoir assez d'énergie pour entraîner la mise en mouvement d'atomes de reculs secondaires. On parle alors de cascades de collisions (Cf. la figure II.6). Dans ce régime, les collisions entre atomes mis en mouvement sont rares, même entre cascades induites par un second projectile.

Dans ce cas, la pulvérisation peut être décrite par une série des collisions élastiques successives qui peuvent être considérées à deux corps et les processus de transport d'énergie présentés précédemment restent valables.

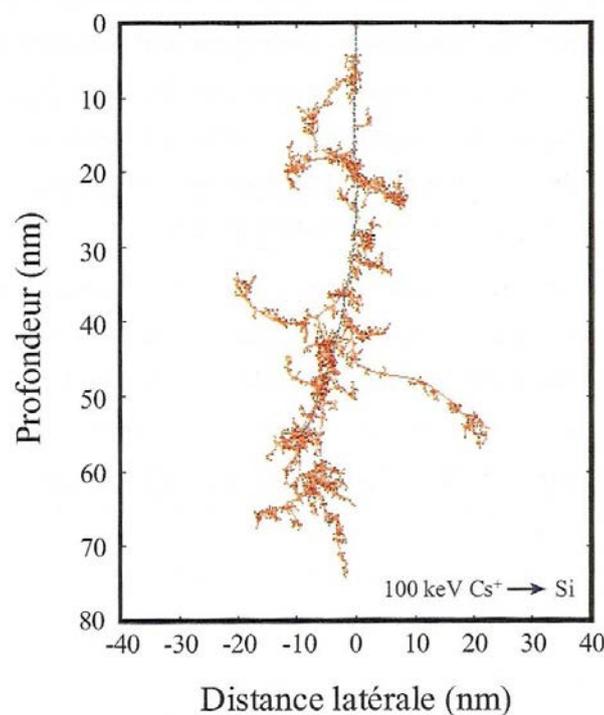


FIG. II.6 - Cascade de collisions produite par un projectile de Cs sur une cible de Si avec une énergie d'impact de 100 keV et une incidence nulle. Les points bleus représentent la trajectoire de l'ion, les points rouges correspondent aux atomes de la cible mis en mouvement

Le régime de cascade linéaire

Ce régime a été décrit théoriquement par P. Sigmund [18]. Comme nous l'avons vu précédemment, la pulvérisation est sensible à de nombreux paramètres. Pour sa théorie, il prend donc le cas particulier où le régime d'équilibre est correctement établi (pas d'interaction entre les atomes mis en mouvement par les cascades) et que les cascades se développent de manière isotrope sous la surface de la cible. Ceci implique que l'angle d'incidence par rapport à la surface soit proche de la normale, que le flux de particules (le nombre d'ions par unité de surface et de temps) soit suffisamment faible pour que les cascades n'interagissent que faiblement entre elles

et enfin que la cible soit amorphe ou du moins que les effets de la cristallinité de la cible soit suffisamment faibles pour être négligés.

Si ces conditions sont réunies, les équations du transfert d'énergies du projectile au matériau peuvent être linéarisées, d'où l'appellation de "régime de cascade linéaire".

Pour sa théorie, P. Sigmund considère qu'il faut connaître le comportement de la matière pendant quatre étapes afin de pouvoir estimer la pulvérisation de la cible sous le bombardement ionique :

1. la proportion d'énergie déposée par l'ion ou répartie par les atomes mis en mouvement dans la région proche de la surface,
2. la quantité d'atomes proches de la surface qui sont mis en mouvement à faible énergie (développement de la cascade),
3. la quantité d'atomes qui se dirige vers la surface,
4. la probabilité des atomes de s'extraire de la surface.

La première étape dépend principalement des paramètres de bombardement primaires (l'énergie et l'angle d'impact et le rapport des masses entre l'ion et les atomes de la cible) tandis que la seconde et la troisième seront sensibles aux paramètres du matériaux tel que les énergies de liaison des atomes entre eux mais également par rapport à l'angle d'incidence. La dernière étape dépendra particulièrement de l'énergie de liaison de surface mais également de l'état de la surface.

2.3 Le rendement de pulvérisation Y

La pulvérisation d'un matériau est principalement caractérisée par le rendement de pulvérisation. Il correspond au rapport entre le nombre de particules émises et le nombre de projectiles.

$$Y = \frac{\text{nombre d'atomes émis}}{\text{nombre de projectiles}} \quad (\text{II.8})$$

Dans notre étude, sa valeur Y est donc le nombre moyen de particules qui est extrait du matériau pour chaque projectile.

Comme nous l'avons vu précédemment, le rendement de pulvérisation dépend des paramètres du bombardement primaire et de la cible.

La formule théorique la plus régulièrement utilisée est celle basée sur les travaux de P. Sigmund dans le régime de cascade linéaire [18]. Celle-ci a été développée pour une incidence du faisceau proche de la normale à la surface de la cible, elle est de la forme :

$$Y(E) \propto \frac{0.042 \cdot \alpha(\mu) \cdot S_{Nucl}(E)}{U_b} \quad (\text{II.9})$$

Avec E l'énergie d'impact, S_{Nucl} le pouvoir d'arrêt nucléaire (Cf. la partie II.1.3) et U_b l'énergie de liaison à la surface. α est un facteur qui dépend de μ (le rapport entre les masses de l'atome cible et du projectile) dont nous pouvons observer l'évolution sur la figure II.7. Nous constatons sur cette courbe que sa valeur reste à peu près constante à approximativement 0,2 lorsque la masse de la cible est inférieure à celle de la particule incidente. Au delà d'un rapport égal à 0,5, α évolue en $\mu^{2/3}$.

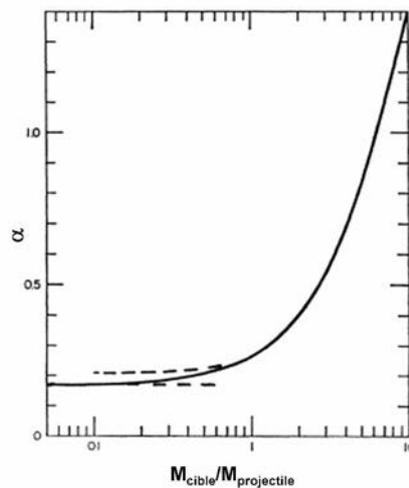


FIG. II.7 - Evolution du paramètre α en fonction du rapport des masses de l'atome cible et du projectile.[18]

Le rendement de pulvérisation ne dépend que très faiblement de la nature chimique de l'ion, car S_{Nucl} varie que très légèrement pour les ions lourds.

2.3.1 L'évolution de Y en fonction de l'énergie d'impact

L'énergie d'impact du projectile est un paramètre important. C'est lui qui contrôlera principalement la quantité d'atomes qui sera mise en mouvement à proximité de la surface et donc la quantité de matière émise.

La figure II.8 présente l'évolution du rendement de pulvérisation du Si en fonction de l'énergie d'impact pour un bombardement de Xe avec une incidence normale à la surface.

Nous pouvons observer qu'il n'y a pas de pulvérisation avant que l'énergie d'impact atteigne une énergie minimum appelée "Énergie de Seuil E_{Seuil} ". Au-delà, le rendement augmente très rapidement jusqu'à 1 keV. Cette région correspond au régime de collisions simples où seule une faible fraction des atomes proches de la surface aura assez d'énergie pour s'extraire de la cible. Lorsque l'énergie est comprise entre 1 keV et 100 keV nous retrouvons le régime de cascade, l'augmentation est alors moins prononcée. Pour une énergie supérieure à 100 keV, la diminution

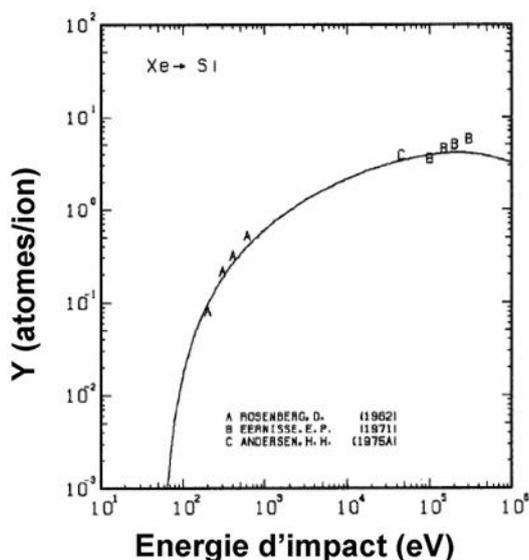


FIG. II.8 - Rendement de pulvérisation du Si par bombardement Xe en fonction de l'énergie d'incidence [19]

du rendement correspond au changement d'interaction entre la particule incidente et les atomes de la cible. Le dépôt d'énergie se fait alors plus en profondeur avec l'augmentation de l'énergie d'impact, il faut donc plus de collisions pour qu'un atome de la surface puisse être émis.

L'énergie de seuil de pulvérisation

Bien que les travaux de la thèse soient réalisés à des énergies supérieures, l'énergie de seuil de pulvérisation reste un paramètre important. Pour émettre un atome hors de la cible, il est nécessaire de lui transmettre une énergie suffisante pour s'extraire de sa position initiale et sortir de la cible. L'énergie de seuil E_{Seuil} correspond donc à l'énergie minimum que doit avoir la particule incidente pour pouvoir provoquer cette émission.

A partir de l'équation II.3 qui découle du cas des collisions binaires élastiques, R.C. Bradley [20] suggère une énergie de seuil telle que :

$$E_{Seuil} = \frac{U_{Liaison} 4 \mu}{(\mu + 1)^2} \tag{II.10}$$

Avec μ le rapport entre la masse de l'atome-cible et celle de projectile incident et $U_{Liaison}$ l'énergie de liaison de l'atome au sein du matériau. Selon cette formule, l'énergie minimum pour mettre en mouvement un atome et l'émettre est de l'ordre de la dizaine d'eV.

Cette valeur reste en dessous de la valeur réelle car elle ne considère pas de potentiel à la sur-

face. Dans la plupart des cas, l'énergie de liaison de surface est considérée comme proche voir équivalente à l'énergie de sublimation du matériau. Elle est généralement de l'ordre de quelques eV [21] et elle est donc beaucoup plus dépendante de la cible.

Pour les énergies proches du seuil, la formule II.9 du rendement de pulvérisation donnée par P. Sigmund n'est plus valable. J. Bohdanski [22] propose une correction incluant l'énergie de seuil. Cette énergie est dépendante du matériau et des masses mises en jeu (Cf. la figure II.9(b)). De même, Y. Yamamura a développé une formule semi-empirique afin de correspondre aux mesures expérimentales répertoriées [19].

Tel que nous pouvons l'observer sur la figure II.9(a), au delà de la valeur de seuil, le rendement évolue rapidement jusqu'à ce que l'énergie soit suffisante pour induire la mise en mouvement de plusieurs atomes.

2.3.2 L'évolution de Y en fonction de l'angle d'incidence

L'angle du faisceau par rapport à la surface de la cible est également un paramètre important. La formule la plus couramment utilisée est celle développée par Y. Yamamura [23]. De même que sa formule pour les basses énergies, elle inclut un paramètre empirique afin de correspondre aux données expérimentales.

L'équation du rendement de pulvérisation est :

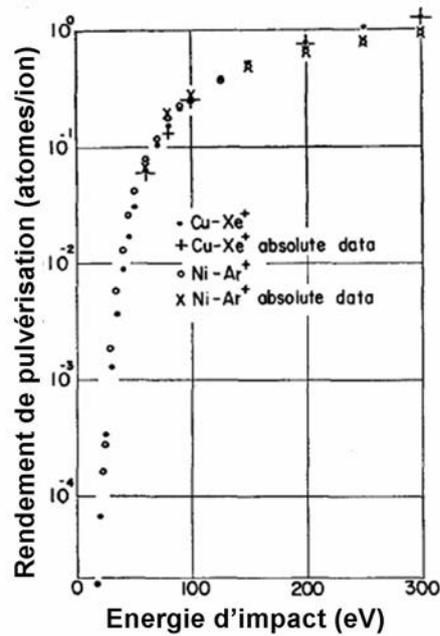
$$\frac{Y(\theta)}{Y(0^\circ)} = (\cos \theta)^{-f} \exp \left\{ -f \cos(\theta_{opt}) (\cos^{-1}(\theta - 1)) \right\} \quad (\text{II.11})$$

Avec θ l'angle d'incidence de l'ion par rapport à la normale à la surface (0°), f est une fonction semi-empirique qui dépend principalement des masses mises en jeu et θ_{opt} est un paramètre (qui peut éventuellement être calculé) qui correspond à l'angle d'émission maximale.

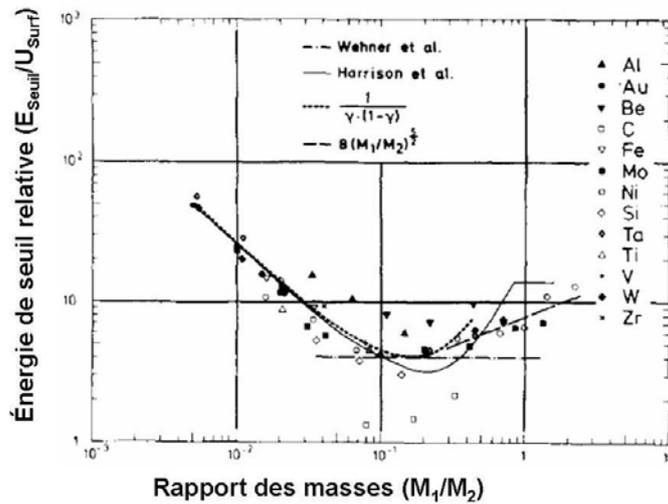
$f \approx 1$ pour des ions légers par rapport aux atomes de la cible ($\mu > 5$). Dans le cas d'ions lourds ($\mu < 3$), $f \approx 5/3$. La valeur de θ_{opt} est dans la plupart des cas entre 60° et 80° . Il sera d'autant plus grand que l'impact est fort et donc que l'ion est lourd ou l'énergie d'impact est importante.

De manière générale, le rendement de pulvérisation augmente lorsque l'angle d'incidence s'écarte de la normale car alors une plus grande quantité d'énergie est déposée près de la surface. Lorsque l'angle devient trop rasant, une partie des ions est rétro-diffusée et ne transmettra qu'une fraction de son énergie. Ceci a pour conséquence une diminution du rendement de pulvérisation.

Sur la figure II.10, nous pouvons effectivement observer l'augmentation du rendement de pulvérisation du Cu par les ions Xe avec l'angle d'incidence jusqu'à un maximum puis une décroissance rapide. Nous remarquons également que ce maximum est environ égal à 65° pour un impact de 5 keV tandis qu'il n'apparaît seulement qu'à 80° pour 50 keV.



(a)



(b)

FIG. II.9 - a) Rendement de pulvérisation en fonction de l'énergie d'impact pour énergie proche du seuil [21].
 b) Dépendance de l'énergie de seuil de pulvérisation en fonction du rapport des masses de l'ion incident M_1 et de l'atome de la cible M_2 [22].

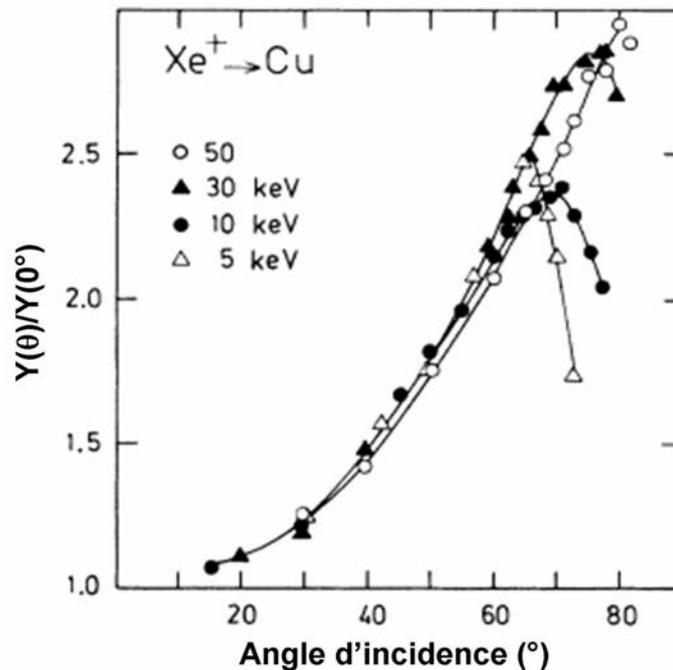


FIG. II.10 - Rendement de pulvérisation du Cu par des ions Xe^+ en fonction de l'angle d'incidence [24].

2.3.3 L'évolution de Y en fonction de la nature du projectile

Nous avons vu que la masse du projectile joue un rôle important dans les formules du rendement de pulvérisation. En particulier le rapport μ entre la masse de la cible et du projectile est un facteur clé de la transmission et de la répartition de l'énergie dans la cible.

La nature du projectile peut également être un paramètre important. Nous pouvons distinguer trois catégories :

- les ions élémentaires monochargés,
- les ions élémentaires multichargés,
- les agrégats et les molécules.

La première catégorie est jusqu'à maintenant la plus utilisée pour les techniques d'analyses. Comme nous pouvons l'observer sur la figure II.11, le rendement de pulvérisation entre le Cs^+ , qui est fortement électropositif, et le Xe, qui est un gaz rare, a un comportement identique. En effet, la nature chimique de l'élément modifie peu le rendement de pulvérisation comparée à l'effet de la masse.

Dans le cas d'ions multichargés, les mécanismes de neutralisation de la charge peuvent modifier la surface de la cible avant et pendant l'impact. Ceci pourra entraîner une augmentation de la pulvérisation en particulier pour les charges élevées qui peuvent être atteintes par les ions lourds.

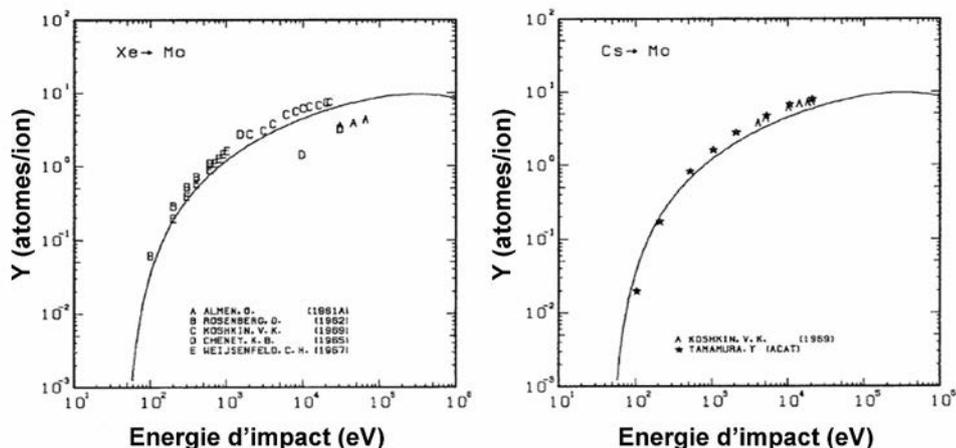


FIG. II.11 - Rendement de pulvérisation de Mo sous bombardement Cs et Xe en fonction de l'énergie d'impact [19].

Enfin les agrégats et les molécules ont l'avantage de répartir l'énergie sur une plus large surface de la cible. De plus, pour une énergie par atome équivalente à celle d'un ion élémentaire, le rendement de pulvérisation est proportionnel à $n^{4/3}$, où n est le nombre d'atomes qui constitue l'agrégat [25]. Ces projectiles sont particulièrement intéressants pour l'analyse des organiques qui sont très sensibles à la densité d'énergie déposée.

2.3.4 L'évolution de Y en fonction de la cible

Nous avons vu précédemment que la masse de la cible joue un rôle important dans les processus de collisions et donc dans le rendement de pulvérisation. Les autres paramètres importants sont l'énergie de liaison des atomes entre eux U_V dans le volume de la cible et l'énergie de liaison à la surface U_S . Le premier joue un rôle important dans le développement de la cascade et donc la répartition de l'énergie dans le matériau puisque c'est l'énergie minimum qu'il est nécessaire d'apporter pour déplacer un atome de la cible. Le second va contrôler la probabilité de l'atome de s'extraire hors du matériau et influencera sensiblement la pulvérisation.

L'influence de la masse et de l'énergie de liaison se révélera d'autant plus importante dans le cas de matériaux composés de plusieurs éléments chimiques. En effet, si l'un des éléments a une masse proche du projectile (le transfert d'énergie est alors plus efficace) ou bien que son énergie de liaison soit plus faible alors il sera émis préférentiellement. Bien entendu, les mécanismes qui découlent de ces deux paramètres se concurrencent dans la plupart des cas. Ceci tend à rendre les prédictions de l'élément préférentiellement pulvérisé parfois complexes. Nous verrons par la suite que ce mécanisme d'émission préférentielle conduit à une série de modifications dans la cible qui influenceront à leur tour la pulvérisation de chaque élément.

A ces deux paramètres, nous pouvons également ajouter les effets induits par la densité, la cristallinité, la rugosité de la surface et la température.

La densité

La densité influe principalement sur la répartition de l'énergie lors de la collision avec le projectile. Si la cible est plus dense, alors la probabilité d'entrer en collision avec un atome proche de la surface est plus forte. Dans le cas d'une incidence normale, l'augmentation de la densité entraîne donc une augmentation du rendement de pulvérisation [26]. A l'inverse, dans le cas d'une incidence rasante à la surface, la probabilité de l'ion d'être rétrodiffusé augmente et par conséquent le rendement diminue, pour une densité croissante.

La cristallinité

Le réseau cristallin de la cible peut également modifier le rendement de pulvérisation d'un matériau. En effet, si la trajectoire de l'ion est à peu près parallèle à une direction préférentielle du cristal, alors il peut être canalisé plus profondément ou jusqu'à l'apparition d'un défaut sur sa trajectoire. L'énergie est alors déposée plus loin de la surface, ce qui aura pour conséquence la diminution du rendement de pulvérisation.

Cet effet, appelé "Effet de Chanelling", sera d'autant plus important que l'ion est petit et que la quantité de projectiles est faible. En effet, lors de l'utilisation d'un ion lourd ou d'une dose importante, le réseau tend à être détruit ou déformé par le bombardement [27]. Si la forme du réseau est trop déformée, on parle alors d'amorphisation. Lorsque la cible est endommagée alors le parcours moyen des ions tend vers celui d'un matériau amorphe et le rendement augmente [28].

La rugosité

Nous avons vu précédemment que la variation de l'angle d'incidence modifie le rendement de pulvérisation. Ceci est bien entendu vrai quelle que soit l'échelle étudiée. La rugosité va modifier localement le rendement de pulvérisation. La figure II.12 montre comment l'angle fait avec la normale locale peut varier par rapport à la normale à la surface de la cible. Le rendement local diffère du rendement obtenu sur une surface plane. A ceci s'ajoute des mécanismes d'ombrages (des zones ne seront pas exposées au faisceau ou bien la matière ne pourra pas être émise dans toutes les directions), de redéposition et de repulvérisation entre atomes de la surface [29, 30, 31].

La température

La température peut *a priori* modifier le rendement de pulvérisation en modifiant les énergies de liaison entre atomes de la cible. Néanmoins, l'énergie apportée par l'agitation thermique reste pour les cas courants très faible par rapport à l'effet du bombardement. Le second effet de l'augmentation de la température est la reformation de la cible ou de son réseau cristallin. En effet, à haute température ($\approx 30\%$ de la température de fusion), les dommages créés par le bombardement sont réparés par les mécanismes de transport, ce qui tendra à augmenter le rendement de pulvérisation. A l'inverse, à basse température les dommages sont plus importants, le rendement diminuera [32].

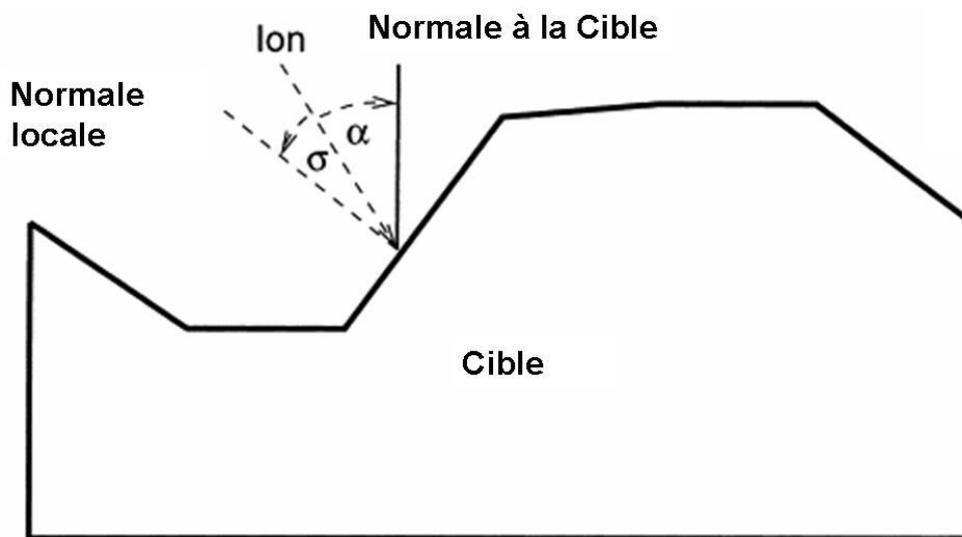


FIG. II.12 - Schéma de l'effet de la rugosité sur l'angle d'incidence locale. L'angle σ entre le faisceau incident et la normale locale diffère de l'angle fait par rapport la normale à la surface de la cible α . [31]

2.4 Les effets du bombardement sur la cible

Lorsqu'un solide est bombardé par des ions, il est modifié par ces derniers. En plus de l'apparition de dégâts dus à l'implantation de l'ion et aux déplacements des atomes, la composition et la morphologie vont varier. L'objectif de cette partie est de reprendre les mécanismes présentés jusqu'à maintenant et de voir comment ces derniers vont perturber le matériau initial. Nous nous limiterons aux phénomènes qui apparaissent pour des bombardements avec des énergies d'impact comprises entre l'énergie de seuil (quelques dizaines d'eV) et quelques dizaines de keV avec des ions lourds élémentaires monochargés. Nous parlerons en particulier des matériaux composés de plusieurs éléments chimiques, qui en fonction des processus verront leur stœchiométrie varier en fonction de la profondeur.

Nous avons vu précédemment que les rendements de pulvérisation varient en fonction de l'élément chimique pour les mêmes conditions de bombardement. Dans un premier temps, nous décrirons les effets sur la cible des variations du rendement différentiel de ces composants. On parle le plus souvent de pulvérisation préférentielle d'un élément par rapport à l'autre.

Trois autres processus modifient la cible lors du bombardement par des ions : le mélange atomique dû à la cascade, les mécanismes cinétiques des ions et des atomes mis en mouvement provoqués par la différence de masse des particules et les migrations induites à la ségrégation chimique et la diffusion thermique. Nous décrirons brièvement ces mécanismes et leurs conséquences.

Enfin, nous concluons cette partie par l'évolution de la morphologie de la surface au cours du bombardement.

2.4.1 La pulvérisation préférentielle

Le rendement de pulvérisation dépend principalement des liaisons de l'atome dans la cible. Ainsi pour chaque composant d'un matériau soumis au bombardement ionique, nous obtiendrons un rendement de pulvérisation partiel différent. Ce mécanisme de pulvérisation préférentielle, entraîne une variation de la concentration de l'élément au cours de la pulvérisation.

Néanmoins, ce mécanisme est compensé par la variation des concentrations dans le matériau. En effet, l'élément pulvérisé préférentiellement voit sa population s'appauvrir. La probabilité de l'émettre va alors diminuer jusqu'à une valeur dite d'équilibre.

Ainsi après un certain temps de pulvérisation, nous pouvons observer dans la région pulvérisée, des changements de concentration. Ceci est valable quelle que soit la cible car l'ion incident est implanté, par conséquent il apparaît également comme un composant de la cible.

Les concentrations varient donc de manière à compenser les différences de rendement de pulvérisation. Dans le régime d'équilibre, la stœchiométrie de la matière émise est forcément identique à celle de la cible initiale à laquelle s'ajoute l'équivalent de la particule incidente (1 atome incident \Rightarrow 1 atome pulvérisé).

Ainsi, nous pouvons déterminer les concentrations à l'équilibre à partir de cette formule :

$$Y_i C_i = Y_A C_A = Y_B C_B = \dots$$

avec Y_i et C_i , respectivement le rendement de pulvérisation différentielle de chaque élément et leur concentration à l'équilibre dans la région modifiée par le bombardement.

Avant d'atteindre cet équilibre, il existe un temps pendant lequel la stœchiométrie de la matière émise ne correspondra pas à celle de la cible. C'est le régime de pré-équilibre. Le paramètre-clé de ce mécanisme est la dose de particules primaires, soit la quantité de particules incidentes par unité de surface. La dose requise pour atteindre l'équilibre dépend des rendements de pulvérisation du matériau. Plus les rendements sont faibles plus la dose nécessaire sera importante [33]. Pour un bombardement d'ion lourd, il faut entre 10^{16} et 10^{17} ions/cm² pour atteindre l'équilibre, la valeur augmente lorsque l'énergie décroît ou que l'angle d'incidence tend vers la normale [34].

2.4.2 Le mélange atomique

Pendant les cascades de collisions, les atomes mis en mouvement peuvent se déplacer isotropiquement. Ceci tend à pousser les atomes de la surface vers les couches les plus profondes alors que les atomes en profondeur peuvent se rapprocher de la surface. De cette façon, la cible tend à être homogénéisée par ce mécanisme.

Dans le cas où la cible est initialement hétérogène (cristaux, dépôts de multicouche, contaminant de surface, etc ...), le mélange aura pour conséquence l'étalement de l'interface. Ceci est une des limites de la résolution des techniques d'analyses par bombardement ionique.

Ce mécanisme dépend naturellement de la taille des cascades de collisions et sera donc d'autant plus important que l'énergie d'impact est élevée.

2.4.3 Le rapport des masses de la particule incidente et des atomes de la cible

Lors d'une collision binaire, si la particule incidente est plus légère que les atomes de la cible, elle sera plus facilement rétrodiffusée. Ainsi lorsque celle-ci pénètre dans la cible, la probabilité qu'elle reste proche de la surface est plus importante.

A l'inverse, lorsque le projectile est plus lourd que l'atome de la cible, il lui faudra entrer en collisions à plusieurs reprises pour pouvoir revenir vers la surface. Par conséquent, nous aurons une concentration de la particule incidente initialement plus importante dans les couches plus profondes et éventuellement un gonflement de la surface pendant le régime de pré-équilibre [35].

Dans le cas où les masses du projectile et de la cible sont proches, le transfert d'énergie est efficace, ce qui tendra à augmenter la quantité de matière mise en mouvement proche de la surface et ainsi à augmenter les rendements de pulvérisation. Dans cette condition, la cible sera moins perturbée par le faisceau incident.

Le même mécanisme agit entre les atomes de la cible de différentes masses. Il apparaît donc que la concentration des composants de la cible changera en fonction de la cinétique des collisions. Ainsi, le bombardement tendra à provoquer une ségrégation des ions légers vers la surface et des ions lourds vers la profondeur d'implantation du projectile. Ceci aura pour conséquence de favoriser l'émission de l'atome le plus léger. L'étude de V.I. Shulga [36] par la simulation du rendement de pulvérisation d'isotopes du Mo de différentes masses (100, 92 et un isotope fictif de 50 u.m.a) montre cette pulvérisation préférentielle mais également que ces mécanismes seront d'autant plus importants que l'énergie d'impact est faible et que l'angle d'incidence est oblique. Ceci est expliqué par la diminution du nombre de cascades. En effet, ces dernières tendent à mélanger la cible et donc à atténuer les effets de la ségrégation.

2.4.4 Les processus de migration des atomes

La disposition des atomes quelles que soient les conditions, tend à réduire le potentiel créé par une lacune ou un défaut dans le réseau cristallin et à diminuer l'énergie de surface. Les déplacements des atomes lors du bombardement ionique produisent un grand nombre de lacunes dans la cible. Ce mécanisme est donc particulièrement accéléré par rapport à un matériau au repos. Naturellement, les atomes avoisinants tendent à se déplacer en direction de ces lacunes. Le coefficient de diffusion de chaque élément est différent. Ce transport préférentiel tend alors à modifier les concentrations localement.

Nous avons vu précédemment que la pulvérisation préférentielle tend à modifier les concentrations à la surface (région 1 et 2 de la figure II.13(a)). Afin de minimiser le potentiel libre de la surface, la ségrégation dite Gibbsienne tend à accroître la concentration de l'élément manquant à l'extrême surface (région 1 de la figure II.13(a)). En fonction des paramètres d'impact, flux de particule ($\text{particules/cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et de la température, un processus ou l'autre dominera à l'extrême surface.

Le processus dépend de plusieurs paramètres [38]. Premièrement, il dépend de l'affinité entre les espèces mises en jeu. Les atomes voulant diminuer leurs énergies de liaison ne cherchent pas

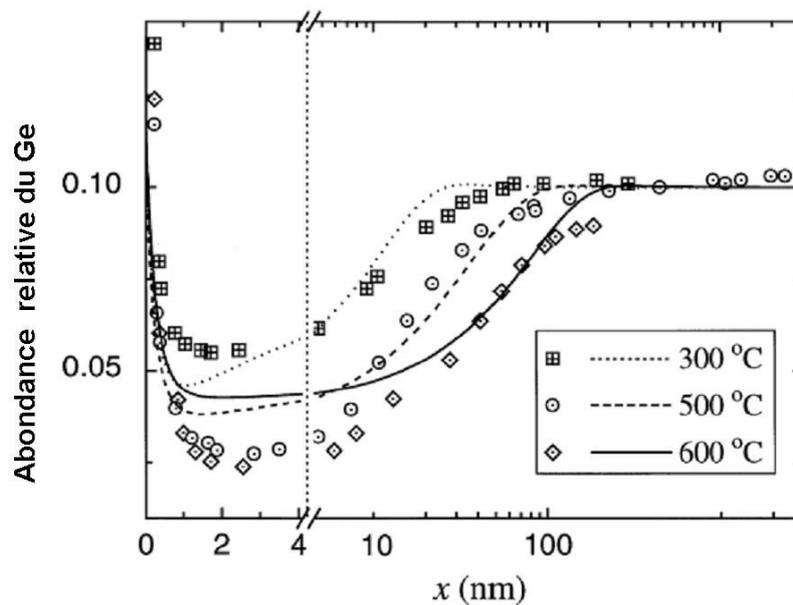
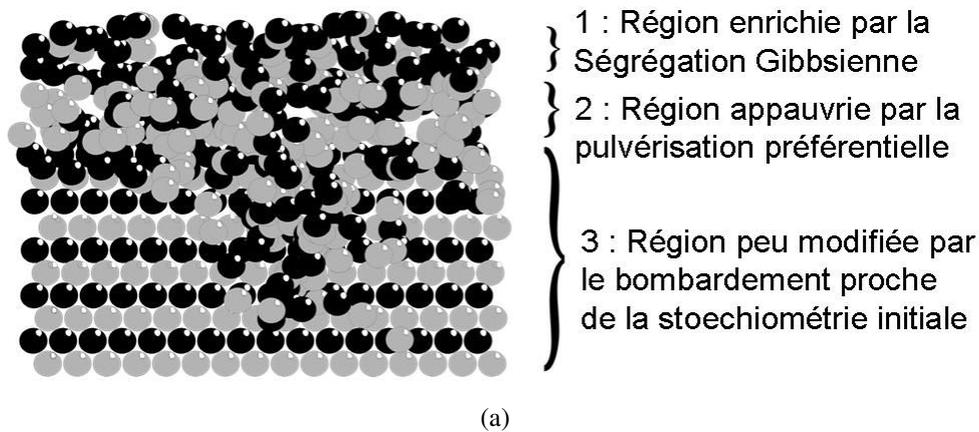


FIG. II.13 - a) Schéma de la distribution locale d'une cible modifiée par le rendement de pulvérisation et la ségrégation Gibbsienne. b) Profils de l'abondance du Ge en fonction de la profondeur dans le régime d'équilibre pour différentes températures. La cible est un alliage Ni(0.9)-Ge(0.1) qui est bombardé par des ions Ne^+ de 3 keV [37].

nécessairement à retrouver la disposition chimique initiale. En particulier, lorsque la stoechiométrie est perturbée par l'ion implanté ou les mécanismes de pulvérisation préférentielle.

La température de la cible est un critère particulièrement important pour ces mécanismes (Cf. la figure II.13(b)). Pour les basses énergies, la diffusion reste faible devant les processus cinétiques ou de pulvérisation préférentielle mais lorsque la température augmente (environ 20% de la température de fusion du matériau [38]), la diffusion peut devenir dominante.

Ces mécanismes de pulvérisation et de diffusion sont bien connus et définis indépendamment. Lors du bombardement ionique, ils rentrent en concurrence et rendent alors la prédiction du profil des concentrations à la surface complexe [39, 40, 41].

Ce phénomène a été observé pour un grand nombre de cas d'alliages métalliques [39, 42, 43] ou de semi-conducteurs [33, 40, 44, 45, 46, 47, 48]. A titre d'exemple, nous prendrons les cas de l'InP et du GaAs que nous étudierons pendant les travaux de la thèse.

Dans le cas de l'InP, le Phosphore est pulvérisé préférentiellement à cause de sa masse légère par rapport à l'Indium. Nous observons donc un enrichissement global en In dans la région de la surface (région 2 de la fig II.13(a)). La ségrégation tend à augmenter la proportion de P sur les premières couches de la surface (région 1). J. Zemek [44], dans son étude de l'InP sous un bombardement d'ions Xe^+ , a effectivement observé des variations de la composition proche de la surface avec une concentration globale de l'In supérieure à la stoechiométrie initiale. Il a également observé un enrichissement en P sur les premières couches de la surface mais uniquement pour des doses d'ions incidents faibles.

Pour le GaAs, les masses des composants sont proches. Par conséquent, l'émission préférentielle de l'Arsenic est un effet dû à la différence de l'énergie de liaison ($U_{As} < U_{Ga}$). Nous aurons donc une augmentation globale de la proportion de Gallium dans le régime d'équilibre. De même que précédemment, la littérature observe cet enrichissement en Ga avec des variations du rapport Ga/As en fonction de l'énergie d'impact [33, 45]. Comme pour l'InP, la ségrégation Gibbsienne induite par le bombardement ionique tend à créer un enrichissement en As sur les premières couches atomiques [46, 47].

De manière générale, nous remarquons qu'il n'existe que peu de mesures directes des concentrations suite au bombardement ionique. Ceci s'explique premièrement par la nécessité de les mesurer *in-situ*, car la surface, une fois exposée à l'air, subira d'autres mécanismes de diffusion (en grande partie dus à l'oxydation) qui masqueront les éventuelles variations dues au bombardement. La seconde raison est qu'il reste difficile de mesurer et surtout de quantifier la composition sur l'extrême surface.

2.4.5 La morphologie de la surface

De nombreuses études [49] ont montré que la morphologie de surface d'un matériau est modifiée par le bombardement ionique. Le plus souvent, ce sont des structures en forme de vagues ou de rides similaires à celles observables sur les dunes de sable du désert (Cf. la figure II.14).

La théorie la plus couramment utilisée est celle de R. Bradley [51]. Elle décrit efficacement l'apparition des structures de type vague ou ride avec en particulier leurs fréquences qui dépendent de l'angle d'incidence, de l'énergie d'impact et surtout de la dose incidente (ions/cm²) sur la surface.

Nous avons vu que le rendement de pulvérisation est modifié localement par les rugosités. Lorsque l'angle est proche de la normale, le rendement local est supérieur sur les parties inclinées par rapport à la surface. Ceci tend donc à accentuer la rugosité initiale. La rugosité finale sera

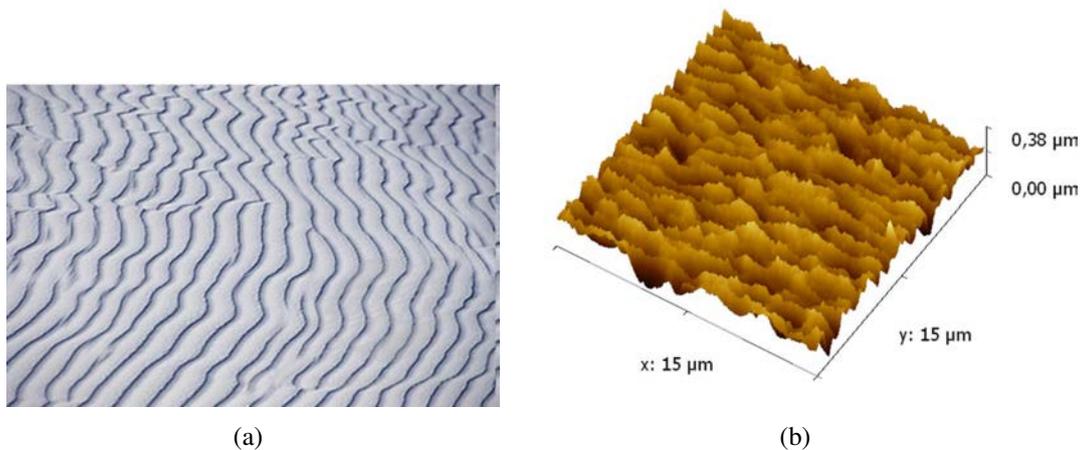


FIG. II.14 - a) Rides formées sur les dunes du désert du Nouveau-Mexique [50].
 b) Mesure AFM d'une surface de GaAs bombardée par des ions Cs⁺ avec une énergie d'impact de 5 keV et un angle d'incidence de 30°. Nous pouvons observer une série de rides perpendiculaires au faisceau incident.

donc sensible à la préparation initiale de la surface [52]. Pour des incidences non rasantes, ce sont des rides perpendiculaires au faisceau qui sont le plus souvent observées [53]. Elles seront parallèles au faisceau pour une incidence supérieure à 50° par rapport à la normale. Le plus souvent, la hauteur de ces rides reste de quelques centaines de nanomètres. Néanmoins, S. Duncan [54] a observé des structures à l'échelle du micron sur le Si, le GaAs et l'InP sous bombardement O₂⁺ et Cs⁺ pour des doses importantes ($\approx 10^{20}$ ions/cm²).

Il est important de réduire la rugosité lors de l'analyse par des ions car, avec les effets de mélange atomique, ceci est une des limites de la résolution en profondeur. Même si l'amplitude diminue avec l'énergie, elle est encore présente à basse énergie d'impact [55]. Elle peut également être réduite en utilisant des angles d'incidences obliques plutôt que proches de la normale à la surface de la cible.

Une autre solution utilisée pour limiter le développement de structure à la surface de la cible consiste à effectuer des rotations sur la zone pulvérisée. Bien que cela réduise fortement les rides et les amplitudes, la surface tend à conserver des structures en pointes "nano-dots" [56] qui limitent la résolution à quelques nanomètres quelles que soient les conditions de bombardement utilisées.

Lorsque la cible est chauffée à haute température, la rugosité est fortement réduite par la diffusion des atomes qui tendent alors à reformer les réseaux cristallins et à aplanir la surface. Néanmoins, la diffusion thermique perturbe également la totalité de la cible en augmentant l'efficacité des processus de migrations.

II.3 Les paramètres de l'émission de la matière

Dans cette partie, nous nous intéresserons au comportement des atomes de la cible à partir du moment où ils quittent le matériau et tout particulièrement à la distribution angulaire et aux mécanismes qui y sont liés.

3.1 La matière émise

Les particules émises hors de la cible sont en premier lieu les électrons. En effet, l'énergie de liaison des électrons, surtout ceux des couches électroniques externes de l'atome, est faible par rapport aux liaisons entre atomes. Par conséquent, l'ionisation est un moyen privilégié pour la matière d'évacuer l'énergie apportée par les ions incidents. Bien entendu, la quantité varie fortement en fonction des paramètres de bombardement et de la cible. Ces électrons sont parfois utilisés en SIMS, et le sont également dans le prototype Storing Matter, pour faire de l'imagerie et éventuellement repérer les zones à analyser.

Les autres particules émises, et qui nous intéressent plus dans cette étude, sont les atomes, les agrégats (clusters) ou encore les molécules. La majeure partie de la matière émise est neutre et comme nous l'avons vu précédemment, la quantité de matière ionisée dépendra principalement de l'environnement chimique du matériau pulvérisé.

En fonction des paramètres d'impact, la matière sera plus ou moins fractionnée avant d'être émise. Le paramètre important est la dose d'énergie amenée par unité de surface [57].

Dans le cadre du SIMS dynamique, la matière est émise le plus souvent sous la forme d'atome seul car la dose d'ions par unité de surface est élevée afin de creuser le matériau. Une partie peut néanmoins être émise sous forme de petits agrégats ou encore les atomes peuvent parfois se recomposer en agrégat une fois qu'ils sont éjectés de la cible. Pour le SIMS statique, la dose d'ions incidente est faible. Ainsi, les molécules ne seront fractionnées que partiellement.

Depuis peu, l'utilisation d'agrégats comme projectile permet également de répartir la zone d'impact sur une zone plus large et donc de réduire la fragmentation.

3.2 La profondeur d'origine des atomes émis

Nous avons vu que la concentration des éléments peut varier en fonction de la profondeur de la cible. De plus, il est connu que la distribution angulaire des particules émises et de leurs énergies dépend de leur profondeur d'origine [58, 59].

Bien que la profondeur de pénétration, et donc de la cascade de collisions, soit dans la plupart des cas supérieure à quelques dizaines de nanomètres dans notre gamme d'énergie, les particules émises ne proviennent que de quelques couches atomiques proches de la surface dans la plupart des cas. Ceci s'explique par le fait que l'atome émis doit passer au travers des autres atomes tout en gardant l'énergie suffisante pour s'extraire de la surface. R. Kelly *et al.* [60] définissent la

profondeur moyenne d'origine tel que :

$$\bar{x} = (0.80 \pm 0.10) \cdot \lambda_0 \quad (\text{II.12})$$

en Å, avec λ_0 la distance atomique moyenne pour des cibles élémentaires.

Sur la figure II.15, λ_0 varie fortement d'un élément à l'autre. Nous remarquons que selon la formule II.12, la valeur moyenne de la profondeur varie entre 2 et 4 Å indépendamment de l'énergie d'impact ou de l'angle d'incidence.

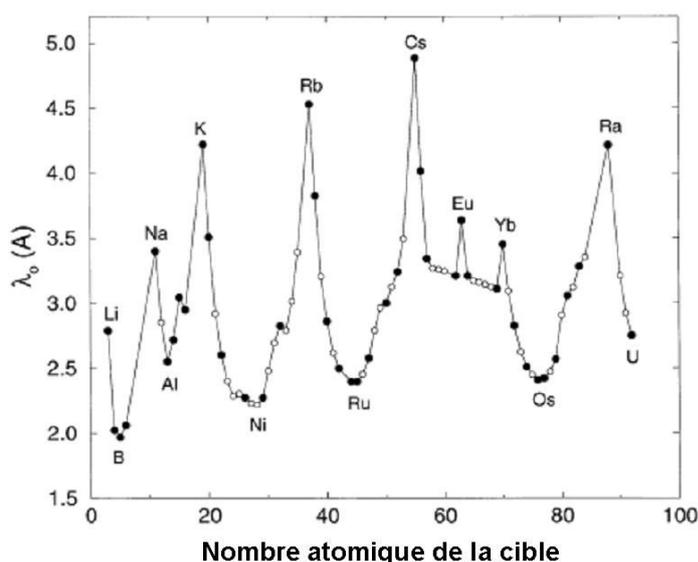


FIG. II.15 - Distance atomique moyenne en fonction du nombre atomique [61]

Cette formule semi-empirique semble donner une bonne approximation néanmoins il n'existe que peu de mesures expérimentales de la profondeur d'origine des particules émises. Ceci s'explique par la complexité de marquer les différentes couches afin de connaître l'origine de la particule émise. Pour cela, certains groupes ont utilisé les mécanismes de ségrégation des composants dans les alliages [62] ou des isotopes [36, 63] d'un même élément afin de distinguer les particules émises à partir de l'extrême surface. En mesurant la variation de la première couche atomique par rapport à la matière émise, ils déterminent quelle est la proportion d'atomes issus de la première et seconde couche. Ainsi, ils ont mesuré que dans la plupart des cas, ce sont les atomes de la première couche qui sont émis majoritairement.

Néanmoins, la validité de ces expériences est régulièrement remise en question à cause de l'importance de l'erreur de ce type de mesure. La grande partie des études est donc faite à partir d'outils de simulation tels que TRIM.SP [64].

De manière générale, les simulations trouvent des profondeurs d'origine supérieures à celle déterminées expérimentalement. Pour les matériaux denses (principalement des métaux), la plupart des atomes émis proviennent de la première couche [65]. A l'inverse, il apparaît que pour les matériaux moins denses tels que les semi-conducteurs, la couche pulvérisée préférentiellement n'est plus obligatoirement la première mais variera en fonction des paramètres d'impact [61]. Néanmoins la valeur moyenne reste proche des valeurs théoriques de la formule II.12.

L'influence de l'énergie d'impact

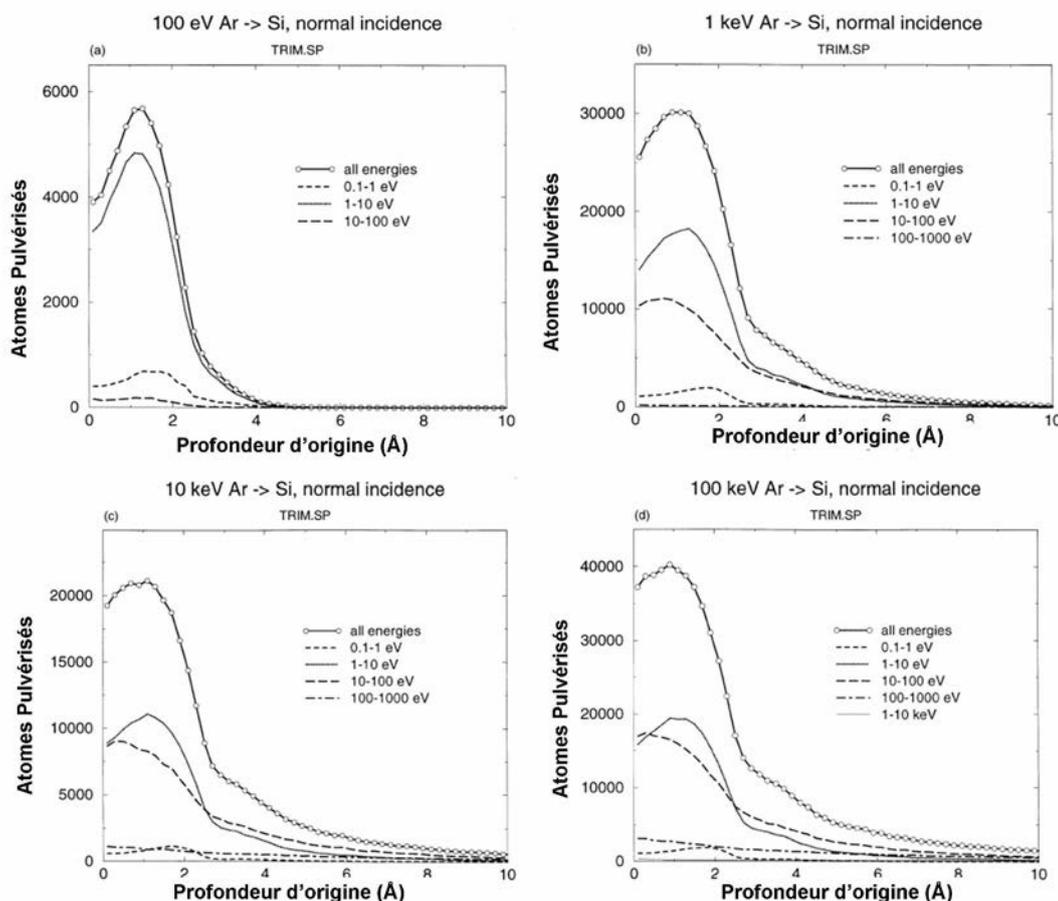


FIG. II.16 - Distribution des atomes de Si pulvérisés par des ions Ar^+ en fonction de leur profondeur d'origine et de la gamme d'énergie de l'atome émis pour quatre énergies d'impact différentes et à incidence normale par rapport à la surface [61].

La figure II.16 [61] présente la distribution des atomes de Si pulvérisés en fonction de leur profondeur d'origine. Sur la figure a) qui correspond à une énergie d'impact de 100 eV, nous pouvons observer que la profondeur d'origine des particules ne correspond pas à l'extrême surface et cela quelle que soit l'énergie de l'atome. A cette énergie, la pulvérisation se fait dans le régime de collisions simples (Cf. la partie II.2.2.1). A incidence normale, il ne peut y avoir d'émission directe par le projectile, il faut donc qu'il soit dévié avant la collision ou que l'atome émis le soit

par un autre atome mis en mouvement à proximité de la surface. La probabilité qu'un atome ait simultanément assez d'énergie et la bonne direction sera plus importante lorsqu'il est proche de la surface.

Lorsque l'énergie d'impact augmente sur les figures II.16b-d), le maximum reste en dessous de la surface mais la proportion d'atomes émis de la première couche augmente. Ceci s'explique par l'accroissement du nombre de particules mises en mouvement. Nous remarquons également que l'augmentation de l'énergie d'impact fournit assez d'énergie à certains atomes des couches profondes pour traverser la cible et être émis puisque le rendement n'est pas nul pour $x_0 = 10 \text{ \AA}$.

L'influence de l'angle d'incidence

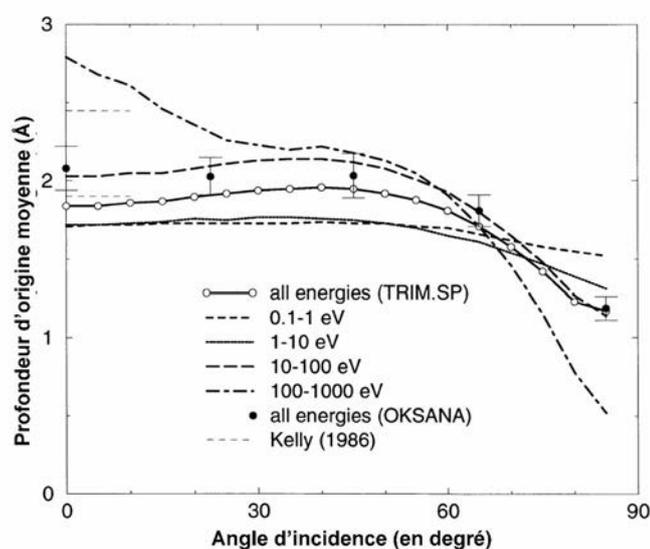


FIG. II.17 - Profondeur d'origine moyenne en fonction de l'angle d'incidence pour une cible de Si bombardée par des ions Ar^+ avec une énergie d'impact de 1 keV [61].

V.I. Shulga et W. Eckstein [61] ont également étudié la profondeur d'origine en fonction de l'angle d'incidence. La figure II.17 montre la profondeur d'origine moyenne des atomes émis en fonction de l'angle d'incidence. Nous pouvons observer, à l'exception des atomes les plus énergétiques, que la profondeur varie peu jusqu'à ce que l'incidence soit supérieure à 60° . Avant cet angle, la valeur reste approximativement 2 \AA soit légèrement en dessous de la surface. Pour les incidences très obliques ($> 60^\circ$), la profondeur moyenne tend vers l'extrême surface. Ceci est vrai même à faible énergie puisque alors la pulvérisation de l'atome par le projectile est possible dès l'extrême surface.

Les autres paramètres

La nature du projectile :

Pour les ions monochargés, la variation de la profondeur d'origine en fonction des projectiles reste faible. Seule une légère diminution de la profondeur moyenne apparaît lorsque la masse augmente. Elle s'explique par l'augmentation du nombre de particules mises en mouvement à

énergie d'impact et cible identiques.

La densité :

Les études numériques [26, 65] tendent à montrer que la profondeur d'origine diminue avec l'augmentation de la densité. Ceci s'explique par l'accroissement de la probabilité de collision pour le projectile mais également pour l'atome en mouvement. Le parcours moyen étant plus faible, l'énergie est déposée plus près de la surface et les atomes en mouvement proches de la surface seront favorisés.

La cristallinité :

De même que les ions incidents peuvent être canalisés plus profondément dans la cible, les atomes peuvent parcourir une plus grande distance si leur direction correspond à celle du réseau cristallin. Dans ce cas, la profondeur d'origine augmente. Ce mécanisme ne sera apparemment vrai que dans des matériaux peu denses [65].

3.3 La distribution angulaire dans la littérature

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la distribution angulaire des particules émises est un paramètre-clé de la collection pour le projet Storing Matter. A ce titre, elle représente donc une grande partie des travaux qui ont été effectués aux cours de la thèse. Dans cette partie, nous introduirons les mécanismes qui la contrôlent afin de définir les paramètres qui la feront varier. Puis, nous montrerons les résultats significatifs issus de la littérature qui nous ont servis de points de comparaison lors de l'analyse des données acquises pendant le travail de la thèse.

La profondeur d'origine et la direction d'un atome mis en mouvement influent sur sa probabilité d'émission. De même, la probabilité d'une particule d'être émise dans une direction va dépendre de sa position d'origine. Dans l'approximation du régime des cascades linéaires [18], P. Sigmund prévoit une émission telle que :

$$\frac{dY}{d\Omega} \propto \cos^n(\theta) \quad (\text{II.13})$$

Avec Y le rendement de pulvérisation, Ω l'angle solide et θ l'angle d'émission défini par rapport à la normale à la surface. L'exposant n est un paramètre variable qui dépend principalement du développement de la cascade. En fonction de l'énergie d'impact, cet exposant peut varier de 0 à 3. Sa valeur est d'autant plus haute que les cascades sont développées en profondeur dans la cible.

Pour des basses énergies (< 1 keV), nous sommes, dans la plupart des cas, proche du régime de collisions simples. Les cascades sont alors peu nombreuses. L'exposant n est inférieur à 1 et sera d'autant plus faible à mesure que l'énergie d'impact tend vers l'énergie de seuil. La forme

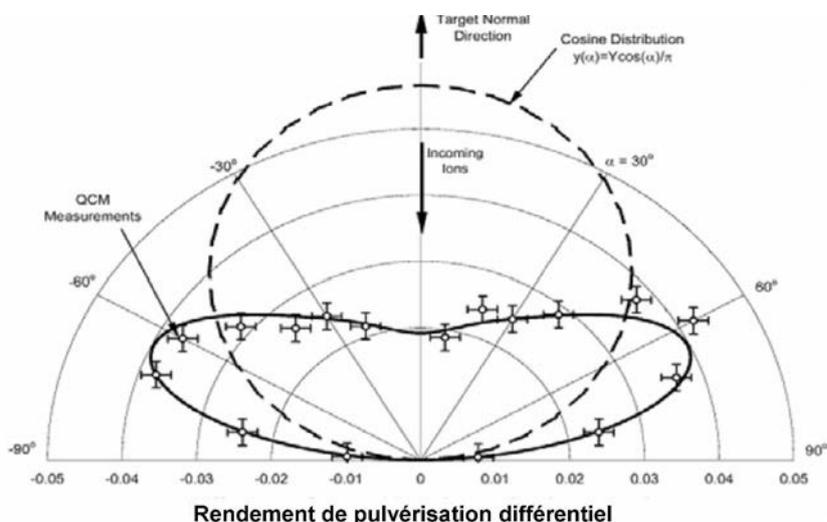


FIG. II.18 - Distribution angulaire des particules émises pour une incidence nulle. La courbe pleine correspond à une distribution de type sous-cosinus. La courbe en pointillée correspond à la distribution avec l'exposant $n=1$ [66].

de la distribution angulaire sera donc de forme sous-cosinus avec une émission supérieure pour les angles d'émissions obliques que pour les angles proches de la normale à la surface [67].

Pour des énergies supérieures, la distribution sera de forme sur-cosinus avec une augmentation de n pour des énergies d'impact croissantes [68, 69]. La figure II.18 présente les deux cas pour une incidence nulle. La ligne continue correspond à la distribution due à des impacts de basse énergie et donc une forme de type sous-cosinus. La ligne en pointillée correspond à une distribution de type cosinus.

De manière générale, plus la profondeur d'origine est importante plus la probabilité de l'atome d'être émis avec une incidence vers la normale est forte. A l'inverse, les atomes avec une émission oblique viendront donc majoritairement des couches proches de la surface.

Bien que la pulvérisation sous bombardement oblique ait été étudiée dans différentes disciplines et sous diverses conditions, il n'existe pas de théorie ou d'outils qui permettent de la prédire efficacement. Ceci s'explique principalement par la multiplicité des mécanismes qui y participe. Les paramètres qui contrôlent l'émission de la matière sont :

- l'angle d'incidence,
- la nature de l'ion,
- l'énergie d'impact,
- le rapport des masses ion/atome,
- le rapport des masses atome_i/atome_y pour les cibles composées de plusieurs éléments,
- la composition de la cible (pulvérisation préférentielle, ségrégation, etc...),
- la cristallinité,
- la rugosité.

Nous nous intéresserons dans cette thèse uniquement aux ions monochargés lourds ($m_{ion} >$ plusieurs dizaines de masses atomiques). Comme nous avons vu au cours des parties précédentes

de ce chapitre, le principal effet de variation en fonction de l'espèce de l'ion est celui dû à sa masse au travers des effets cinétiques des collisions dans la cible.

L'influence de l'angle d'incidence

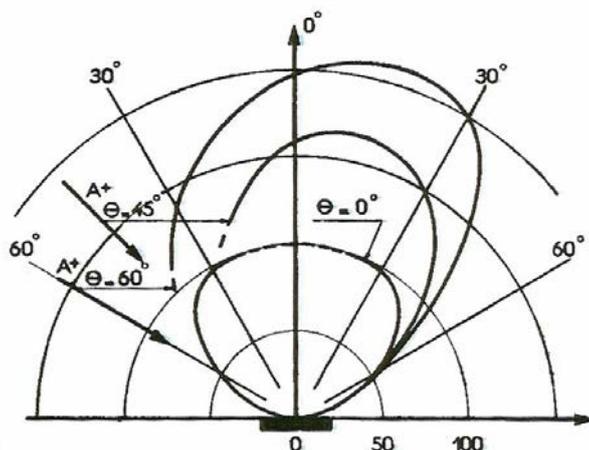


FIG. II.19 - Distribution angulaire des ions Al^+ émis par bombardement d'ions Ar^+ sur cible d'Al avec une énergie d'impact de 8 keV pour trois angles d'incidences (0° , 45° et 60°). Nous pouvons observer que la forme de la distribution est peu modifiée mais que la direction préférentielle d'émission s'écarte de la normale à la surface vers la direction spéculaire [70].

Lorsque l'angle d'incidence s'écarte de la normale, la formule II.13 n'est plus valable. La distribution en cosinus persiste globalement mais elle ne sera plus centrée sur la normale mais dans une direction préférentielle qui dépendra des paramètres de bombardement primaire et de la cible (Cf. la figure II.19). Ce changement de direction préférentielle sera d'autant plus sensible aux paramètres d'impact que l'énergie incidente est faible. En effet, si le nombre de cascades décroît, alors la pulvérisation sera plus sensible aux paramètres des collisions binaires (soit l'énergie et les masses mises en jeu) et à l'angle d'incidence entre le faisceau et la surface de la cible.

Dans notre étude, nous nous intéresserons en particulier aux angles d'incidence obliques, car c'est une condition *a priori* indispensable pour la pulvérisation et la collection efficace de la matière dans Storing Matter.

L'influence de l'énergie d'impact

L'énergie d'impact est le paramètre le plus important car la distribution angulaire est très sensible à la profondeur du développement de la cascade. Si l'énergie n'est pas suffisante pour développer des cascades de collisions, alors le processus dominant sera celui des chocs simples avec une conservation plus ou moins importante de l'information initiale, en particulier de l'angle d'incidence [71].

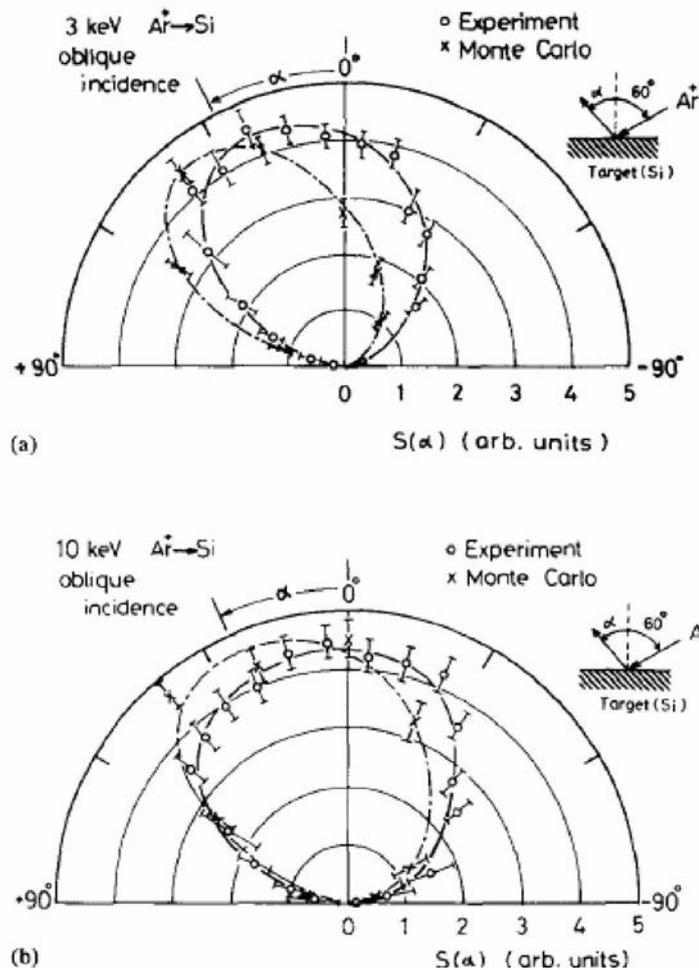


FIG. II.20 - Distributions angulaires du Si pour un bombardement d' Ar^+ avec une incidence de 60° par rapport à la normale à la surface et pour deux énergies d'impact 3 keV (en haut) et 10 keV (en bas). La direction préférentielle expérimentale pour 3 keV est à environ 25° . Pour 10 keV, la distribution est de forme cosinus centrée sur la normale [72].

La figure II.20 montre la distribution angulaire du Si pour deux énergie d'impact est une incidence de 60° [72]. Nous pouvons observer sur les courbes expérimentales que la distribution tend vers la normale lors que l'énergie augmente.

Le rapport des masses

A basse énergie, les paramètres cinétiques sont particulièrement importants car une grande partie des particules est émise après une collision directe avec le projectile ou après un nombre faible de collisions. Dans ces conditions, le rapport des masses entre l'atome cible et l'ion est crucial.

Si l'ion est plus léger que l'atome de la cible, il faut que l'atome fasse plusieurs collisions avant de pouvoir être émis. Néanmoins l'ion peut être facilement rétrodiffusé et donc il pourra éventuellement remonter vers la surface pour émettre un atome. Dans les deux configurations,

l'influence de l'angle d'incidence sera réduite et la composante de l'émission vers la normale à la surface reste forte.

Si les masses sont proches, alors la transmission d'énergie est maximum et la probabilité que l'atome soit émis dans la direction opposée au faisceau est forte.

Si l'ion est plus lourd, les deux particules partent vers l'avant. Exceptés pour les angles rasants, il faudra un certain nombre de collisions avant que l'atome ne soit émis. La distribution angulaire tendra plutôt vers la normale.

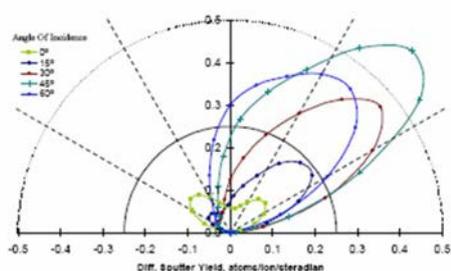


Figure 16. Differential yield distributions at varying angles of incidence for 500 eV Xe⁺ on Mo. Typical of Z ratio > 0.5 results at low energy.

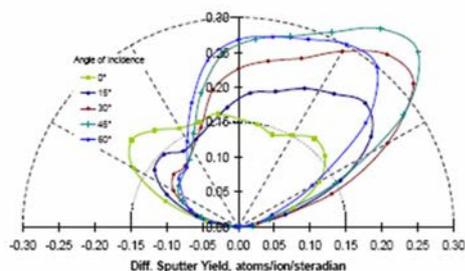


Figure 17. Differential yield distributions at varying angles of incidence for 500 eV Kr⁺ on W. Typical of Z ratio < 0.5 results at low energy.

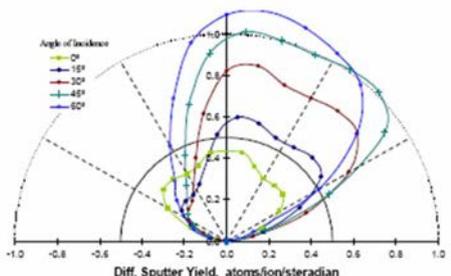


Figure 18. Differential yield distributions at varying angles of incidence for 1500 eV Xe⁺ on Mo. Typical of Z ratio > 0.5 results at high energy.

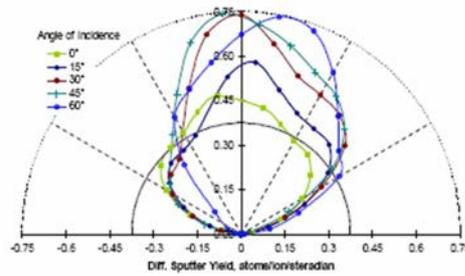


Figure 19. Differential yield distributions at varying angles of incidence for 1500 eV Kr⁺ on W. Typical of Z ratio < 0.5 results at high energy.

FIG. II.21 - Distribution angulaire de l'émission pour différents angles avec [73] :

- A : Xe⁺ sur Mo, rapport de masses de 0.73 et une énergie incidente de 500 eV
- B : Xe⁺ sur Mo, rapport de masses de 0.73 et une énergie incidente de 1500 eV
- C : Kr⁺ sur W, rapport de masses de 2.19 et une énergie incidente de 500 eV
- D : Kr⁺ sur W, rapport de masses de 2.19 et une énergie incidente de 1500 eV

La figure II.21(A et B) présente la distribution angulaire du Mo pulvérisé par des ions Xe⁺ pour différents angles d'incidences et pour deux énergies d'impact : 500 eV et 1500 eV. Le rapport de la masse des particules est de 0,73. Nous remarquons que la distribution angulaire est effectivement proche de la direction spéculaire pour l'énergie la plus basse. Lorsque l'énergie augmente, le développement des cascades de collisions augmente la proportion de particules émises vers la normale.

Dans le second cas (C et D), le rapport entre l'atome de W et l'ion de Kr⁺ est de 2,19. L'ion est plus léger que la cible. Nous retrouvons effectivement une distribution angulaire du W avec une contribution plus forte vers la normale même à basse énergie (500 eV). La distribution pour 1500 eV est fortement piquée vers la normale. La forme en sur-cosinus est alors synonyme que le régime de cascades de collisions est atteint.

La cristallinité

De même que pour la pulvérisation, le réseau cristallin de la cible peut canaliser les atomes émis. La littérature montre qu'effectivement, pour les métaux denses en particulier, l'émission de la matière se fait préférentiellement dans les directions correspondantes au réseau cristallin [74, 75, 76].

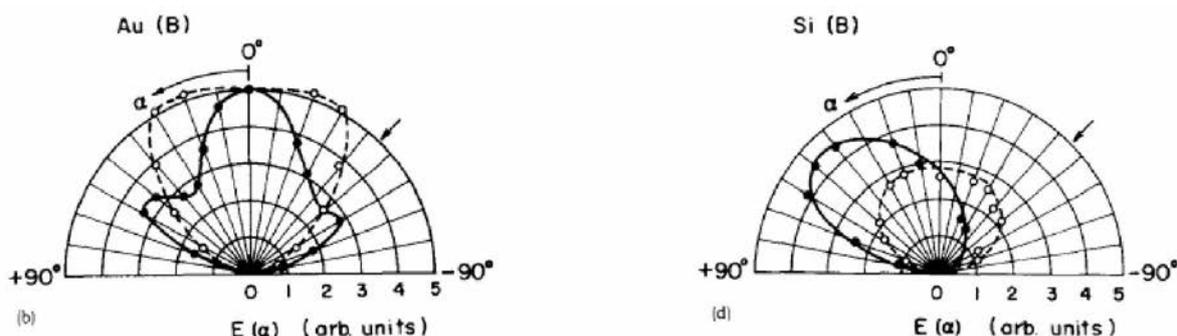


FIG. II.22 - Distribution angulaire de l'Au (220) (à gauche) et du Si (100) (à droite) pour un bombardement d' Ar^+ avec une incidence de 45° et une énergie d'impact de 1 keV. Dans le cas de l'or, la distribution angulaire dépend des directions préférentielles du cristal tandis que le silicium ne semble pas en dépendre [74].

Comme nous pouvons l'observer sur la figure II.22, un cristal d'Au peut avoir une distribution angulaire modifiée par son réseau cristallin alors que dans les mêmes conditions de bombardement le Si n'y sera plus sensible. Une étude sur l'Au avec une énergie d'impact supérieure (20 keV) [75] montre également que ce phénomène dépend peu de ce paramètre.

La rugosité

La rugosité peut également modifier la distribution angulaire. Elle tend surtout à limiter l'émission vers les angles obliques par effet d'ombre [77]. Si une particule est émise avec un angle d'émission rasant à la surface, elle peut être stoppée par les rugosités. Pour des incidences rasantes, la rugosité peut stopper le faisceau sur une région dont la normale est différente de la normale à la surface. Dans ce cas, la direction préférentielle d'émission sera modifiée par rapport à l'émission d'une surface plane.

Le cas des matériaux binaires

Nous avons précédemment vu que la distribution angulaire des atomes de la cible dépend de leurs profondeurs d'origine. De plus, nous avons également vu que dans le cas des matériaux composés de plusieurs éléments chimiques, les phénomènes de pulvérisation préférentielle et de migrations modifient la composition de la cible dans la région à proximité de la surface. Ceci a pour conséquence que seule une partie de la distribution angulaire des particules émises est représentative de la cible [40, 58].

Nous reprenons l'exemple de l'InP et du GaAs que nous avons déjà pris pour illustrer les effets de la ségrégation Gibbsienne et qui nous serviront par la suite dans le travail de la thèse. Il n'existe pas à notre connaissance d'étude faite avec une incidence oblique pour ces deux cibles, nous utiliserons donc des études à incidence normale [78, 79].

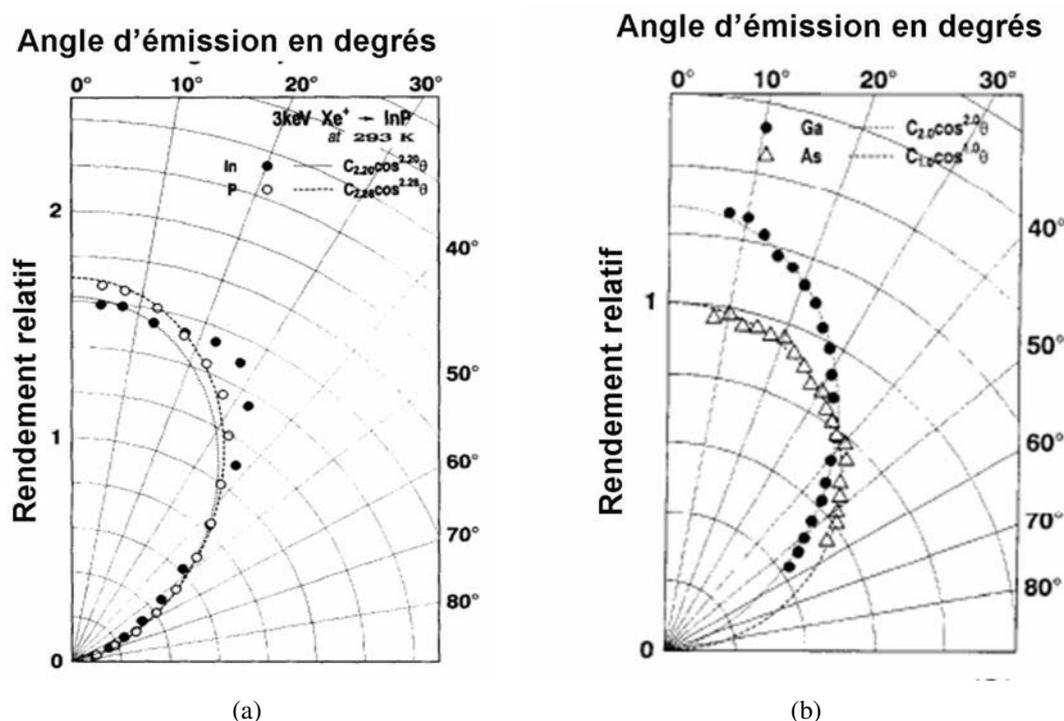


FIG. II.23 - a) Distribution angulaire de l'InP sous bombardement d'ions Xe^+ avec une incidence normale à la surface à 3 keV. La distribution angulaire du P est plus piquée vers la normale que celle du In [78].
 b) Distribution angulaire du GaAs sous bombardement d'ion Ar^+ avec une incidence normale à la surface à 1 keV. La distribution angulaire du Ga est plus piquée vers la normale que celle de l'As [79].

Dans le cas de l'InP, illustré par la figure II.23(a), les deux distributions angulaires sont de type sur-cosinus. Néanmoins, l'exposant n du cosinus est plus fort pour le P que pour l'In. Nous avons donc un enrichissement en P à la normale et en In pour les angles d'émission obliques. M. Tanemura [78] suggère que ceci est la conséquence d'un enrichissement d'In à l'extrême surface de la cible. Dans la mesure où c'est le P qui est émis préférentiellement, ceci indique que le processus de pulvérisation préférentielle est dominant.

Dans le cas du GaAs, la figure II.23(b) montre la distribution de l'As et du Ga sous un bombardement d'ions Ar^+ avec une énergie d'impact d'1 keV. Nous pouvons observer que c'est la distribution du Ga dont l'exposant n du cosinus est le plus grand. Il y a donc un enrichissement en As pour l'émission oblique. Ceci peut être expliqué par la présence d'un enrichissement de la

première couche en As dû à la ségrégation.

Nous noterons également que ce mécanisme est également visible pour les effets de migration entre isotopes dans un matériau composé d'un seul élément chimique [80].

II.4 Conclusions

Nous avons vu dans ce chapitre que les mécanismes de la pulvérisation et surtout de l'émission sont des phénomènes complexes. Ces processus dépendent de très nombreux paramètres liés au bombardement primaire à la cible. Chaque phénomène pris séparément est désormais bien compris. Néanmoins, c'est l'addition et parfois la concurrence entre ces mécanismes qui rendent difficilement possibles les prédictions de comportement lors de la variation d'un ou plusieurs paramètres.

Les rendements de pulvérisation ont été étudiés avec soin au cours des dernières décennies avec l'utilisation croissante de la pulvérisation ionique dans divers domaines tels que l'analyse de surface et la gravure nanométrique. De plus, des codes de calculs basés sur le modèle des collisions binaires procurent une bonne estimation du rendement de pulvérisation. Seuls les mécanismes de la migration restent encore difficiles à prédire.

A l'inverse, la distribution angulaire de la matière émise est encore mal comprise, en particulier dans le cas d'incidence oblique. Bien qu'elle concerne également plusieurs domaines de recherche, la difficulté pour la mesurer et la quantifier fait que le nombre d'expériences est encore limité. De plus, les interconnexions des paramètres font qu'il est difficile de comparer les résultats des expériences publiées par d'autres chercheurs si un des paramètres (l'angle d'incidence, la dose, etc. . .) est trop éloigné de nos conditions de bombardement primaire.

Le travail de la thèse se concentre sur l'étude de quatre matériaux : deux monoatomiques (le Si et le Ge) et deux binaires (GaAs et l'InP). Ces matériaux ayant été bien étudiés pour leurs utilisations dans l'électronique, les mécanismes qui y sont mis en jeu sont bien connus. A notre connaissance, il n'existe que peu ou pas d'études de la distribution angulaire de ces derniers sous bombardement ionique. Dans le cadre de la thèse, nous avons donc développé un dispositif expérimental et un protocole d'analyse basé sur la technique SIMS, afin d'étudier la distribution angulaire de la matière émise sous un bombardement oblique d'un ion lourd : le Cs⁺.

Une attention particulière sera amenée aux matériaux binaires afin de comprendre à quelles conditions d'analyse et de collection le dépôt dans l'instrument Storing Matter peut représenter l'échantillon initial en terme de composition chimique et de stœchiométrie.

LE DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL DE L'ÉTUDE DE LA DISTRIBUTION ANGULAIRE

Sommaire

III.1 Les techniques d'étude de la distribution angulaire	52
III.2 L'instrument CMS	53
III.3 Le collecteur	55
III.4 Les cibles	57
III.5 La pulvérisation	59
III.6 Détermination de la distribution angulaire par analyse SIMS	61

Dans le premier chapitre, nous avons vu qu'un des paramètres-clés de la collection de la matière dans le projet Storing Matter est la distribution angulaire des particules émises. Or, nous avons vu dans le chapitre précédent que la distribution angulaire de la matière pulvérisée peut varier en fonction de plusieurs paramètres liés à la cible ou au bombardement des ions primaires. Un des travaux de la thèse est donc de mesurer ces distributions angulaires pour différents matériaux et différents paramètres de bombardement.

Dans la mesure où il n'existe que peu de mesures de la distribution angulaire de la matière émise sous bombardement oblique dans la littérature, le principal objectif du travail de la thèse est de mesurer expérimentalement la quantité de matière éjectée en fonction de la direction d'émission. Dans le cas des matériaux composés de deux éléments chimiques, il convient également de s'assurer que la stœchiométrie de la matière collectée correspond effectivement à la cible initiale.

Pour cette étude, nous avons choisi d'utiliser une technique reposant sur un collecteur disposé sur un support cylindrique suivie d'une analyse du dépôt par SIMS.

Nous présenterons dans un premier temps l'étude bibliographique et les raisons qui ont conduit à choisir cette méthode.

Puis, nous décrirons le dispositif expérimental en trois parties. La première présente l'instrument CMS qui a servi pour la pulvérisation de la cible et l'analyse du dépôt. Les parties suivantes expliqueront respectivement le choix de l'utilisation d'un collecteur cylindrique et des cibles utilisées pour l'étude.

Enfin, nous décrirons en détails les étapes de pulvérisation, d'analyse et de traitement des données qui permettront d'obtenir la distribution angulaire de la matière émise et ainsi l'évolution de la composition en fonction de l'angle d'émission.

III.1 Les techniques d'étude de la distribution angulaire

Les atomes pulvérisés par le bombardement ionique sont majoritairement neutres. Ils ne peuvent donc pas être détectés directement. Dans ces conditions, il existe deux solutions pour mesurer la distribution angulaire de la matière émise : soit il faut la rendre détectable, soit il faut la collecter.

Les principales techniques pour rendre les atomes neutres détectables sont l'utilisation d'un laser ou d'un bombardement d'électrons pour post-ioniser. Les ions sont ensuite détectés par la lecture de l'émission lumineuse de désexcitation des atomes (LIF) [81, 82] ou par une analyse par spectrométrie de masses [4]. Ces techniques permettent une bonne mesure angulaire (l'erreur de mesure est $\approx 3^\circ$) mais la quantification reste complexe et surtout elles demandent une installation dédiée, très lourde et coûteuse. Elles ne sont pas utilisables dans notre contexte.

La technique de collection de la matière est la plus utilisée. Nous allons en décrire quelques unes en présentant leurs avantages et leurs défauts.

Une équipe de recherche [71] a mesuré la distribution angulaire à l'aide d'une balance à quartz. Ceci a l'avantage d'être une mesure directe. Néanmoins, elle nécessite comme la post-ionisation une installation dédiée et surtout elle ne permet pas de distinguer les atomes collectés.

Les techniques suivantes reposent sur le dépôt de la matière pulvérisée sur un collecteur puis une analyse subséquente de ce dernier afin de déterminer sa composition.

La mesure par analyse d'une sonde électronique [78, 79, 83] est intéressante car elle est quantitative et peut être faite avec une bonne résolution latérale (donc angulaire). Néanmoins, elle nécessite un dépôt très épais (quelques microns).

Une autre méthode consiste à dissoudre et à analyser chimiquement le collecteur [77]. Cette méthode peut être complexe pour certaines cibles. De plus, la découpe nécessaire du collecteur limite la résolution angulaire.

Enfin, l'analyse par RBS (Rutherford Back-Scattering) [84] est *a priori* une des meilleures solutions. Elle est quantitative et elle ne nécessite que quelques nanomètres d'épaisseur pour le dépôt. Elle est néanmoins limitée par sa résolution spatiale (environ 1mm) et surtout la qualité de la quantification peut considérablement décroître en fonction des masses mises en jeu. Plus

exactement, la technique aura du mal à détecter les atomes légers si la concentration en atomes lourds est forte tel que le P dans l'In pour une cible d'InP.

Nous avons donc choisi de développer un protocole de mesure de la distribution angulaire à partir d'analyse par SIMS. Celle-ci nous permet d'analyser tous les éléments du tableau périodique avec une bonne résolution spatiale (donc angulaire). Les profils en profondeur permettent de déterminer l'épaisseur du dépôt avec une résolution correcte pour des épaisseurs de l'ordre de la centaine de nanomètres. Néanmoins, l'analyse de la composition des dépôts ne sera que qualitative.

III.2 L'instrument CMS



FIG. III.1 - *Photo de l'instrument CMS.*

L'étude expérimentale s'est déroulée en grande partie sur l'instrument CMS (Cation Mass Spectrometer, voir figure III.1). Ce dernier est un instrument d'analyse SIMS dynamique. Ce prototype fut développé au sein du laboratoire afin d'améliorer la quantification dans les analyses SIMS. Il fut l'objet de deux thèses dans les locaux du SAM ; nous ne développerons donc dans cette partie que le minimum nécessaire à la compréhension des travaux. Des informations complémentaires pourront être trouvées dans les travaux de thèses de Tom Wirtz [6] et de Patrick Philipp [8] ainsi que dans leurs articles respectifs [7, 9].

L'instrument dispose de :

- une enceinte sous ultravide (de l'ordre de 10^{-8} mbar),
- une optique d'extraction des ions secondaires suivie d'un système de sélection en masse et de détection,
- deux canons à ions (un de Cs^+ et l'autre de Ga^+) disposés à 45° de part et d'autre de l'optique d'extraction,
- un porte-échantillon et son manipulateur à 5 axes (x,y, z, rotation et élévation),
- une source de Cs neutre (qui ne sera pas utilisée au cours des travaux de la thèse).

L'optique secondaire est un spectromètre de SIMS conçu par CAMECA et modifié pour les besoins de l'instrument [6, 8]. Lors des analyses par SIMS, les ions secondaires sont extraits en appliquant une tension de ± 4500 V sur le porte-échantillon, tout en conservant l'électrode d'extraction à la masse. Le faisceau de particules accélérées par la différence de potentiel est focalisé et filtré en masse grâce à un spectromètre de masse magnétique à double focalisation. Enfin, le signal est mesuré par un multiplicateur d'électrons ou une cage de Faraday en fonction de son intensité.

Le travail de la thèse a été principalement effectué avec le canon à ions Cs^+ . Il permet un bombardement primaire de Cs^+ avec une énergie d'impact entre 2 et 10 keV et un courant allant jusqu'à 40 nA. En fonction des conditions, le faisceau peut être focalisé en un spot dont le diamètre fait entre $50 \mu\text{m}$ et $200 \mu\text{m}$ pendant la phase de dépôt et environ $50 \mu\text{m}$ pendant la phase d'analyse.

Le porte-échantillon dispose d'une cage de Faraday qui nous permet de mesurer le courant primaire du faisceau d'ions avant et après chaque étape de l'expérience. Le manipulateur porte-échantillon permet de placer le dispositif de collection par rapport au faisceau incident pendant la phase de pulvérisation-collection. Pour cela, nous utilisons les cinq axes de déplacements.

Pendant la phase d'analyse, le manipulateur permet d'optimiser la hauteur par rapport à l'optique d'extraction pour un signal maximum. Nous l'utilisons également pour déplacer la zone d'analyse le long du collecteur afin de déterminer la distribution spatiale de l'épaisseur du dépôt.

Le déplacement se fait avec un pas de $100 \mu\text{m}$. Ceci correspond à peu près à l'erreur possible de positionnement qui, nous le verrons par la suite, est une des sources d'erreurs sur la mesure de l'angle.

Durant les travaux de la thèse, l'instrument CMS est utilisé selon deux configurations :

Pour la conception du dépôt

Le canon de Cs^+ est utilisé afin de pulvériser l'échantillon. Le canon sera dans ce cas utilisé avec une énergie d'accélération variable. L'angle d'incidence sur la cible peut-être modifié de 30° à 60° en inclinant le porte échantillon. Le courant d'ions émis pour cette utilisation est typiquement de l'ordre de 30 nA.

Pour l'analyse du dépôt

L'instrument est utilisé en condition classique de SIMS dynamique. Les ions Cs^+ sont accélérés

à 8,5 keV et nous appliquons un potentiel de 4,5 kV sur le porte-échantillon afin d'extraire les ions positifs. Nous décrivons le protocole d'analyse du dépôt plus précisément dans la partie suivante de ce chapitre.

III.3 Le collecteur

Nous avons vu dans la première partie de ce chapitre que la meilleure solution à notre disposition pour étudier la distribution angulaire de la matière émise est l'utilisation d'un collecteur. Nous décrivons dans cette partie le dispositif qui a été utilisé en expliquant les raisons qui nous ont amenés à utiliser une feuille de cuivre courbée dans un demi cylindre en guise de collecteur.

3.1 Le porte collecteur cylindrique

Pour obtenir une collection de la matière indépendante de l'angle d'émission, il est nécessaire que :

- les atomes se déposent sur le collecteur avec un angle d'impact constant,
- l'angle solide de la matière émise Ω soit également indépendant de l'angle d'impact.

Seul un collecteur sphérique le permet dans toutes les directions pour un point d'émission en son centre. L'angle d'arrivée de la matière sur la surface du collecteur reste alors normal à la surface de ce dernier et l'angle solide Ω ne dépend que du rayon de la sphère R tel que : $\Omega \propto \left(\frac{1}{R}\right)^2$. Or le collecteur doit pouvoir être analysé avec la technique SIMS, ce qui implique qu'il puisse être mis à plat.

Les deux conditions (demi-sphère et mise à plat) sont malheureusement incompatibles. Un compromis a néanmoins été trouvé en utilisant un collecteur semi-cylindrique et en ne mesurant que la partie de la matière collectée sur la ligne d'intersection du collecteur et du plan perpendiculaire contenant le faisceau primaire. Sur cette ligne, la collection est équivalente à celle d'une sphère mais dans ce cas seule la distribution angulaire selon l'axe polaire peut être directement mesurée.

Afin de maintenir le support dans sa forme courbée, il a été nécessaire de faire fabriquer une pièce métallique. Les photos de la figure III.2 montrent le dispositif sous différents angles. Il est composé de deux parties. La première (en haut à gauche) permet de placer et de fixer la cible par dessous au centre du dispositif. Les deux rainures au dessus et en dessous de l'emplacement de l'échantillon permettent de placer avec précision la seconde pièce (en haut à droite sur la figure III.2).

Celle-ci est une pièce semi-cylindrique d'un rayon de 8 mm. Elle dispose d'une fente de 1,6 mm. Cette fente permet le passage du faisceau d'ions incidents quelque soit l'angle incident. La feuille de cuivre qui sert de collecteur est placée sur sa face interne avant de mettre en contact les deux pièces mécaniques. En serrant les deux parties à l'aide de quatre vis, la feuille est maintenue en position.

La dernière étape consiste à visser l'ensemble directement sur le porte-échantillon de l'instrument CMS.

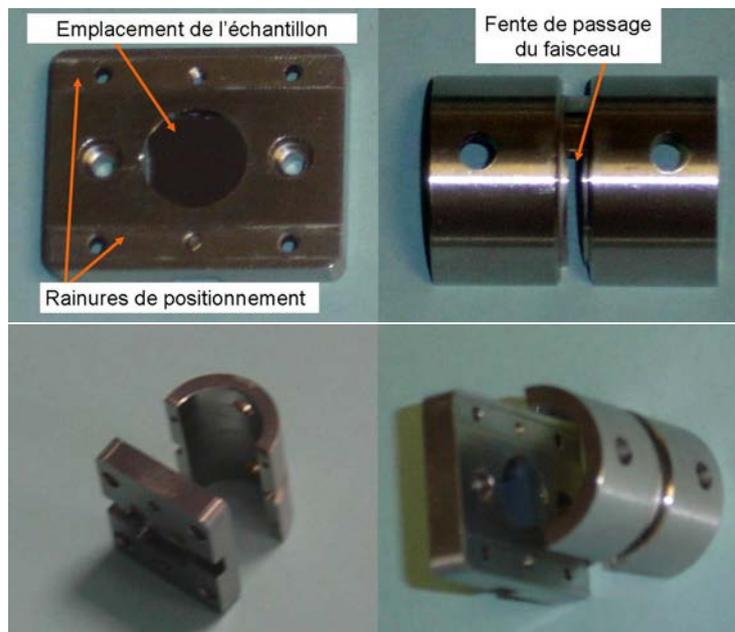


FIG. III.2 - Photos du dispositif expérimental semi-cylindrique permettant la collection de la matière émise au sein de la CMS.

Sur la partie supérieure de la figure, la pièce de gauche est utilisée pour maintenir l'échantillon à pulvériser à une hauteur constante. La pièce de droite maintient la feuille de cuivre.

3.2 Le collecteur

Le choix du collecteur doit répondre à plusieurs critères. Premièrement, dans la mesure où l'analyse subséquente se fait par SIMS, il faut qu'il soit conducteur. Il est également nécessaire que son signal soit suffisamment fort lors de l'analyse SIMS pour que l'interface entre le dépôt et lui puisse être aisément visible.

Le choix et l'épaisseur du collecteur ($50 \mu\text{m}$) se sont imposés par la nécessité d'être suffisamment facile à manipuler sans pour autant se déformer. Ainsi nous utiliserons des feuilles métalliques de cuivre d'environ $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Une épaisseur plus faible implique des conditions de manipulation trop contraignantes. Le manque d'élasticité pour une épaisseur supérieure induit l'apparition de plissures incompatibles avec une analyse correcte.

Afin de laisser le passage libre au faisceau incident, il est nécessaire de découper dans la largeur de la feuille une fente d'environ 2-3 mm de large. Le placement de cette fente est calculé afin de correspondre à l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la cible.

La dernière étape avant de placer la feuille de cuivre dans le dispositif semi-cylindrique, est de réduire la partie oxydée sur sa surface à l'aide d'une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) à 5%. Après rinçage, nous nettoyons le collecteur à plusieurs reprises par une série de bains d'acé-

tone, d'éthanol puis d'eau distillée afin de réduire autant que possible les éventuels contaminants organiques.

III.4 Les cibles

L'étude de la pulvérisation et de la distribution angulaire s'est portée sur quatre cibles :

- le Silicium (1 1 1) : Si
- le Germanium (1 1 1) : Ge
- le phosphore d'Indium (1 0 0) : InP
- l'arséniure de Gallium (1 0 0) : GaAs

Cible	Masse (g/mol)	Densité atomique (atomes/cm ³)	Énergie de liaison (eV)
Si	28,086	$4,8 \cdot 10^{24}$	4,7
Ge	72,64	$4,4 \cdot 10^{24}$	3,88
InP	144,97	$4,0 \cdot 10^{24}$	2,88 (moyenne)
In	114,82		2,49
P	30,97		3,27
GaAs	144,34	$4,4 \cdot 10^{24}$	2,04 (moyenne)
Ga	69,72		1,26
As	74,92		2,82

TAB. III.1 - Propriétés des cibles

Ces cibles ont été choisies car ce sont des matériaux qui ont été régulièrement étudiés, en particulier à cause de leurs utilisations en microélectronique. Comme nous avons vu dans le chapitre précédent, les mécanismes qui ont lieu lors du bombardement ionique y sont relativement bien connus ce qui facilitera en partie l'interprétation des résultats. Enfin, il existe déjà quelques études [72, 78, 79, 85] sur leurs distributions angulaires sous d'autres conditions mais qui pourront nous servir de référence lors de la discussion des résultats.

Cible	Si	Ge	P	In	P	Ga	As	Ga
Projectile	Cs	Cs	Cs	Cs	In	Cs	Cs	As
μ	0,21	0,55	0,23	0,86	0,27	0,52	0,56	0,93

TAB. III.2 - Rapport de la masse de la cible par rapport à la masse du projectile μ pour les différents atomes mis en jeu.

Le choix d'utiliser l'InP et le GaAs dans notre étude sur les matériaux binaires (composés de deux éléments chimiques) s'explique par l'écart important entre la masse des deux éléments qui les composent (Cf. le tableau III.2).

En effet, dans le cas de l'InP, l'écart de masse entre les atomes est important ($\mu_{In/P} = 0,27$) tandis que l'écart avec l'ion incident est soit faible dans le cas de l'In ($\mu_{In/Cs} = 0,86$), soit fort pour le P ($\mu_{P/Cs} = 0,23$).

A l'inverse pour le GaAs, les atomes du matériau sont à peu près de masse égale ($\mu_{Ga/As} = 0,93$). Quant aux rapports des masse avec ions, il est à peu près constant à 0,5 ($\mu_{Ga/Cs} \approx \mu_{As/Cs}$).

Nous remarquons que quelle que soit la cible, l'ion incident est plus lourd que les atomes de la cible. La probabilité qu'il soit rétrodiffusé est faible mais non nulle puisque nous travaillons à incidence oblique.

Les quatre matériaux ont des propriétés similaires (Cf. le tableau III.1). Ils sont tous des semi-conducteurs ayant une forme cristalline à température ambiante. Leurs réseaux cristallins sont de type "diamant" ou "Blende" (Cf. la figure III.3). C'est une forme dérivée d'un cristal type "cubique à faces centrées" (cfc). Il peut être décrit comme étant l'enchevêtrement de deux mailles élémentaires d'un cristal de type cfc ou d'une maille élémentaire de cristal cfc dont quatre des huit sites tétraédriques sont occupés.

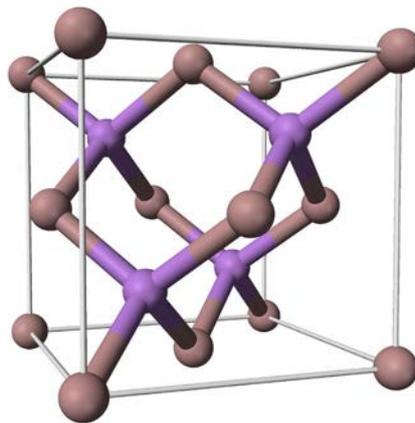


FIG. III.3 - Modèle 3D d'un cristal de type "Blende" [86].

La compacité de cette structure (le volume occupé par les atomes sur le volume du cristal) est faible ($\approx 34\%$) par rapport à celle de certains métaux ($\approx 74\%$) avec une structure hexagonale compacte ou cfc classique. Nous avons vu dans le chapitre précédent (Cf. la partie II.3.3) que la distribution angulaire pouvait être influencée par les directions préférentielles du cristal sauf si la cible est trop endommagée (amorphisation). Une faible densité tend à augmenter la taille des cascades et donc facilite l'amorphisation. Ceci est d'autant plus vrai que sous bombardement d'ions lourds, les cascades de collisions sont denses ce qui augmente la densité volumique des défauts et permet d'atteindre l'état amorphe pour des doses plus faibles [27, 28]. De plus, les changements de concentration dus aux migrations des atomes et à l'implantation augmentent encore cet effet.

Pour les doses que nous utiliserons lors des travaux de la thèse, nous pourrions considérer que les cibles se comportent comme des cibles amorphes quelle que soit la structure cristalline initiale.

III.5 La pulvérisation

Cette partie a pour objectif de décrire les différentes étapes nécessaires pour pulvériser la cible et collecter la matière.

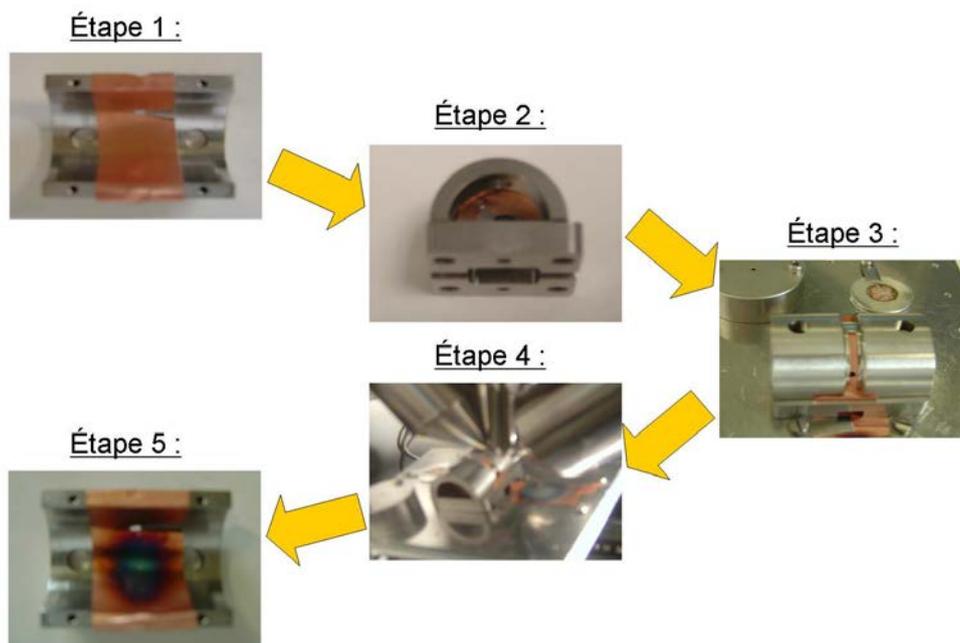


FIG. III.4 - Schéma montrant les étapes successives à effectuer pour déposer la matière pulvérisée sur le collecteur

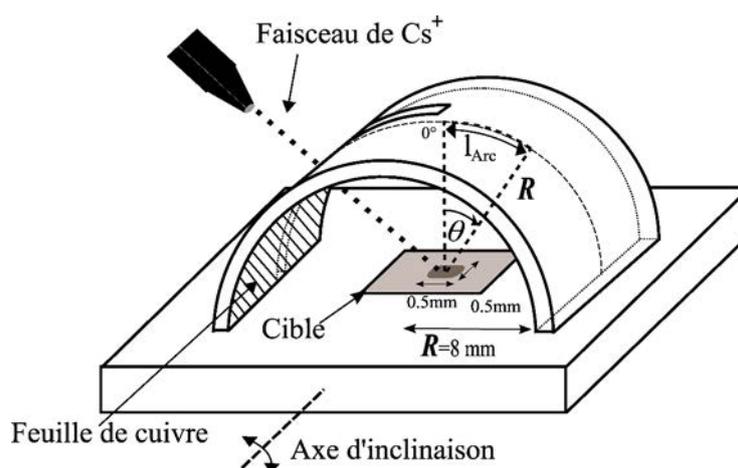


FIG. III.5 - Schéma de la méthode de pulvérisation-collection sur un collecteur semi-cylindrique.

La figure III.4 est un schéma présentant les 5 étapes nécessaires au dépôt de la matière. Elles consistent à :

1. La mise en place du collecteur dans le dispositif semi-cylindrique de façon à ce que la feuille suive la courbe interne du cylindre.
2. Les deux parties du dispositif sont juxtaposées et vissées ensemble. La cible est placée et fixée par le dessous de la pièce plate. Ceci permet de positionner la surface de l'échantillon à hauteur constante quelle que soit l'épaisseur de la cible (Cf. la figure III.5).
3. Le tout (dispositif) est vissé sur le porte-échantillon. L'ensemble est ensuite inséré dans l'enceinte principale de l'instrument CMS grâce à un sas de transfert.
4. Il faut faire passer le faisceau à l'intérieur du dispositif par les fentes dans la pièce métallique et le collecteur. Comme le présente la figure III.5, le faisceau balaye la surface de la cible sur à peu près $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$.
5. Une fois la quantité suffisante de matière déposée, le dispositif est remis à l'air. La feuille est remise à plat puis fixée sur le porte-échantillon de l'instrument pour la phase d'analyse.

5.1 Le positionnement du dispositif et du cratère

Une fois le collecteur positionné au-dessus de la cible, il n'est plus possible d'observer la position d'impact du faisceau sur la cible. Pour pouvoir placer le faisceau au centre de l'échantillon, il a été nécessaire d'étudier au préalable les coordonnées des points d'impact pour différents angles d'incidences. Ainsi nous nous assurons que le cratère de la cible se situe bien sur l'axe de symétrie du cylindre ce qui nous garantira une collection homogène de la matière émise.

Pour des raisons d'encombrement dans la chambre principale, il est parfois nécessaire de placer le dispositif à plusieurs centimètres de l'extrémité du canon de Cs^+ . En complément des calculs géométriques qui nous donnent une estimation de la position du point d'impact, nous marquons à plusieurs reprises une plaque de Si en faisant varier les paramètres de déplacement dans l'espace X, Y, Z ainsi que l'angle d'impact. En effet, lorsque la surface du Si est bombardée par un faisceau d'ions, la zone endommagée change rapidement de couleur. Lorsque la cible est remise à l'air, la corrélation entre les positions des zones colorées et les déplacements permet de déterminer les coordonnées où le point d'impact du faisceau correspond au centre du cylindre avec une précision qui est à peu près équivalente à celle du pas de déplacement du porte-échantillon, soit une centaine de micromètres.

5.2 Gestion de la quantité de matière pulvérisée

Pour faire un profil en profondeur par SIMS avec une erreur minimale dans nos conditions d'analyse, il faut idéalement une épaisseur supérieure à une centaine de nanomètres au centre du dépôt. Cette limite est principalement due à la rugosité du collecteur plus qu'au manque de résolution en profondeur de l'instrument. L'épaisseur de matière déposée dépend du rendement de pulvérisation et de la distribution angulaire.

Bien que la distribution angulaire soit *a priori* inconnue, nous pouvons néanmoins estimer compte tenu de la littérature (Cf. le chapitre II) qu'elle est de type cosinus ou sur-cosinus dans la gamme d'énergie d'impact observée.

Il convient alors d'estimer le rendement de pulvérisation. Celui-ci varie en fonction de l'énergie d'impact, de l'angle d'incidence et de la cible. Il est donc nécessaire d'avoir, autant que possible, une idée de la dose (le nombre d'ions incidents par unité de surface) à envoyer pour obtenir l'épaisseur voulue. L'étude du rendement de pulvérisation est composée de calculs numériques avec l'utilisation du logiciel SRIM couplés avec des mesures expérimentales sur les cibles. Les résultats de cette étude seront présentés en détail dans la première partie du chapitre IV.

Pour un cylindre de 8 mm de rayon, il faut pulvériser environ 10^{16} atomes pour obtenir l'épaisseur souhaitée. Le rendement de pulvérisation varie entre 2 et 40 atomes par ions incidents en fonction des conditions de bombardement. Ainsi pour les paramètres de pulvérisation cités dans la table III.3, la dose nécessaire de Cs^+ varie de $5 \cdot 10^{17}$ à $5 \cdot 10^{18}$ ions/cm².

Ion primaire	Cs^+
Énergie d'impact	2 à 10 keV
Angle d'impact	30° à 60°
Intensité du courant primaire	20 à 35 nA
Durée de pulvérisation	2h à 16h en fonction du rendement de pulvérisation
Surface du cratère dans la cible	de 0,25 à 0,5 mm ²

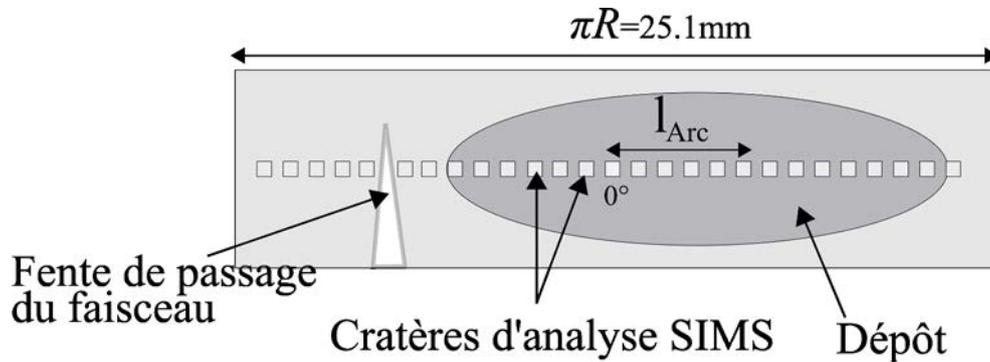
TAB. III.3 - Conditions de bombardement des cibles

III.6 Détermination de la distribution angulaire par analyse SIMS

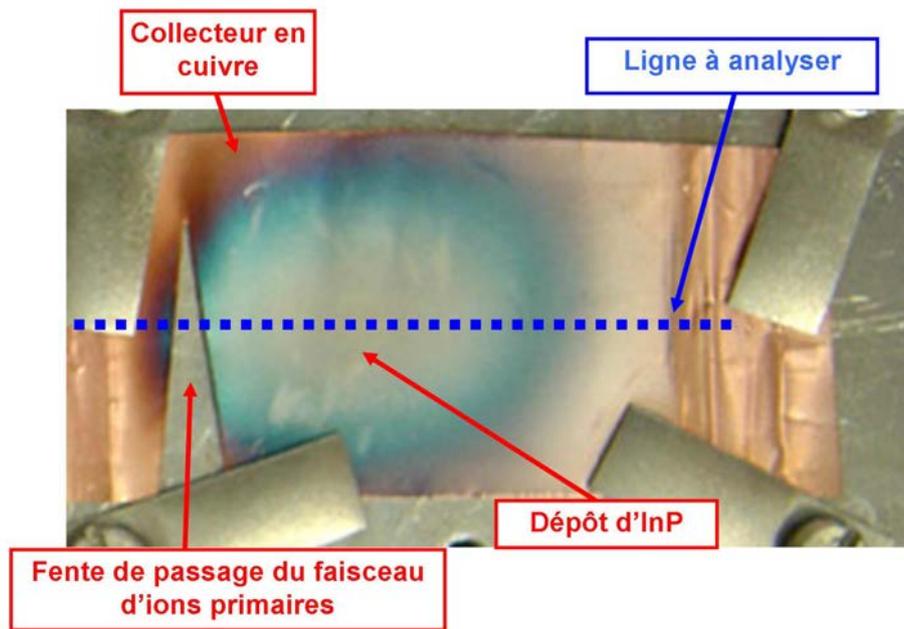
Les dépôts obtenus sont ensuite analysés dans l'instrument CMS afin de déterminer l'évolution spatiale de son épaisseur et de la composition élémentaire. Pour cela, nous effectuons une série de profils en profondeur le long du collecteur (Cf. les figures III.6(a) et III.6(b)). L'analyse de chaque dépôt nécessitera 20 à 30 profils en profondeur.

6.1 Détermination de l'épaisseur relative par un profil en profondeur

Afin de déterminer l'épaisseur du dépôt relative en chaque point le long du collecteur, nous effectuons un profil en profondeur avec l'instrument CMS. Pour mesurer l'épaisseur, nous observons les signaux des éléments contenus dans le dépôt ainsi que le signal du Cu du collecteur. Afin de limiter l'effet de matrice lié à l'oxydation en surface (lors de la remise à l'air) et à l'interface du dépôt avec le collecteur, nous utiliserons les signaux des agrégats MCs^+ qui ne seront



(a)



(b)

FIG. III.6 - a) Pour déterminer la distribution angulaire, il faut déterminer la distribution spatiale de l'épaisseur du dépôt. Pour cela, nous effectuons une série d'analyses SIMS sur la longueur du collecteur.

b) Photo d'un collecteur et de son dépôt d'InP. La ligne bleue correspond à celle qui est analysée pour déterminer la distribution angulaire.

pas modifiés par la présence d'oxygène dans ces régions à l'inverse des ions secondaires élémentaires [6, 8, 87].

Les paramètres d'analyse sont présentés dans le tableau III.4. Les ions positifs sont extraits en appliquant un potentiel de 4500 V sur le porte-échantillon. Les ions du faisceau incident sont transportés à 8,5 keV. Le freinage par le potentiel à proximité de la surface conduit à une énergie d'impact de 4 keV avec un angle d'incidence de 74° par rapport à la normale à la surface.

L'intensité du courant est adaptée à chaque analyse afin de faire en sorte que les analyses dans la partie la plus épaisse durent à peu près 1500 s. Ce temps d'analyse est un bon compromis car il permet une mesure précise tout en permettant d'effectuer la totalité des points d'analyses d'un collecteur sur une journée de travail, ce qui limite les erreurs dues aux variations de réglages de l'instrument. Le courant primaire est fixé pour chaque série d'analyses d'un collecteur. Ce courant est également vérifié en début et fin de la série d'analyse afin d'estimer une éventuelle dérive. Cette dernière ($\Delta I/I$) est toujours inférieure à 1% sur la journée de travail.

Chaque analyse est effectuée sur une surface de $250 \mu m \times 250 \mu m$. L'espace entre les centres de chaque point d'analyse est de $500 \mu m$ sur la partie la plus épaisse du dépôt. L'écart est parfois augmenté à 1 mm sur les bords du collecteur où l'évolution de l'épaisseur est plus lente. Grâce à un diaphragme, seul le centre du dépôt ($\theta_A = 100 \mu m$) est analysé afin de limiter les effets au bord de la surface de balayage.

Ion primaire	Cs ⁺
Polarité des ions secondaires étudiés	Positive
Énergie d'impact	4 keV
Angle d'incidence	74°
Intensité du courant primaire	1 à 3 nA en fonction de l'épaisseur
Durée de pulvérisation nécessaire par profil	600 s à 3000 s en fonction de l'épaisseur du dépôt
Dimensions du cratère d'analyse	$250 \mu m \times 250 \mu m$
Diamètre de la zone analysée θ_A	100 μm pour tous les dépôts

TAB. III.4 - Conditions d'analyse des profils en profondeur dans l'instrument CMS

La figure III.7 présente un exemple de profil en profondeur. Dans le cas présenté, nous pouvons observer l'analyse d'un dépôt de GaAs sur le collecteur de Cu. L'épaisseur relative correspond au temps nécessaire pour atteindre le collecteur. La rugosité du cuivre et le mélange atomique induit par le bombardement ionique tendent à étaler l'interface entre le dépôt et le collecteur. Nous décidons de prendre comme convention que l'interface correspond au point où le signal de l'agrégat de cuivre CuCs⁺ correspond à la moitié de la valeur qu'il atteint lorsque le régime d'équilibre est établi dans le collecteur. Cette convention est conservée pour la totalité des mesures quelle que soit la position, l'épaisseur ou la cible étudiée. Ainsi, nous pouvons définir que le temps nécessaire pour atteindre cette interface correspond à l'épaisseur en un point.

L'évolution de ce temps associé à la position des points d'analyse le long du collecteur nous procure la distribution spatiale de l'épaisseur relative du dépôt. Pour chaque dépôt, celle ci est

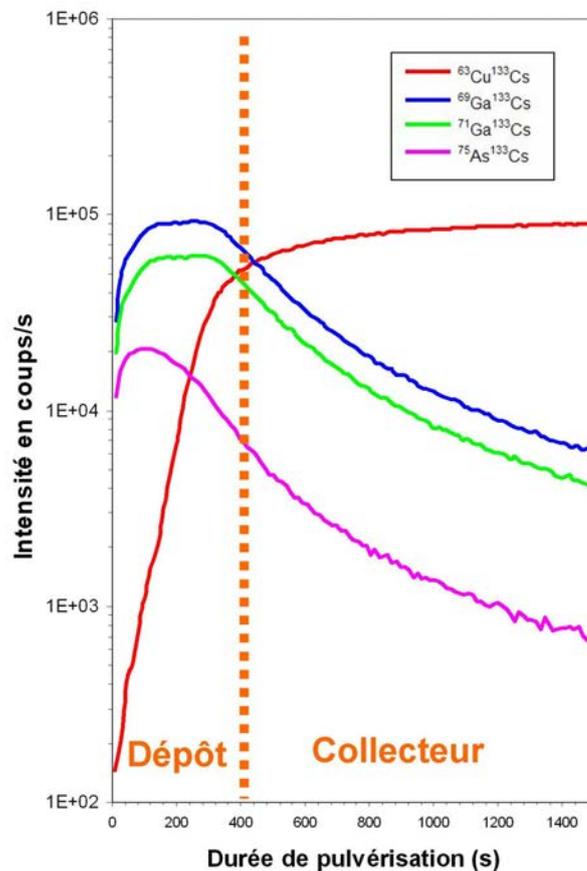


FIG. III.7 - Profil en profondeur d'un dépôt de GaAs sur le collecteur de Cu. La ligne orange désigne l'estimation de l'interface entre le dépôt et le collecteur.

normalisée par rapport à son maximum afin de permettre la comparaison entre les distributions angulaires indépendamment des conditions d'analyse.

La mesure de l'épaisseur réelle peut être estimée par la mesure de la profondeur du cratère si l'analyse est arrêtée à l'interface. La mesure est alors effectuée avec un profilomètre.

6.2 Déduction de la distribution angulaire

Lorsque l'épaisseur est déterminée pour les différents points du collecteur, un simple calcul subséquent permet de déterminer la distribution angulaire. La formule III.1 montre la corrélation entre la distance entre le point d'analyse X et le point à la normale du cratère de la cible X_0 sur le collecteur et l'angle d'émission θ qui est défini par rapport à la normale à la surface. Cette distance correspond à la longueur de l'arc l_{Arc} entre la normale à la surface et la direction correspond à l'angle d'émission tel que nous pouvons l'observer sur les figures III.5 et III.6(a).

$$\theta = \frac{X - X_0}{\pi R} \cdot 180 \text{ en degrés} \approx l_{Arc} \times 7.2 \text{ si } l_{Arc} \text{ en mm} \quad (\text{III.1})$$

l_{Arc} est négatif dans le demi-espace contenant le faisceau d'ions primaires et positif dans le demi-espace spéculaire à ce dernier.

Pour déterminer ou confirmer les positions X_0 et X , nous utilisons plusieurs marques mises au préalable sur le collecteur en complément des repères de base que sont les bords du collecteur et la fente de passage du faisceau.

6.3 Mesure de l'évolution stœchiométrique

Afin de déterminer qualitativement l'évolution de la composition du dépôt pour les cibles binaires (InP et GaAs), nous intégrons le nombre de coups mesurés en MCs^+ des éléments à analyser sur les mêmes profils en profondeur que ceux qui ont permis de déterminer l'épaisseur relative en chaque point.

Pour l'InP, nous utilisons le rapport entre les signaux intégrés de l' $^{115}\text{InCs}^+$ et du PCs^+ .

Pour le GaAs, c'est le signal de l'isotope de Ga le plus abondant $^{69}\text{GaCs}^+$ par rapport à l' AsCs^+ .

De même que la distribution angulaire, la courbe d'évolution de la stœchiométrie est normalisée tel que :

$$N \frac{\int f(\theta) \cdot d\theta}{\int d\theta} = 1 \quad (\text{III.2})$$

Avec N, le coefficient de normalisation.

6.4 Les incertitudes sur la mesure

La pertinence de la distribution angulaire dépend de trois facteurs :

- le nombre de points de mesure,
- la précision de la mesure sur l'angle,
- la précision de la mesure sur l'épaisseur.

La distance entre chaque point est de $500 \mu\text{m}$ au centre ce qui correspond à un écart d'angle d'émission de la matière d'environ $3,5^\circ$. La largeur du cratère d'analyse correspond à mesurer la matière émise sur environ 2° en élévation (θ) et en azimut (φ). Nous pouvons considérer que le dépôt sur cette aire est homogène.

L'erreur de mesure sur l'angle d'émission dépend de la précision sur la mesure des coordonnées du cratère d'analyse par rapport au cratère de la cible mais aussi de l'angle solide Ω correspondant à la zone d'analyse. Pour un collecteur cylindrique, Ω est indépendant de l'angle polaire mais dépend de la distance entre le cratère de la cible et le cratère d'analyse du collecteur. Seules les erreurs sur le placement du faisceau de pulvérisation (étape du dépôt) et sur les déplacements de la zone d'analyse, induisent une incertitude sur la mesure de l'angle.

Le pas de déplacement du porte échantillon est de $100 \mu\text{m}$ et correspond à l'erreur de placement lors de l'analyse et de la pulvérisation. Pour les conditions de bombardement primaire et d'analyse cités respectivement dans les parties 5.2 et 6.1 avec le rayon du cylindre égal à 8 mm, l'erreur est d'environ 3° .

Les erreurs de mesure sur l'épaisseur correspondent aux limites inhérentes à la caractérisation par la technique SIMS :

- l'effet de matrice, le mélange des atomes de la cible par les ions primaires, le régime transitoire, etc . . . ,
- la dérive du courant primaire et des réglages (champ magnétique, alignement, etc . . .) de l'instrument au cours la journée.

L'impact de l'effet de matrice est fortement réduit en utilisant les signaux MCs^+ . Ceci est d'autant plus vrai que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est fortement réduit par la présence de Cs dans le dépôt. Ces atomes de Cs proviennent de l'implantation puis de la pulvérisation lorsque la cible est bombardée dans la première étape de notre expérience. Le mélange atomique sur l'interface dépôt-collecteur ou encore la rugosité sont les principales sources d'erreurs sur l'épaisseur lors de l'analyse SIMS.

Ces effets se situent sur les extrémités du dépôt (surface exposée à l'air ou interface avec le collecteur) et leurs influences dépendront fortement de l'épaisseur de ce dernier. Elles seront donc négligeables par rapport à l'erreur instrumentale sur les parties épaisses alors qu'elles rendront impossible toutes interprétations pour les parties les plus fines (quelques nanomètres d'épaisseur).

L'erreur induite par les paramètres instrumentaux, indépendamment de la cible, est de l'ordre de 5%. Ils sont principalement liés aux réglages de l'instrument SIMS, à la dérive du courant primaire au cours de la journée mais également à la morphologie du collecteur (rugosité initiale ou induite par le bombardement, déformation de la surface, etc . . .).

Pour une épaisseur d'environ $1 \mu\text{m}$, l'erreur sur la mesure sera donc de l'ordre de 5% au maximum d'épaisseur, d'environ 15% à sa moitié et d'environ 30% lorsque l'épaisseur ne fait que 25% du maximum. Au delà, la mesure peut être faite mais l'erreur devient trop importante pour que le résultat puisse être discuté correctement.

En règle générale, nous ne pourrions mesurer l'épaisseur si elle est inférieure à 50 nm.

Il est également nécessaire de vérifier qu'il n'existe pas d'interférence de masse entre un atome (ou un agrégat) et un autre agrégat tel que par exemple : ^{28}Si et $^{14}\text{N}_2$. Ceci est particulièrement important pour l'analyse de l'évolution de la stœchiométrie. Aucune interférence n'a été constatée dans les travaux présentés dans la thèse.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET NUMÉRIQUE DE L'ÉMISSION DE LA MATIÈRE PULVÉRISÉE

Sommaire

IV.1 Simulation de la pulvérisation	68
IV.2 Simulation de la distribution angulaire du Si et du Ge	73
IV.3 Étude expérimentale de la distribution angulaire du Si et du Ge	79
IV.4 Simulation de la distribution angulaire de l'InP et du GaAs	89
IV.5 Étude numérique de la stœchiométrie de la surface de la cible	94
IV.6 Étude expérimentale de la distribution angulaire de l'InP et du GaAs . . .	101
IV.7 Discussion globale des résultats	110
IV.8 Conclusions	112

Nous avons vu dans le premier chapitre l'importance de comprendre les mécanismes de l'émission de la matière sous bombardement ionique afin d'optimiser la technique Storing Matter. Les modèles analytiques et numériques ainsi que les études expérimentales menées pendant les dernières décennies (Cf. le chapitre II) ont mis en évidence un nombre important de paramètres qui influent sur les rendements de pulvérisation et sur les distributions angulaires des atomes émis. Après avoir mis en place un dispositif expérimental et un protocole d'analyse adapté (Cf. le chapitre III), nous présenterons dans ce chapitre les études numériques et expérimentales qui ont été menées au cours du travail de la thèse afin de comprendre quelles seront les conditions optimums pour assurer une collection efficace de la matière.

Le chapitre débute par la présentation de l'étude numérique des rendements de pulvérisation par le logiciel SRIM. La suite du chapitre se compose de deux segments. Dans un premier temps,

nous nous intéresserons à l'étude numérique et expérimentale de la distribution angulaire pour des matériaux composés d'un seul élément chimique (en l'occurrence, le Si et le Ge). Dans ce contexte, nous avons étudié les mécanismes de l'émission dans notre gamme d'énergie d'impact et d'angle d'incidence en limitant les paramètres liés à la cible.

Le second segment concerne les cibles d'InP et de GaAs. Il est composé d'études similaires auxquelles s'ajoutent des études numériques et expérimentales du changement de stœchiométrie dans la cible bombardée et dans le dépôt. Les résultats obtenus sur ces matériaux mettront en évidence les effets sur l'émission induits par les mécanismes de pulvérisation préférentielle et de migrations élémentaires dans la cible.

La dernière partie reprendra les résultats pour les quatre cibles bombardées par des ions Cs^+ . Nous essayerons d'y expliquer plus généralement les processus mis en jeu dans nos expériences et de les replacer dans un contexte plus général.

IV.1 Simulation de la pulvérisation

1.1 Les outils développés dans la littérature

Il existe de nombreux programmes permettant de simuler l'impact d'un ou plusieurs ions dans la matière.

A l'échelle des atomes, les calculs par Dynamique Moléculaire (ou Molecular Dynamics) permettent de simuler l'interaction des ions ou atomes. En principe, cela consiste à calculer, pour chaque pas de temps (quelques femto-secondes), la position, la vitesse et l'interaction entre chaque particule. C'est un outil très puissant pour déterminer les mécanismes à très petite échelle. Il est désormais utilisé dans de nombreux domaines tel que la science des matériaux, la physique des particules, la chimie ou la biologie. Néanmoins ce type de simulation est très gourmand en temps de calculs. De plus, cela implique une très bonne connaissance des interactions au sein du matériau à analyser. Dans le cadre d'une étude systématique, il est donc peu approprié.

Les logiciels basés sur l'approximation des cascades de collisions binaires, grâce à des modèles statistiques qui reposent sur la méthode de Monte-Carlo, permettent des calculs rapides du rendement de pulvérisation et parfois du comportement des atomes émis. En contrepartie, ils ne sont prévus que pour des conditions particulières et ne seront donc valables que pour certains types de résultats et une gamme de paramètres précis. Les codes ou programmes rencontrés le plus régulièrement dans la littérature sont SRIM [12], TRIDYN [88] mais nous trouvons également d'autres programmes proches tels que MARLOWE [89] ou OKSANA [85].

Le choix du programme se fera en fonction de l'objet à analyser et surtout des mécanismes que nous désirons observer. Ainsi, le logiciel SRIM sera efficace pour le calcul de la pulvérisation

ou de la profondeur d'arrêt des ions mais ne prend pas en compte l'évolution de la stœchiométrie. A l'inverse, un logiciel tel que TRIDYN peut gérer l'évolution en profondeur des compositions des différentes couches atomiques mais ne calculera pas la trajectoire des particules hors de la cible.

1.2 Description de SRIM

Les simulations ont été effectuées avec SRIM 2003 (Stopping and Range of Ions in Matter) [12]. SRIM est un groupe de programmes permettant de calculer la trajectoire puis l'arrêt des ions primaires et des atomes de la cible lors de la cascade de collisions. Les collisions prennent en compte les interactions de mécanique quantique ion-atome, lesquelles sont complétées par un algorithme statistique de type Monte-Carlo permettant de calculer la trajectoire de l'ion par pas pendant lesquels les interactions avec la matière sont moyennées. Le programme permet un calcul rapide de l'implantation et de la pulvérisation.

Les utilisateurs peuvent définir les paramètres initiaux de la cible (composition, densité) et des ions primaires (énergie et angle d'incidence). Le choix du nombre de particules incidentes permettra de définir la qualité statistique de la simulation. Comme pour toutes simulations, l'augmentation de cette dernière aura pour conséquence l'augmentation du temps de calcul. A titre d'exemple, sur un ordinateur de bureau courant, le calcul pour 20 000 ions Cs⁺ sur le Germanium à 10 keV et 60° d'incidence prendra environ 1 heure. La durée augmente principalement avec le nombre de particules mises en mouvement qui dépendra en partie du nombre de particules incidentes mais également de la cible et des conditions de bombardement. Les trajectoires des ions incidents et des particules en mouvement sont calculées jusqu'à ce que leurs énergies cinétiques tombent en dessous d'un seuil prédéfini où elles ne modifient plus la cible.

Le fichier des résultats obtenus avec le logiciel fournit les données de l'état final (position, énergie et direction) de chaque particule mise en mouvement (ou pulvérisée si l'on prend la condition adéquate). Par la suite, nous utiliserons le programme pour calculer les rendements de pulvérisation, puis, dans une seconde partie, nous retraiterons les données avec le logiciel Matlab pour déterminer la distribution angulaire des particules émises pour chaque série de calculs.

Nous noterons que l'approximation faite par le logiciel implique que le nombre de collisions est suffisamment important pour que la moyenne des interactions dans le solide soit faite par rapport à un grand nombre d'atome. Comme cela a déjà été décrit dans un article de K. Wittmack [90], il conviendra donc de prendre des précautions lors de l'interprétation des résultats pour des énergies d'impact inférieures à 1 keV. Un des autres défauts du programme est qu'il ne considère que des cibles amorphes et toujours identiques à la composition initiale. Il ne prendra donc pas en compte tous les mécanismes de changement de la structure (cristallinité, rugosité) ou de la stœchiométrie au cours du bombardement.

1.3 La pulvérisation

L'étude des rendements de pulvérisation s'est imposée par la nécessité de contrôler la quantité de matière déposée. Des dépôts suffisamment épais sont indispensables à notre protocole d'analyse par SIMS, il est donc pratique de connaître, *a priori*, le temps de pulvérisation nécessaire à la confection de chaque dépôt.

Nous présentons dans cette partie et à titre d'exemple, le calcul pour la pulvérisation du silicium par des ions Cs^+ pour différents angles d'incidence et différentes énergies d'impact.

La figure IV.1 présente les résultats des calculs du rendement de pulvérisation en fonction de l'angle d'incidence pour deux énergies d'impact 2 keV et 5 keV. Chaque rendement de pulvérisation a été déterminé par la simulation de 20 000 impacts en faisant varier l'angle par pas de 5° .

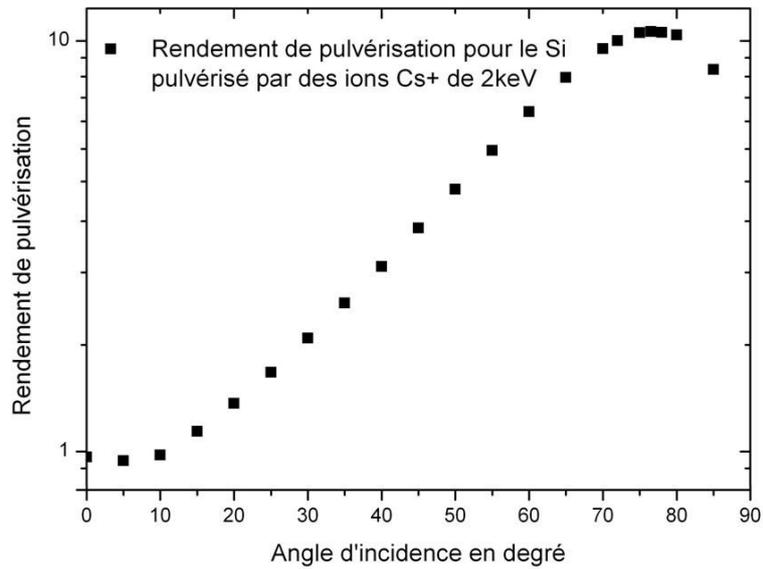
La série de calculs numériques pour des ions Cs^+ accélérés à 2 keV (Cf. la figure IV.1(a)) montre une croissance exponentielle du rendement de pulvérisation du Si lorsque l'angle d'impact s'écarte de la normale à la surface jusqu'à 75° , puis le rendement décroît lorsque les incidences deviennent rasantes. On explique l'augmentation par un dépôt d'énergie d'autant plus proche de la surface de la cible que l'angle est important. L'énergie ainsi transmise induit une cascade de collisions. Celle-ci se développera moins en profondeur lorsque l'angle d'incidence s'écarte de la normale à la surface et l'éjection de la matière en sera ainsi facilitée. La diminution du rendement de pulvérisation pour les angles supérieurs à 75° correspond à la modification des interactions de collision entre la particule incidente et la surface. A partir de cet angle, une partie des ions ne peut plus rentrer dans la cible mais va "rebondir" (rétrodiffuser) sur la surface. L'ion ne transmet dans ce cas qu'une partie de son énergie à la cible. Ceci entraîne une diminution de la quantité d'atomes mis en mouvement et donc de la matière éjectée.

Une nouvelle série de calculs du rendement de pulvérisation pour une énergie de 5 keV (Cf. la figure IV.1(b)) montre une évolution similaire à celle observée précédemment pour 2 keV. Les rendements de pulvérisation augmentent d'un facteur 2 environ. Comme précédemment, ce résultat est cohérent avec les modèles théoriques et les résultats expérimentaux recensés dans la partie II.2.

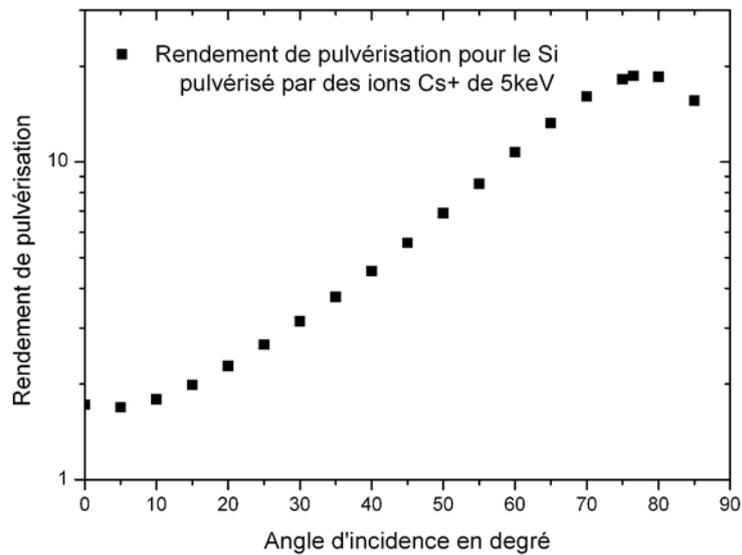
Pour observer plus particulièrement l'évolution du rendement de pulvérisation en fonction de l'énergie d'impact, nous fixons successivement quatre angles d'incidence 0° , 30° , 45° et 60° définis par rapport à la normale de la cible, puis nous faisons varier l'énergie. Nous avons choisi de commencer à quelques dizaines d'eV, ce qui correspond à la gamme du seuil de pulvérisation, pour aller jusqu'à 10 keV qui sera l'énergie maximale utilisée dans la thèse et dans le projet Storing Matter.

Sur la figure IV.2, nous pouvons observer une croissance rapide du rendement de pulvérisation pour des énergies allant de quelques dizaines d'eV à 1 keV. L'augmentation est ensuite plus lente pour des énergies supérieures à 1 keV. Nous observons également que le comportement des courbes n'évolue pas en fonction de l'angle d'incidence, mais que nous conservons l'augmentation du rendement de pulvérisation déjà observée précédemment.

Comme nous l'avons dit dans la description du logiciel, les résultats pour des énergies inférieures à 1 keV doivent être pris avec précaution. Néanmoins, le comportement des résultats



(a)



(b)

FIG. IV.1 - Calculs numériques du rendement de pulvérisation du Si par des ions Cs⁺ avec une énergie d'impact de 2 keV (a) et 5 keV (b) en fonction de l'angle d'incidence par rapport à la normale à la surface de la cible.

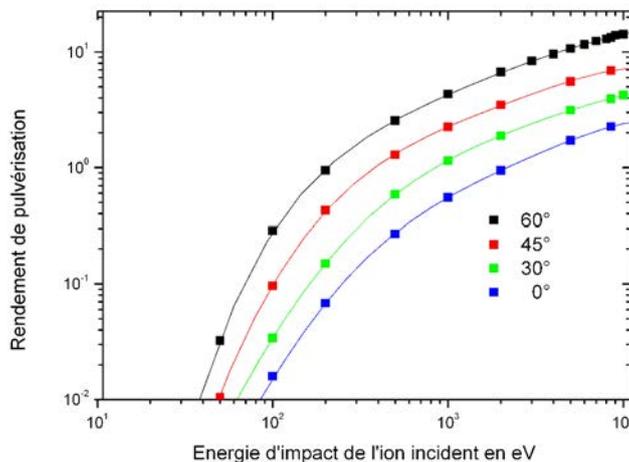


FIG. IV.2 - Calculs numériques du rendement de pulvérisation du Si par des ions Cs⁺ en fonction de l'énergie d'impact.

correspond effectivement à l'augmentation de la probabilité d'émettre des atomes de la cible avec l'augmentation de l'apport d'énergie dans la cible dans le régime des chocs simples (Cf. la partie II.2.3.1). En effet, à très basse énergie, peu de particules sont en mouvement. Il est donc difficile pour une particule de sortir du matériau après seulement une ou deux collisions. Lorsque l'énergie est de l'ordre du keV, l'énergie de l'ion primaire est suffisante pour provoquer une cascade de collisions qui faciliteront l'émission de la matière.

Lors de nos travaux expérimentaux, nous travaillons avec des énergies allant de 2 à 10 keV et une gamme d'angles comprise entre 30° et 60°. Dans ces conditions, nous pourrions donc considérer une croissance progressive des rendements de pulvérisation en fonction de l'énergie d'impact, ainsi qu'une augmentation exponentielle lorsqu'on s'écarte de la normale à la surface pulvérisée.

Énergie	Angle	Y par calcul numérique	Y par mesure expérimentale
2 keV	45°	3,5	4,0 ... ± 0,7
	60°	6,7	7,2 ... ± 0,5
8,5 keV	45°	6,8	7,0 ... ± 0,5
	60°	13,5	13,8 ... ± 0,3

TAB. IV.1 - Rendement de pulvérisation du Si sous bombardement Cs⁺.

Dans la mesure du possible, les résultats de SRIM, comme pour tout logiciel de simulation, doivent être comparés avec des mesures expérimentales. Dans le tableau IV.1, nous comparons quelques mesures expérimentales aux résultats des simulations. Nous obtenons pour chaque paramètre de l'ion primaire une valeur calculée dans la gamme d'erreur de la mesure expérimentale. La mesure expérimentale est légèrement supérieure. Il est difficile de déterminer avec précision

la cause. Il est possible que des erreurs de mesure sur le courant primaire et sur le volume du cratère (par profilométrie) soient faites, mais également qu'un des effets cités dans le chapitre II (cristallinité, rugosité, etc. . . .) soit responsable de cet écart. Il ne peut être écarté non plus que le programme sous-estime le rendement pour ces conditions [90]. Quoiqu'il en soit, cette erreur est suffisamment faible pour que l'on considère que SRIM soit, pour nos conditions, un bon outil pour estimer le rendement de pulvérisation du Si par des ions Cs⁺.

De la même manière, les rendements de pulvérisation des autres cibles utilisées dans la thèse (Ge, InP et GaAs) ont été calculés puis comparés aux mesures expérimentales.

Pour le Ge, nous trouvons une valeur de rendement calculée par SRIM inférieure d'environ 10% par rapport à la mesure expérimentale.

Le cas des matériaux binaires est moins évident. Premièrement, SRIM ne gère pas les changements de stœchiométrie dus à la mise à l'équilibre (Cf. la section II.2.3.4). Ceci a pour conséquence une forte surestimation de la pulvérisation de l'élément ayant le rendement de pulvérisation que le programme considère comme initialement le plus fort (respectivement, l'In et l'As). La littérature [91] suggère que le P est préférentiellement pulvérisé pour l'InP, or les résultats de SRIM montrent une pulvérisation préférentielle de l'In.

Le rendement total de la cible est pour les deux matériaux dans le bon ordre de grandeur, mais reste entre 20-30% au dessus du rendement de pulvérisation mesuré expérimentalement. Une des raisons qui explique cela est que la surestimation du rendement d'un élément semble en partie compensée par la sous-estimation de l'autre. Une autre explication est que, malgré la mauvaise gestion des paramètres cités précédemment, les énergies de transport des particules et les énergies de liaison à l'intérieur de la cible sont dans leurs globalités suffisamment bien gérées par le programme pour conserver une bonne estimation des mécanismes de la cascade de collisions. Par contre, l'absence de prises en compte des mécanismes de pulvérisation préférentielle et de mélanges atomiques rend le logiciel incompatible avec la mesure de la pulvérisation élémentaire.

Pour conclure, les résultats calculés avec SRIM sont dans leur ensemble en accord avec ceux obtenus expérimentalement et les modèles théoriques. L'utilisation de ce logiciel est donc une bonne solution pour estimer le rendement de pulvérisation totale pour les matériaux que nous utiliserons dans le cadre de la thèse (Si, Ge, InP et GaAs), mais également pour le cas d'échantillons où nous connaissons le ou les composants principaux. Nous ne pourrions néanmoins pas estimer les mécanismes de pulvérisation préférentielle avec ce programme.

IV.2 Simulation de la distribution angulaire du Si et du Ge

Nous décrirons dans cette partie les résultats obtenus par SRIM pour simuler la distribution angulaire. Comme nous l'avons décrit précédemment, les fichiers de sortie du programme sont retraités sous Matlab pour obtenir l'évolution du rendement de pulvérisation en fonction de la direction d'émission. Dans un premier temps, nous définirons les angles θ et φ en fonction desquels nous présenterons les rendements de pulvérisation différentiels. Par la suite, nous présenterons

les résultats pour le Si puis Ge bombardés par des ions Cs⁺. Puis nous concluons cette partie par une discussion sur la validité de ces résultats par rapport à la littérature.

2.1 Définition des angles d'émission

La sortie des données se fait sous forme de coordonnées dans un plan cartésien. Elles sont transformées sous MATLAB en coordonnées polaires. Les angles θ et φ sont définis sur la figure IV.3 :

- l'élévation θ est définie comme étant l'angle fait par rapport à la normale à la cible,
- l'azimut φ correspond à l'angle fait par rapport à la direction du faisceau incident dans le plan de la surface de la cible.

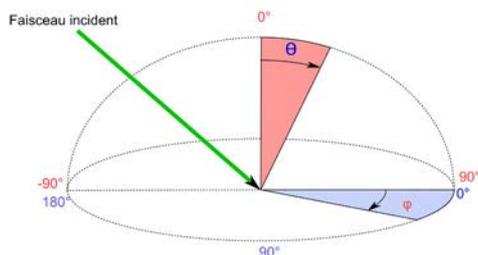


FIG. IV.3 - Définition des angles d'élévation θ et d'azimut φ .

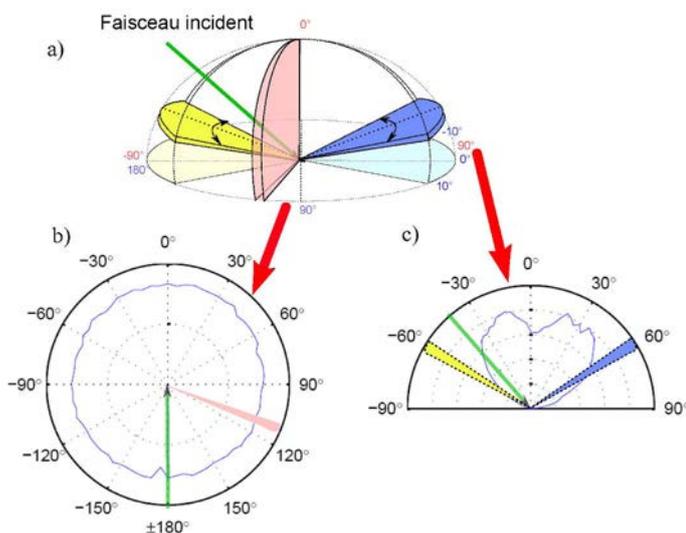


FIG. IV.4 - Le schéma a) présente les intervalles d'intégrations. L'intégrale en rose permet d'obtenir la distribution angulaire en azimut b). Les intégrales jaune et bleu sur la figure a) permettent de déterminer la distribution en élévation c)

Bien que le programme SRIM se soit révélé rapide et efficace pour calculer les rendements de pulvérisation, le calcul de la distribution angulaire pour l'espace entier nécessite une statistique

beaucoup plus importante (environ 100 000 ions incidents), donc beaucoup plus de temps et surtout un retraitement subséquent beaucoup plus lourd (les fichiers pouvant alors faire plusieurs centaines de Méga-octet).

Compte tenu du grand nombre de combinaisons entre les matériaux, les énergies et les angles d'incidence que nous désirons étudier, nous avons traité les données de façon à obtenir des résultats représentatifs en limitant le nombre de particules incidentes. L'idée consiste à intégrer sur une gamme d'angle le nombre de coups puis de normaliser par rapport à la surface (Cf. la figure IV.4).

Pour la distribution en fonction de l'élévation θ , l'intégrale est effectuée sur 3° en élévation et $\pm 5^\circ$ autour de l'azimut 0° pour les angles θ positifs et 180° pour les négatifs. Dans le cas d'un collecteur cylindrique d'un rayon de 8 mm, cela correspond à une surface de $200 \mu\text{m}$ dans le sens de l'élévation et d'environ 70 à $1400 \mu\text{m}$ (avec une évolution proportionnelle à $\sin \theta$) dans le plan azimutal.

Pour la distribution en fonction de l'azimut φ , l'intégrale est effectuée sur 5° en azimut et la totalité des angles θ .

En divisant le nombre de coups par le nombre d'ions incidents pour chaque unité de surface, nous obtenons le rendement de pulvérisation différentiel en fonction de l'angle solide $dY/d\Omega d\theta$ ou $dY/d\Omega d\varphi$.

2.2 Résultats de la modélisation du Si

La distribution angulaire a été calculée par SRIM pour une cible de Si pur pulvérisée par un faisceau d'ions Cs^+ dont nous avons fait varier les paramètres. Dans un premier temps, nous fixons l'angle d'incidence à 60° et nous faisons varier l'énergie d'impact.

Nous présentons dans la figure IV.5, les distributions angulaires ($dY/d\Omega$) pour 2 keV, 5 keV et 10 keV. Les courbes en fonction de l'élévation θ a), b) et c) sont de forme sur-cosinus quelle que soit l'énergie. Seul un léger déplacement vers la direction spéculaire apparaît pour 2 keV. Celui-ci diminue lorsque l'énergie d'impact augmente. Les distributions en fonction de l'azimut φ d), e) et f) sont circulaires. Nous retrouvons aussi le déplacement dans la direction spéculaire pour la plus faible énergie d'impact.

La figure IV.6 montre les distributions angulaires calculées en fonction de l'angle d'incidence du faisceau de Cs^+ . Les angles présentés sont 30° , 45° et 60° . Nous retrouvons sur les courbes a), b) et c) les distributions angulaires en fonction de θ de forme sur-cosinus que nous avons vues précédemment. Dans les trois conditions présentées, celles-ci conservent leur maximum à environ 6° . Les distributions en fonction de l'énergie et la largeur autour de la direction préférentielle tendent à augmenter lorsque l'incidence du faisceau s'écarte de la normale de la cible. Sur les distributions en fonction de l'azimut, nous observons que la courbe initialement circulaire pour 30° se déforme vers la direction spéculaire au faisceau lorsque l'angle d'incidence augmente.

Bien qu'il n'existe pas à notre connaissance d'étude de la distribution angulaire du Si sous bombardement Cs^+ , la forme en sur-cosinus en fonction de l'élévation correspond au modèle de

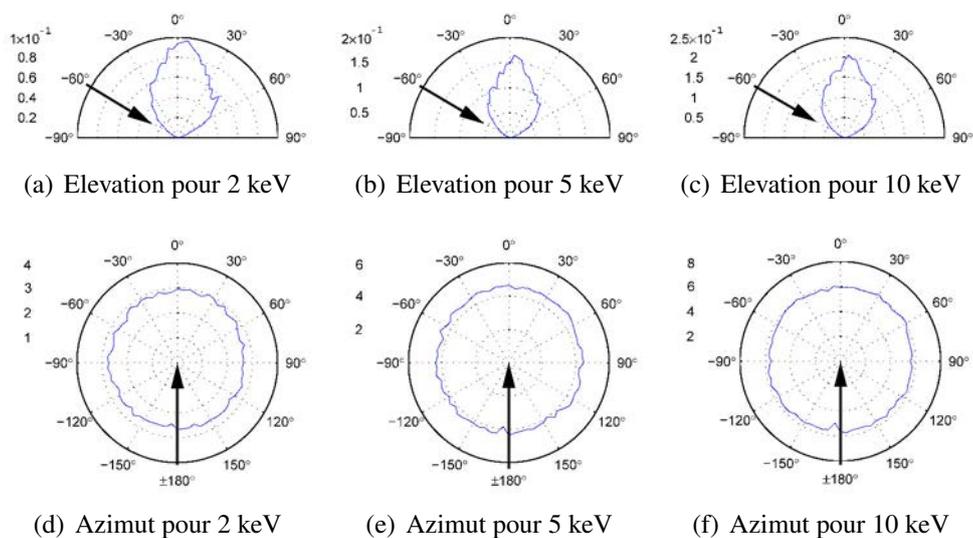


FIG. IV.5 - Les distributions angulaires $dY/d\Omega$ du Si par des ions Cs^+ en fonction de l'énergie avec un angle d'incidence de 60° en atomes/ion.sr. La flèche noire représente le faisceau incident. Nous pouvons observer que les distributions en élévation a) b) et c) sont de type sur-cosinus. Les distributions en fonction de l'azimut sont quasi circulaires. Pour 2 keV a) et d), nous pouvons observer un léger déplacement de la distribution dans la direction spéculaire au faisceau incident.

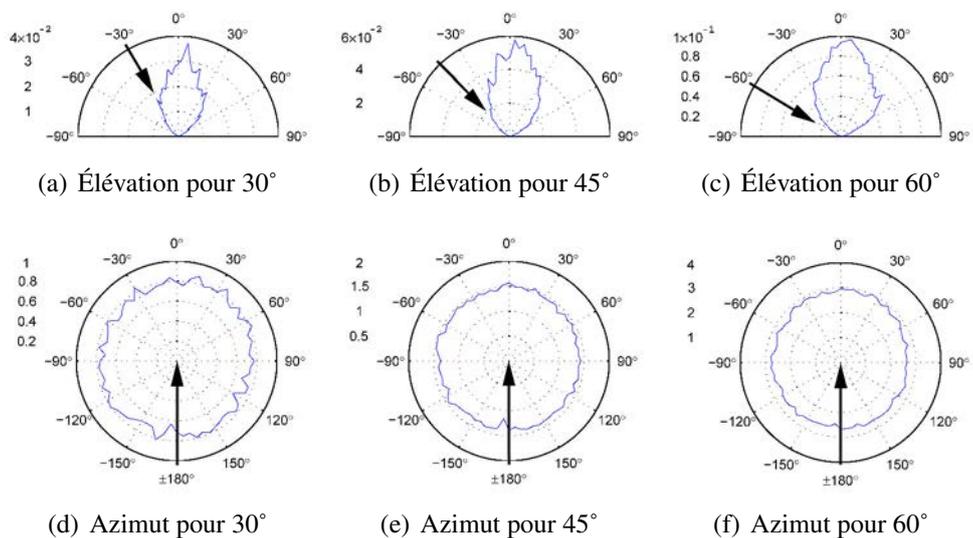


FIG. IV.6 - Les distributions angulaires $dY/d\Omega$ du Si par des ions Cs^+ en fonction de l'angle d'incidence avec une énergie d'impact fixée à 2 keV en atomes/ion.sr. La flèche noire représente le faisceau incident. Nous pouvons observer que les distributions en élévation a) b) et c) sont de type sur-cosinus. Les distributions en fonction de l'azimut sont quasi circulaires.

Sigmund [18] (cf. II. 3.3). Néanmoins dans le cas d'angle d'incidence très oblique, nous pouvons nous attendre à observer un déplacement plus net de la direction préférentielle d'émission telle qu'elle a été observée par T. Okutani [72] qui a montré un déplacement du maximum d'émission à 25° .

2.3 Résultats de la modélisation du Ge

Le même type de calculs par SRIM et de retraitement des données ont été utilisés pour étudier la distribution angulaire des atomes de Ge sous bombardement Cs^+ .

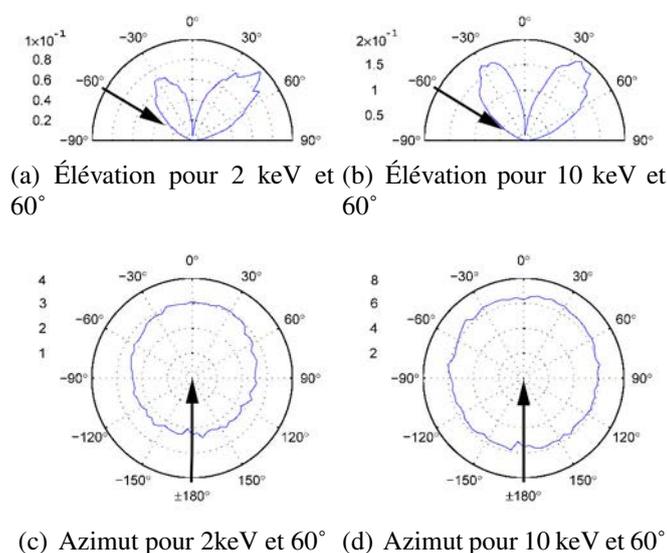


FIG. IV.7 - Distribution angulaire du Ge par des ions Cs^+ pour un angle d'incidence fixé à 60° et deux énergies d'impact. La flèche indique la direction du faisceau incident. Nous pouvons observer des distributions en élévation de forme sous-cosinus pour les deux énergies. L'émission dans la direction spéculaire est plus forte pour une énergie d'impact de 2 keV.

Sur la figure IV.7, nous observons que la distribution du Ge en fonction de θ se présente sous une forme de type sous-cosinus pour les deux énergies. La littérature ne présente jamais ce type de cas pour des énergies telles que 10 keV et rarement pour des énergies supérieures à 1 keV. De plus, nous devrions observer un rapprochement des deux lobes lorsque l'énergie augmente. Nous pouvons donc supposer que SRIM gère mal le calcul de la distribution angulaire dans ces conditions.

Néanmoins, nous retrouvons le déplacement du maximum de la distribution en fonction de θ vers la direction spéculaire que nous observons pour le Si et que la littérature suggère. Dans la distribution en fonction de l'élévation, cela se remarque par un développement du lobe opposé au faisceau incident. En fonction de l'azimut, nous retrouvons la déformation supplémentaire de la courbe vers l'azimut nul lorsque l'énergie diminue.

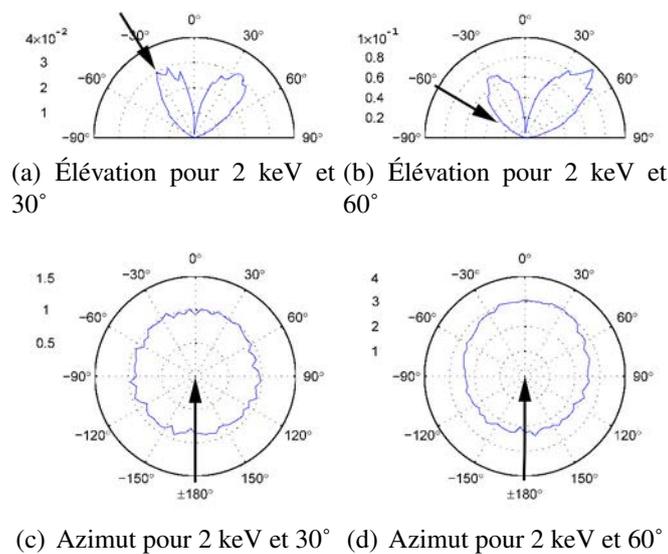


FIG. IV.8 - Distribution angulaire du Ge par des ions Cs^+ pour une énergie d'impact fixé à 2 keV et deux angles d'incidence. La flèche indique la direction du faisceau incident. Nous pouvons observer des distributions en élévation de forme sous-cosinus pour les deux énergies. L'émission dans la direction spéculaire est plus forte lorsque l'incidence est plus oblique.

Sur la figure IV.8, nous présentons les résultats des calculs de la distribution angulaire du Ge pour une énergie d'impact de 2 keV avec deux angles d'incidences 30° a), c) et 60° b), d) par rapport à la normale. Nous retrouvons la forme en sous-cosinus précédemment observée. Nous constatons que l'émission dans la direction spéculaire est moindre pour une incidence de 30° que pour 60°.

2.4 Discussion

La modélisation des rendements de pulvérisation différentiels en fonction des angles d'émissions par SRIM se révèle être peu fiable. Les résultats sur le Si ne semblent qu'en partie pertinents par rapport à la littérature, nous verrons dans la partie suivante que cela peut également être remis en question par rapport aux mesures expérimentales. A l'inverse, les résultats sur le Ge sont dans l'ensemble aberrants. De manière globale, la détermination par SRIM de la distribution angulaire de la matière émise, de même que le calcul du rendement total de pulvérisation, nécessite d'être pris avec beaucoup de précautions. Nous ne pourrions clairement pas les utiliser comme outils de prédiction ou de comparaison pour l'étude de la distribution angulaire. Néanmoins le programme semble gérer correctement une partie des mécanismes de la pulvérisation et nous l'utiliserons donc occasionnellement en complément des mesures expérimentales.

IV.3 Étude expérimentale de la distribution angulaire du Si et du Ge

Cette partie présente les résultats obtenus sur l'instrument CMS (Cf. le chapitre III.2) avec un faisceau de Cs^+ et le dispositif expérimental présenté dans le chapitre III.3. Dans cette première partie de résultats expérimentaux, nous faisons varier l'énergie et l'angle d'impact en utilisant deux matériaux composés d'un seul élément : le Si puis le Ge. Ces semi-conducteurs ont été choisis car ils sont utilisés couramment dans de nombreux domaines. De plus, il existe de nombreuses études expérimentales et numériques sur la pulvérisation de ces derniers. La plupart de ces études sont faites sous bombardement par des ions de gaz neutres (Ar, Xe ou Kr). Bien que la pulvérisation soit dépendante de la masse et de la nature chimique, cela nous permettra d'étayer l'interprétation des mécanismes mis en jeu lors de la pulvérisation et de l'émission de la matière.

Mise en forme des résultats

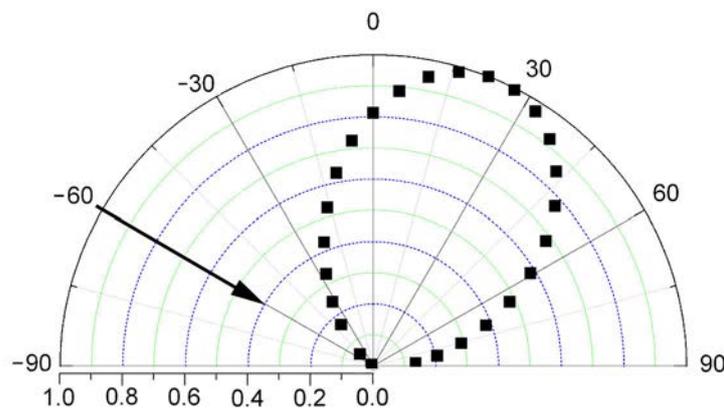


FIG. IV.9 - Exemple de diagramme polaire : la fonction $f(\theta) = \cos^{2.5}(\theta - 23)$ avec θ l'angle d'émission. La flèche représente le faisceau incident.

Avant de discuter des résultats, il convient d'introduire la forme sous laquelle ils seront présentés. Les courbes de la distribution angulaire seront, le plus souvent, mises sous forme polaire avec la variable θ comme angle d'émission dans le plan du faisceau incident tel que nous pouvons l'observer sur la figure IV.9. L'angle nul est pris comme étant la direction normale à la surface de l'échantillon. L'angle des atomes qui seront émis dans le demi-espace spéculaire au faisceau est positif. Inversement, l'angle des atomes émis vers le faisceau incident est par conséquent négatif. La variable associée au rayon ρ du graphe polaire est le temps nécessaire normalisé pour traverser le dépôt par l'analyse SIMS. Dans la mesure où la collection se fait dans des conditions similaires pour tous les angles, nous supposons que ce temps est proportionnel à la quantité de matière émise pour chaque direction. Pour pouvoir comparer les courbes, cette valeur est normalisée par rapport à son maximum.

La modélisation par une fonction cosinus

Nous avons vu dans le chapitre II que la distribution angulaire pour des énergies suffisamment hautes peut être représentée par une forme de type sur-cosinus. Ceci est particulièrement vrai pour une incidence normale [18, 85] où le rendement différentiel varie selon l'équation II.13 :

$$\frac{dY}{d\Omega} \propto \cos^n(\theta) \quad (\text{IV.1})$$

Avec θ l'angle d'émission et l'exposant du cosinus n variant de 1 à 3 en fonction des paramètres d'impact et de la cible.

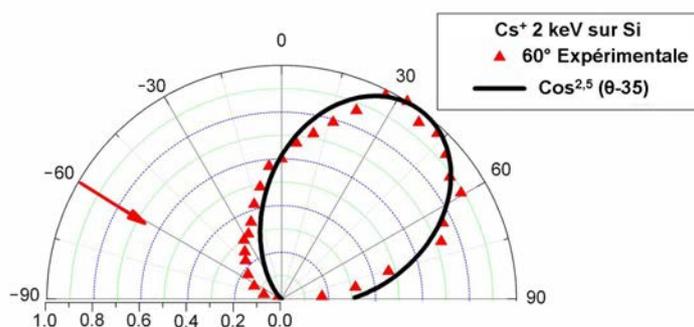


FIG. IV.10 - Exemple de modélisation par la fonction $F(\theta) = \cos^n(\theta - \theta_{Max})$. En rouge, la mesure expérimentale de la distribution angulaire du Si pulvérisé par des ions Cs^+ avec une énergie d'impact de 2 keV et un angle d'incidence de 60° . En noire, la courbe de la fonction $F(\theta)$ avec $\theta_{Max} = 35$ et $n = 2,5$.

Comme nous pouvons le constater sur la figure IV.10, la distribution angulaire obtenue peut être correctement modélisée par la fonction $F(\theta)$:

$$F(\theta) = \frac{Y(\theta)}{Y(\theta_{Max})} = \cos^n(\theta - \theta_{Max}) \quad (\text{IV.2})$$

Où θ_{Max} est la direction préférentielle d'émission. L'exposant n est un paramètre que nous adapterons en fonction de la largeur de la distribution autour de la direction préférentielle. De même, nous pouvons généraliser ce modèle à toutes les distributions angulaires mesurées pendant la thèse.

Cette fonction nous permettra de quantifier l'angle d'émission préférentielle et la forme globale de la distribution angulaire lors des discussions des résultats. Il faut néanmoins noter que la formule reste très approximative pour les régions où l'émission est faible et elle ne pourra donc pas être utilisée pour calculer la quantité de matière éjectée dans des directions d'émission loin de la direction préférentielle.

En pratique, nous pouvons faire correspondre ces courbes à l'angle solide de collection et ainsi estimer quelle est la proportion de matière émise sur la gamme d'angle correspondante. Dans le cadre du projet Storing Matter, ces résultats seront utilisés pour améliorer la collection en faisant correspondre la position du diaphragme qui précède le collecteur à l'angle solide optimum.

3.1 La distribution angulaire du Si sous bombardement Cs⁺

L'étude de la distribution angulaire de Si a été faite en mesurant l'épaisseur relative déposée sur une feuille de cuivre disposée en demi-cylindre tel que nous l'avons décrit dans les parties III.5 et III.6.

Nous présenterons, pour l'étude du Si, neuf courbes. Elles correspondent chacune à un dépôt et à une série d'analyse. Elles représentent les distributions angulaires pour trois variations d'un des deux paramètres d'impact à leurs valeurs extrêmes et à une valeur intermédiaire :

- pour l'énergie d'impact : 2 keV, 5 keV et 10 keV,
- pour l'angle d'incidence : 30°, 45° et 60°.

L'échantillon pulvérisé est une plaque de Si polie sur la face pulvérisée. Afin de s'assurer que la cristallinité de la cible ne perturbe pas la distribution, certaines mesures ont été faites à plusieurs reprises, en particulier à 2 keV, en modifiant la direction du faisceau incident par rapport à l'orientation du cristal. Les mesures étant similaires, nous considérerons que dans notre gamme d'énergie, le Si devient suffisamment amorphe sous l'impact des ions pour que nous puissions négliger ce paramètre.

Nous présenterons les distributions angulaires que nous avons mesurées sous forme de deux séries de courbes afin d'observer dans un premier temps l'évolution de la distribution angulaire en fonction de l'énergie des ions, puis en fonction de l'angle d'incidence du faisceau.

3.1.1 En fonction de l'énergie d'impact

Dans un premier temps, nous avons mesuré la distribution angulaire de la matière en fixant l'angle d'incidence sur la surface du Si et en faisant varier l'énergie.

La figure IV.11 présente les distributions pour les trois angles 30°, 45° et 60° avec des énergies d'impact croissantes : 2 keV, 5 keV et 10 keV. Nous observons que les distributions sont de type sur-cosinus centrées sur une valeur maximale qui est décalée par rapport à la normale vers la direction spéculaire au faisceau d'ions. L'angle d'émission correspondant à ce maximum est défini comme la direction préférentielle de pulvérisation. La forme générale de la distribution est en accord avec l'étude bibliographique présentée dans la partie II.3.3 qui indique que l'angle d'émission tend à s'écarter de la normale à la surface lors d'un bombardement avec une incidence oblique tout en conservant sa forme en sur-cosinus.

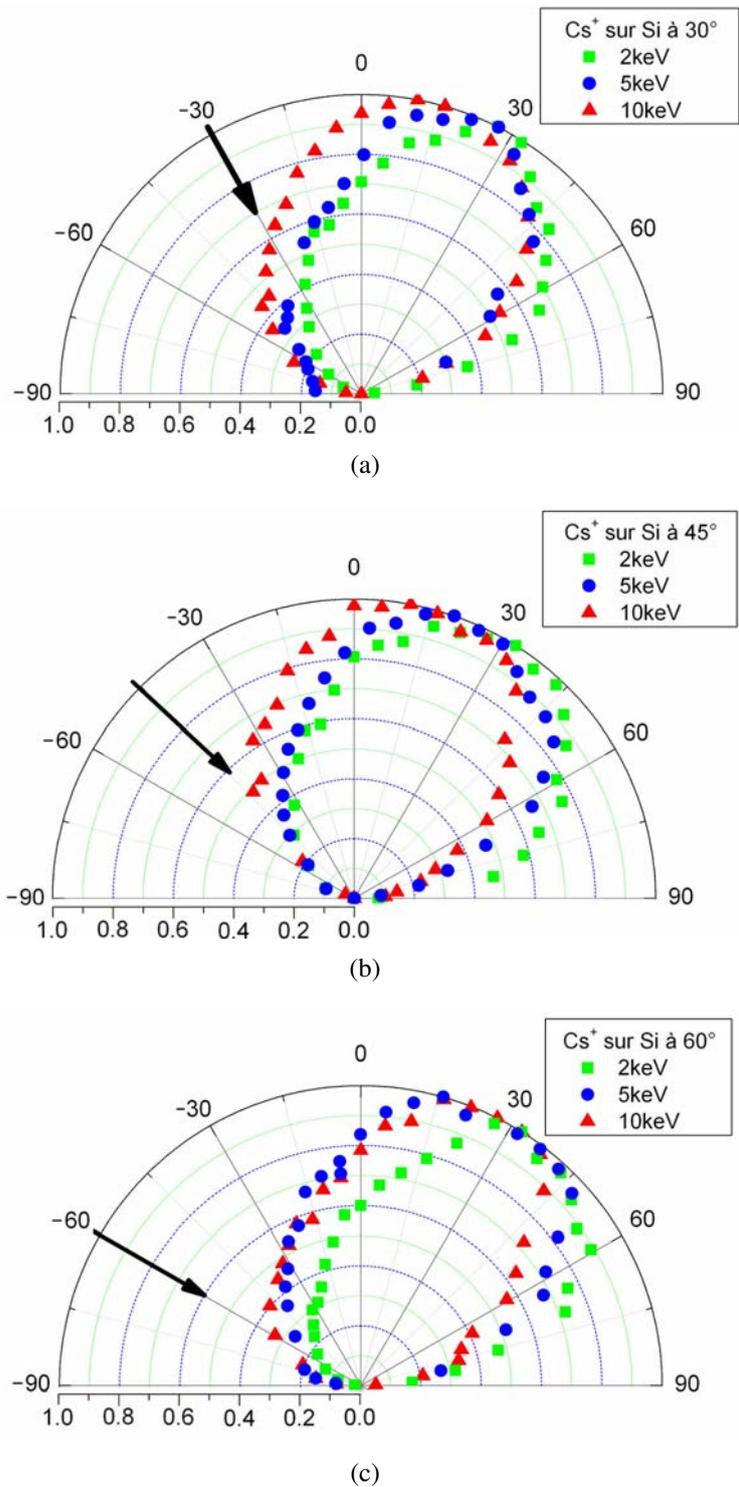


FIG. IV.11 - Distribution angulaire du Si émis sous un bombardement d'ions primaires de Cs⁺ pour trois angles d'incidence en fonction de l'énergie d'impact.

Sur la figure IV.11(a), nous constatons que la direction préférentielle est à environ 30° pour une énergie d'impact de 2 keV. Nous remarquons qu'elle se rapproche de la normale à la surface lorsque l'énergie augmente. Ainsi, l'émission maximum pour un impact de 10 keV sera d'environ 14° . Cependant, la largeur de la distribution évolue peu lorsque l'énergie varie.

Les figures IV.11(b) et IV.11(c) représentent les distributions angulaires pour un angle d'impact fixé à respectivement 45° et 60° . Nous observons un comportement similaire aux courbes précédentes avec une diminution de l'angle d'émission préférentielle lorsque l'énergie des ions primaires est croissante.

Nous constatons donc que pour les trois angles étudiés, l'augmentation de l'énergie d'impact modifie, de manière significative, la direction préférentielle d'émission en diminuant son angle d'émission dans la direction spéculaire d'environ une dizaine de degrés. Là encore, cela ne semble pas entraîner de changement significatif dans la largeur de la distribution.

3.1.2 En fonction de l'angle d'impact

La série de figures IV.12 présente les distributions de l'épaisseur de Si déposée sur la feuille de cuivre en fonction de l'angle d'émission pour trois énergies d'impact : 2 keV, 5 keV et 10 keV.

Individuellement, les courbes étant identiques à celle présentées précédemment, nous ne nous intéressons qu'à leurs comportements vis à vis du changement d'angle d'impact.

Sur la première figure IV.12(a), nous pouvons observer que l'émission maximale se situe autour de 30° . Dans les figures IV.12(b) et IV.12(c), l'énergie d'impact des ions primaires a été augmentée à respectivement 5 keV et 10 keV. Nous constatons, dans les deux séries de courbes, que les distributions se développent autour d'une direction préférentielle à environ 25° pour une énergie de 5 keV et 20° pour 10 keV. Dans les trois cas, nous observons un écart du maximum vers la direction spéculaire lorsque l'angle d'incidence augmente.

De manière plus générale, nous constatons que la distribution angulaire du Si est beaucoup moins sensible à la variation de l'angle d'incidence qu'elle ne l'est à celle de l'énergie d'impact.

3.1.3 Discussions

Comme nous l'avons décrit, les distributions angulaires du Si pulvérisé ont une forme de type sur-cosinus. Nous avons vu au début de ce chapitre que nous pouvons faire correspondre chaque courbe à une fonction de la forme $F(\theta) = \cos^n(\theta - \theta_{Max})$ avec θ l'angle d'émission, θ_{Max} l'angle d'émission maximale et n l'exposant du cosinus. Une augmentation de n correspondra à une diminution de la largeur de la distribution autour de sa direction préférentielle. Le tableau IV.2 présente les valeurs des fonctions associées aux courbes présentées. Nous y retrouvons les évolutions observées précédemment, c'est à dire une augmentation de l'angle d'émission de la matière pulvérisée vers les directions spéculaires lorsqu'on augmente l'angle d'incidence mais surtout lorsque l'énergie d'impact diminue.

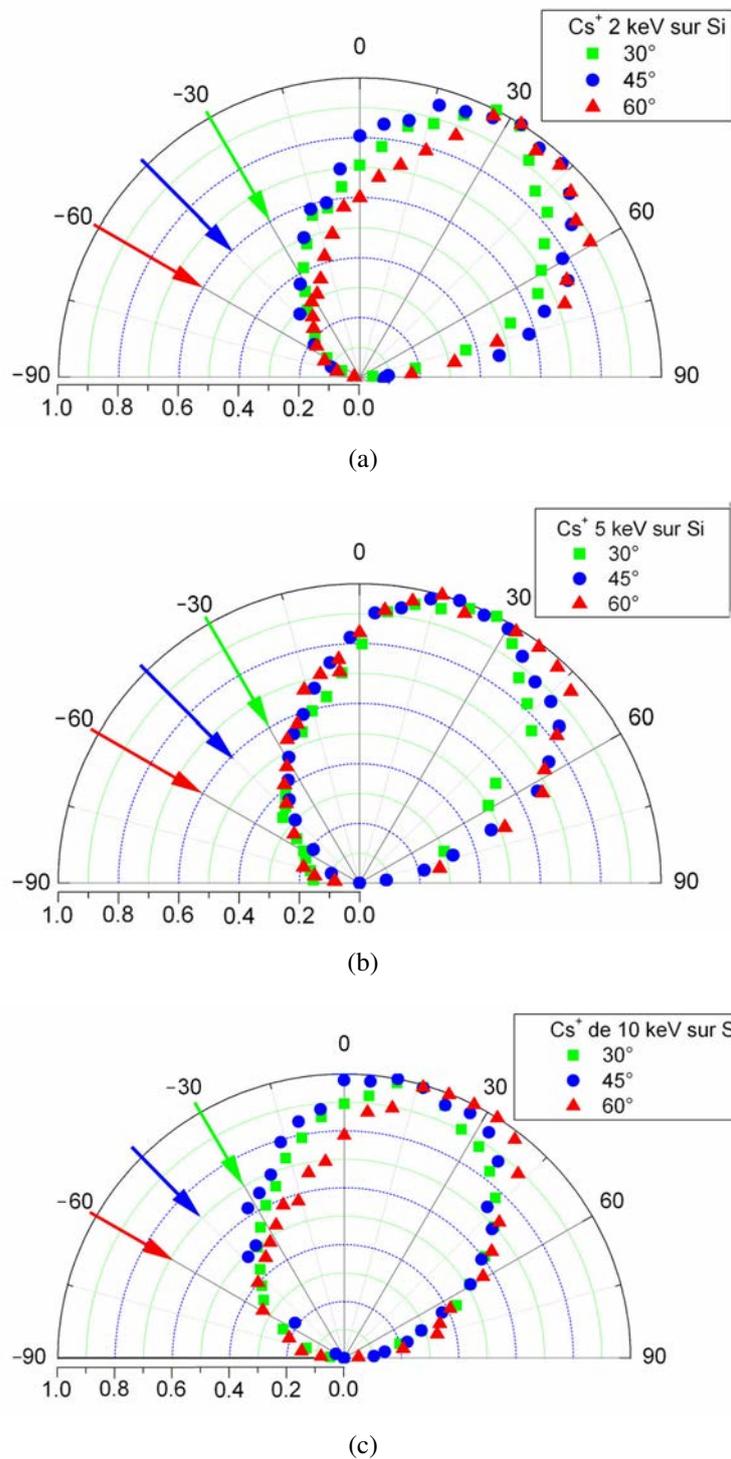


FIG. IV.12 - Distribution angulaire du Si émis sous un bombardement d'ions primaires de Cs⁺ pour trois énergies d'impact en fonction de l'angle d'incidence.

Paramètres de bombardement		Paramètres de $F(\theta) = \cos^n(\theta - \theta_{Max})$	
Énergie d'impact	θ_i	θ_{Max}	Exposant n
10 keV	30°	15°	1,9
	45°	15°	1,8
	60°	23°	2,5
5 keV	30°	21°	2,2
	45°	24°	1,8
	60°	24°	1,6
2 keV	30°	28°	2,0
	45°	32°	1,8
	60°	35°	2,5

TAB. IV.2 - Paramètres de fit de la distribution angulaire du Si sous Cs^+

Nous constatons que l'exposant n évolue dans une gamme de 1,6 à 2,5. Compte tenu de l'erreur sur la mesure de l'épaisseur et des écarts relativement faibles de n , il est difficile de conclure à une réelle évolution de ce paramètre dans la gamme d'énergie et d'angle étudiée. Le fait que sa valeur reste supérieure à 1 montre néanmoins que la cascade de collision sous la surface reste bien développée.

Les simulations présentées dans la partie 2.2 ont montré des distributions angulaires de forme assez proches mais avec une variation de la direction préférentielle beaucoup plus faible.

Il n'existe pas de modèle analytique adapté ou d'expérience identique à nos travaux sur la pulvérisation par des ions Cs^+ en incidence oblique. Néanmoins nos résultats sont proches de ceux obtenus par T. Okutani [72] sur le Si pulvérisé par des ions Ar^+ qui ont montré que la distribution angulaire sous bombardement oblique tend vers la direction spéculaire lorsque l'énergie décroît.

Nous avons également vu dans la partie II.3.3 que la variation de l'angle d'émission est une conséquence de la réduction de la profondeur d'origine moyenne. Cela suppose donc que la cascade de collisions tend à se rapprocher de la surface lorsque l'énergie d'impact diminue ou lorsque l'angle d'incidence augmente.

3.2 La distribution angulaire du Ge sous bombardement Cs^+

Dans cette partie, la cible est une plaque de Ge polie sur la face pulvérisée. Comme pour le Si, nous présenterons dans un premier temps l'évolution de l'émission de la matière en fonction de l'énergie d'impact. Puis dans une deuxième partie, nous décrirons les résultats obtenus en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau d'ions. Comme précédemment, nous conclurons cette série de résultats par une discussion et la présentation d'un tableau récapitulatif des paramètres de la fonction cosinus associée à la distribution angulaires mesurées.

3.2.1 En fonction de l'énergie d'impact

Les courbes en fonction de l'énergie d'impact sont présentées dans la figure IV.13. L'angle d'impact a été fixé à 60° et nous avons fait trois séries d'analyses pour les trois énergies d'impact déjà utilisées pour le Si : 2 keV, 5 keV et 10 keV.

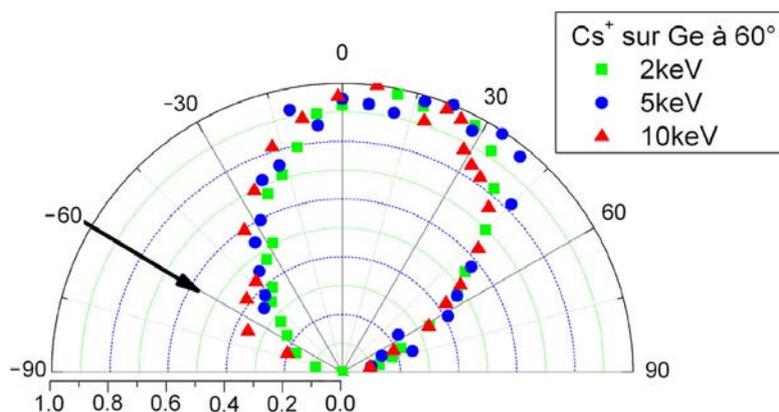


FIG. IV.13 - Distribution angulaire du Ge sous un bombardement d'ions Cs^+ pour un angle d'incidence de 60° en fonction de l'énergie d'impact.

Nous constatons sur cette figure que la distribution angulaire des atomes de Ge est peu sensible à la variation d'énergie avec une émission préférentielle centrée entre 15° et 20° .

Nous observons que l'émission reste importante sur une large gamme d'angle, avec une valeur supérieure à 90% de la valeur maximale, entre -10° et 35° . De même que la direction préférentielle, la largeur de la distribution évolue peu lorsque l'énergie varie.

3.2.2 En fonction de l'angle d'impact

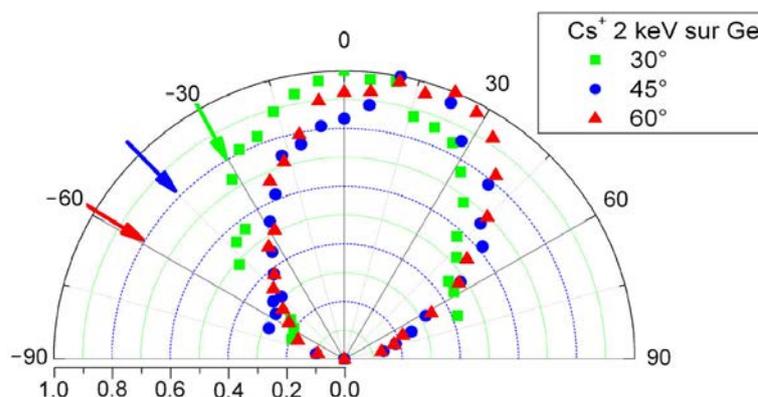


FIG. IV.14 - Distribution angulaire du Ge en fonction de l'angle d'incidence pour une énergie d'impact de 2 keV.

La figure IV.14 présente les distributions angulaires pour trois angles (30°, 45° et 60°) par rapport à la normale à la surface de la cible. Les variations en fonction de l'énergie étant faibles, nous ne présenterons les courbes que pour une énergie d'impact de 2 keV.

Nous observons que la direction préférentielle pour un bombardement à 30° est presque à la normale à la surface. Pour un angle d'incidence de 45° et 60°, les directions préférentielles sont situées respectivement à environ 14° et 17°.

3.2.3 Discussions

Les paramètres de la fonction cosinus que nous pouvons attribuer aux distributions angulaires des atomes de Ge sont présentés dans le tableau IV.3.

Paramètres de bombardement		Paramètres de $F(\theta) = \cos^n(\theta - \theta_{Max})$	
Énergie d'impact	θ_i	θ_{Max}	Exposant n
10 keV	60°	18°	2,3
5 keV	60°	14°	2,4
2 keV	30°	2°	2
	45°	15°	2,2
	60°	17°	2,5

TAB. IV.3 - Paramètres de fit de la distribution angulaire du Ge sous Cs^+

Nous retrouvons que la direction préférentielle, associée à θ_{Max} , n'évolue pas ou peu en fonction de l'énergie d'impact. L'erreur sur la mesure de l'angle étant d'environ 3°, nous supposons donc que dans la gamme d'énergie observée, l'angle d'émission reste à environ 15°. La direction préférentielle en fonction de l'angle d'incidence varie d'environ 15° vers la direction spéculaire lorsque l'angle d'incidence passe de 30° à 60°.

La valeur du paramètre n est comprise entre 2 et 2,5. Ceci se traduit par une émission qui reste importante (supérieure à 90% du maximum) sur $\pm 15^\circ$ autour de la direction préférentielle. Nous supposons que ce paramètre reste donc à peu près constant dans la gamme d'énergie d'impact et d'angle d'incidence étudiée pour le Ge.

Il est à noter que comme nous l'avons supposé précédemment, les simulations par SRIM ne correspondent pas aux mesures expérimentales de la distribution angulaire.

3.3 Conclusions

Nous avons vu dans le chapitre II que les paramètres qui peuvent induire des changements dans les distributions angulaires des matériaux composés d'un seul élément chimique, sont issus :

- du bombardement d'ions primaires : nature de l'ion, énergie d'impact et l'angle d'incidence.
- de la cible : masse de l'élément, chimie (énergie de liaison à la surface, énergie de seuil), densité, etc. . .

La plupart de ces paramètres se retrouvent, à juste titre, dans les formules de rendement de pulvérisation. Il est donc régulièrement suggéré que l'angle d'émission est dépendant de ce dernier. En règle générale, il est considéré que celui-ci sera d'autant plus proche de la normale à la surface que le rendement est élevé [92]. Le Ge a un rendement de pulvérisation légèrement supérieur au Si. Il est donc cohérent d'obtenir des angles d'émissions plus faibles.

Le facteur n caractérise la largeur de la distribution. Plus la valeur de n est grande et plus la distribution est étroite autour de la direction préférentielle. Dans notre cas, nous avons $n_{Si} < n_{Ge}$. Le Si pulvérisé se diffusera donc sur une gamme d'angle plus grande que le Ge. Ainsi, à quantité de matière pulvérisée égale, il faudra donc plus de temps pour collecter dans la direction préférentielle une même épaisseur de Si que de Ge. Dans la gamme d'énergie que nous étudions, l'exposant n est souvent légèrement supérieur à 1 et augmente d'autant plus avec le rendement de pulvérisation pour le Ge et Si. V.I. Shulga [85] mesure $n_{Si} = 1,3$ et $n_{Ge} = 1,6$ dans son étude numérique avec un bombardement normal d'Ar. Dans la mesure où nos conditions sont très différentes, il n'est pas possible d'extrapoler les valeurs, mais nos résultats sont cohérents par rapport à l'ordre de grandeur et à l'écart entre les deux valeurs de n .

Les mécanismes mis en jeu

Pour une énergie entre 2 keV et 10 keV, la cascade est suffisamment développée pour que l'émission de la matière est lieu après de nombreuses collisions entre les atomes de la cible. Dans le cas d'un développement isotrope de la cascade sous la surface de la cible, Sigmund prédit une émission de forme cosinus [18]. Or nous avons vu dans le chapitre II que pour des incidences obliques, l'isotropie n'est plus respectée. Premièrement lorsque l'énergie d'impact varie, la profondeur du développement de la cascade évolue en conséquence. Une diminution de celle-ci rapproche logiquement les événements de la surface et réduira la profondeur où les atomes sont mis en mouvement. De même, une augmentation de l'angle d'incidence induit des effets similaires. Ce changement de profondeur implique également que le nombre de collisions avant l'émission d'un atome sera plus faible. Ceci aura pour conséquence de favoriser des émissions plus obliques.

Dans le cas du Si et du Ge, leur cristal et leur densité atomique sont très similaires, donc les paramètres pouvant induire un changement sont principalement leur masse et leur énergie de liaison dans la cible et la surface. La masse de Si (d'environ 28 u.m.a) est beaucoup plus faible que celle du Ge (d'environ 72 u.m.a) par rapport à l'ion Cs (d'environ 133 u.m.a). Le transfert d'énergie sera donc favorable au Ge, le nombre d'atomes en mouvement augmentera plus rapidement en fonction de l'énergie ce qui entraînera une disparition plus rapide de l'information initiale du faisceau primaire.

L'énergie de liaison des atomes de Si (4,63 eV à la surface, 3,38 eV liaison de covalence) est

supérieure à celle du Ge (4,29 eV à la surface, 2,72 eV liaison de covalence). L'énergie minimum pour déplacer un atome est plus importante pour une atome de Si. La cascade de collision est par conséquent moins développée et les atomes mis en mouvement seront principalement ceux proches de la surface. La profondeur d'origine des atomes émis est alors plus proche de la surface et il est donc plus aisé d'obtenir des angles d'émission plus importants pour le Si. A l'inverse, la cascade de collisions du Ge se développe plus en profondeur et les atomes émis sont originaires de couches plus lointaines de la surface.

Lorsque l'énergie d'impact diminue, la profondeur de la cascade se rapproche plus fortement de la surface. Il est alors cohérent que l'émission du Si se modifie de manière plus importante que pour le Ge. La dépendance plus importante du Ge à l'angle d'incidence est probablement une conséquence du transfert d'énergie plus important lié à sa masse.

Les mesures expérimentales de la distribution angulaire des matériaux composés d'un seul élément chimique que sont le Si et le Ge, sont en accord avec la littérature et les modèles analytiques. Ils montrent que la direction préférentielle peut varier assez fortement d'une cible à l'autre mais également en fonction des paramètres primaires.

Ces résultats confirment également que le rapport des masses entre l'ion et l'atome de la cible et les énergies de liaisons entre atomes sont effectivement des critères importants pour comprendre les mécanismes de l'émission sous bombardement ionique.

IV.4 Simulation de la distribution angulaire de l'InP et du GaAs

Parmi les paramètres qui contrôlent l'émission, nous avons jusqu'à maintenant pas eu besoin de tenir compte des variations dues à la présence de plusieurs éléments chimiques. Les mécanismes supplémentaires que nous développerons dans la suite de ce chapitre seront :

- la pulvérisation préférentielle qui a pour conséquence l'apparition d'éventuelles inhomogénéités à la surface de la cible,
- les influences du rapport des masses entre les atomes de la cible et celui entre l'ion et les deux atomes composant la cible.

Plus généralement, nous chercherons à savoir comment ces paramètres, additionnés à ceux que nous avons présentés précédemment, modifient l'émission et plus particulièrement la distribution angulaire. Pour comprendre ces mécanismes, nous nous sommes intéressés au Phosphore d'Indium (InP) et à l'Arséniure de Gallium (GaAs). Le rapport des masses atomiques des deux éléments dans chaque cible est respectivement $m_P/m_{In} = 0,27$ et $m_{Ga}/m_{As} = 0,93$. Nous pourrions ainsi observer le cas pour des éléments avec des masses très éloignées l'une de l'autre, puis très proches.

Dans cette partie, nous présenterons les simulations de la distribution angulaire effectuées avec SRIM 2003. Les paramètres utilisés pour le bombardement sont identiques à ceux utilisés

pour le Si et le Ge. Nous utiliserons les valeurs de densités massiques données par les fournisseurs des matériaux soit pour l'InP $4,81\text{g/cm}^3$ et $5,32\text{g/cm}^3$ pour le GaAs.

Le retraitement du fichier de sortie des particules émises est également identique à celui utilisé précédemment. Cependant, il est nécessaire d'ajouter une correction en normalisant le nombre de particules émises entre les deux éléments. Cette correction se justifie par la nécessité de faire correspondre la simulation au cas de la pulvérisation dans le régime d'équilibre où la composition globale de la matière émise est identique à celle de la cible. Ceci aura pour conséquence de surestimer la valeur calculée par SRIM, néanmoins nous savons d'après la première partie que le rendement de pulvérisation pour les composants binaires était mal estimé. Dans cette partie, nous ne nous intéresserons pas à la valeur du rendement mais simplement au comportement général des particules émises en fonction de l'élément chimique.

4.1 Résultats de la modélisation de l'InP

La figure IV.15 présente les courbes de la distribution angulaire de l'InP en fonction de l'élévation (θ) puis de l'azimut (φ) pour deux énergies d'impact (2 keV et 10 keV) avec une incidence de 60° .

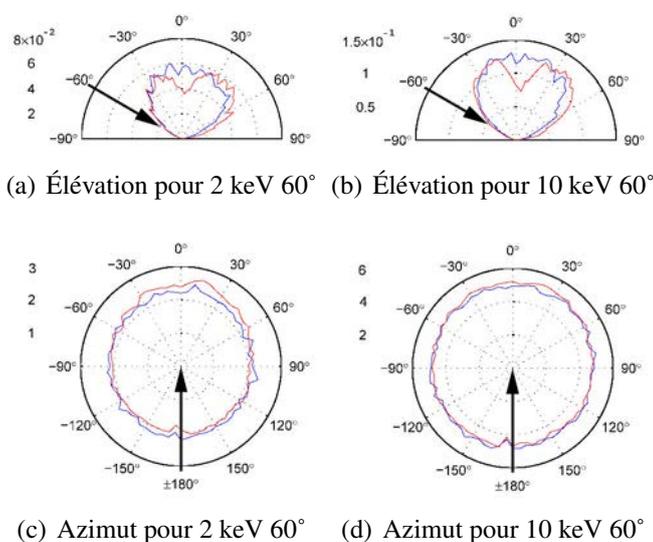


FIG. IV.15 - Distributions angulaires de l'In (en rouge) et du P (en bleu) par des ions Cs^+ pour deux énergies différentes avec un angle d'incidence de 60° en atomes/ion.sr. La flèche indique la direction du faisceau primaire. La distribution du P est de forme cosinus alors que celle de l'In est de type sous-cosinus.

Nous remarquons que la distribution angulaire du P est piquée vers la normale à la surface alors que celle de l'In a une forme de type sous-cosinus. De même que pour le Ge dans la partie précédente, la distribution de type sous-cosinus ne se produit *a priori* que pour des énergies inférieures à 1 keV. Par conséquent, il est très peu probable de trouver ce type de distribution

dans la gamme d'énergie étudiée. Nous ne tiendrons donc pas compte de la forme générale des distributions.

Nous constatons pour les deux éléments une diminution du lobe pointant dans la direction spéculaire au faisceau lorsque l'énergie augmente. Dans les courbes en fonction de l'élévation, l'écart des distributions entre les deux éléments semble peu évoluer. Sur les courbes en fonction de l'azimut, le surplus observé à l'azimut nul (qui correspond à la direction spéculaire au faisceau) diminue lorsque l'énergie d'impact augmente. Ceci avait déjà été observé pour le Si et Ge. Nous observons ce phénomène pour les deux courbes, néanmoins il apparaît plus prononcé pour l'In.

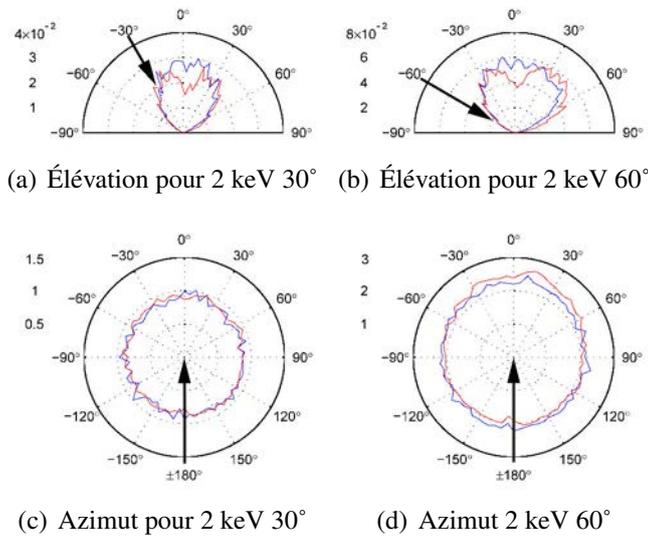


FIG. IV.16 - Distributions angulaires de l'In (en rouge) et du P (en bleu) par des ions Cs^+ pour deux angles d'incidence différents et pour une énergie d'impact de 2 keV en atomes/ion.sr.

Sur la figure IV.16, nous comparons les courbes pour 2 keV pour un angle d'incidence de 30° et de 60° par rapport à la normale à la surface. Nous observons sur les courbes en fonction de l'angle polaire θ que l'émission s'écarte de la normale à la surface lorsque l'incidence augmente. Pour les courbes en azimut, la distribution s'écarte à nouveau de la forme circulaire pour l'angle le plus oblique. Nous constatons également que la variation avec l'angle incident est plus importante pour l'In que pour le P.

Dans la mesure où les conditions de bombardement sont identiques et que la cible d'InP garde des propriétés proches du Si et du Ge, il est cohérent de retrouver le même type de comportement. De nouveau, il n'existe pas à notre connaissance d'étude de la distribution angulaire de l'InP sous incidence oblique. L'étude de la distribution angulaire sous bombardement de gaz rares [78] à incidence normale montre des distributions de type cosinus dans les deux cas mais avec un exposant n plus faible pour l'In que pour le P, c'est à dire une émission plus importante dans la direction spéculaire pour l'In.

Deux mécanismes sont couramment utilisés pour expliquer cette différence dans la direction

d'émission.

Il est régulièrement suggéré que la ségrégation Gibbsienne (Cf. la partie II.2.4.4) crée une couche d'In à l'extrême surface. La distance à la surface est plus faible ce qui favorise l'émission des particules avec une incidence oblique. SRIM ne prenant pas en compte les changements de stoechiométrie, ce mécanisme ne peut expliquer les résultats de la simulation. Néanmoins, ce mécanisme ne pouvant être écarté, nous nous y intéresserons à nouveau dans la partie expérimentale de ce chapitre.

La seconde cause évoquée est un effet dû aux masses mises en jeu. Les rapports des masses entre les ions primaires et les atomes de la cible sont :

- $m_P/m_{Cs} = 0,23$
- $m_{In}/m_{Cs} = 0,86$
- $m_P/m_{In} = 0,27$

Les collisions dans la cible sont généralement considérées comme des collisions binaires. Le transfert d'énergie d'une particule à l'autre est donc dépendant de la masse (Cf. la partie II.1). Le transfert est d'autant plus favorable que les masses sont proches. Ainsi, les atomes d'In sont mis plus efficacement en mouvement et subissent donc moins de collisions avant d'être émis. L'information du bombardement d'ions primaires est donc plus aisément conservée. A l'inverse, le P subira nécessairement plus de collisions avant d'être émis, son émission tendra préférentiellement vers la normale à la surface.

Il est considéré que l'élément le plus léger sera émis préférentiellement vers la normale [92]. Il est à noter que d'autres modèles considèrent que l'élément avec le rendement de pulvérisation le plus élevé sera pulvérisé préférentiellement vers la normale. Dans le cadre de la simulation SRIM où les rendements semblent principalement évoluer en fonction de l'énergie de liaison de surface U_S , c'est l'In qui est pulvérisé préférentiellement. En effet son énergie de liaison est $U_{S_{In}} = 2,49$ eV alors que celle du P est $U_{S_P} = 3,27$ eV. Ce type de modèle ne convient pas pour la pulvérisation de l'InP, puisque toutes les mesures expérimentales de pulvérisation préférentielles de l'InP [40, 91, 93] montrent une pulvérisation préférentielle du Phosphore. Les résultats publiés par J. Malherbe [93] attribuent également cette pulvérisation préférentielle à un effet induit par la différence de masse.

4.2 Résultats de la modélisation du GaAs

Pour le GaAs, les masses des atomes de la cible sont très proches. En conséquence, le rapport des masses entre eux et ceux avec l'ion primaire sont tel que :

- $m_{Ga}/m_{As} = 0,93$
- $m_{Ga}/m_{Cs} = 0,52$
- $m_{As}/m_{Cs} = 0,56$

Si la différence d'angle d'émission est bien comme nous l'avons supposé précédemment une conséquence de l'écart de la masse, cet effet devrait disparaître ou tout du moins être faible.

La figure IV.17 présente les distributions angulaires du Ga et de l'As en élévation et en azimut pour 2 keV et 10 keV avec une incidence de 60° par rapport à la normale à la surface de la cible. Comme pour le Ge et l'InP, les courbes en fonction de θ sont incohérentes avec une distribution en sous-cosinus. Nous retrouvons sur les distributions en fonction de l'azimut φ l'augmentation vers la direction spéculaire au faisceau pour l'énergie la plus basse. Par contre, il y a moins

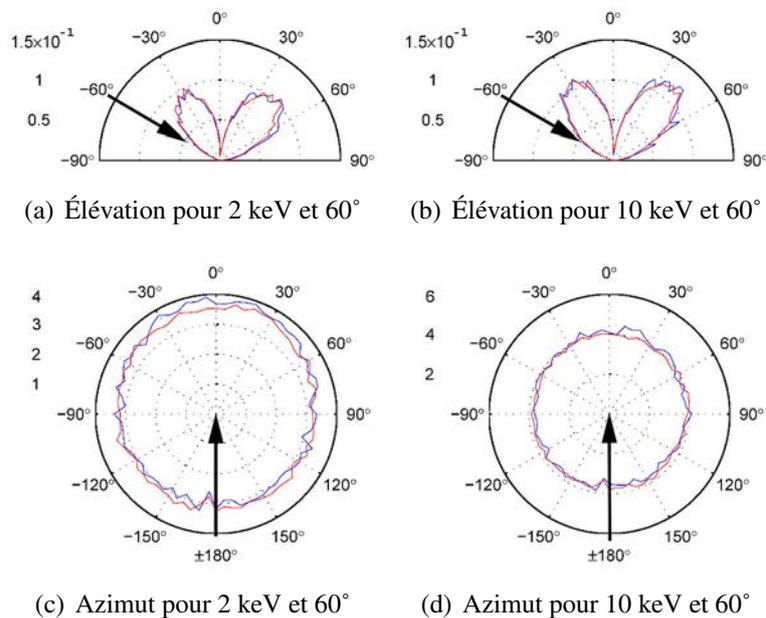


FIG. IV.17 - Rendements de pulvérisation différentiels de l'As (en rouge) et du Ga (en bleu) par des ions Cs^+ pour deux énergies d'impact différentes et avec un angle d'incidence de 60° en atomes/ion.sr.

d'écart entre les distributions des deux éléments que pour l'InP. Nous constatons néanmoins que le Ga est émis dans une direction très légèrement plus oblique bien qu'il soit plus léger et qu'il ait le rendement de pulvérisation le plus faible. Ceci n'est pas en accord avec la littérature qui suggère une émission plus large de l'As [79].

La figure IV.18 présente les rendements différentiels pour deux angles d'incidence 30° et 60° . Comme pour les autres matériaux, la distribution se rapproche de la normale en élévation et tend à être isotrope pour l'azimut lorsque l'angle d'incidence décroît. Il n'y a plus de différence notable de comportement en fonction de l'élément.

4.3 Discussion

Nous avons simulé les rendements de pulvérisation différentiels en fonction de l'élévation et de l'azimut avec SRIM 2003 pour les matériaux composés de deux éléments chimiques, l'InP puis le GaAs. Comme pour le Si et le Ge précédemment, le logiciel n'est pas efficace pour une étude de la distribution angulaire et ne pourra donc pas dans les prochaines études être utilisé comme outil de prédiction. Malgré cela, il s'est révélé être un outil intéressant pour étudier le comportement de l'émission en fonction du rapport des masses de l'ion par rapport aux atomes de la cible ou des atomes de la cible entre eux. En effet, en l'absence de prise en compte de l'évolution stœchiométrique de la cible ou d'éventuelles rugosités, seuls les mécanismes provenant du rapport des masses et des énergies de liaison peuvent être impliqués.

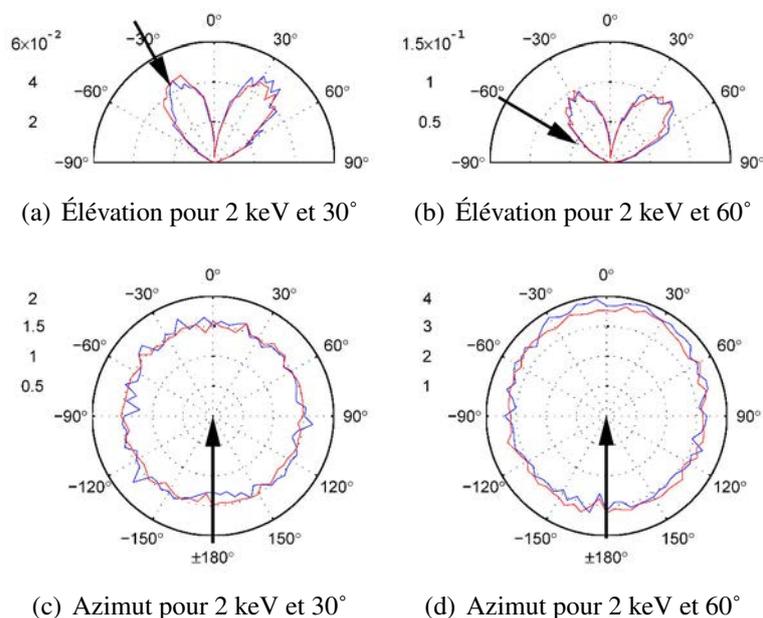


FIG. IV.18 - Rendements de pulvérisation différentiels de l'As (en rouge) et du Ga (en bleu) par des ions Cs^+ pour deux angles d'incidence de 30° et 60° avec une énergie d'impact de 2 keV en atomes/ion.sr.

De manière générale, nous observons sur les simulations un comportement similaire à celui observé pour l'InP avec une augmentation générale de l'angle d'émission lorsque nous diminuons l'énergie d'impact ou que nous augmentons l'angle d'incidence par rapport à la normale. A cela s'ajoute des écarts dans la distribution angulaire en fonction de l'élément chimique. Pour l'In dans la cible d'InP, la littérature attribue ces écarts vers les directions plus obliques au fait que la masse de l'In est plus importante que celle du P et dans notre cas plus proche également de la masse de l'ion incident Cs. Les simulations suggèrent que cet effet sera d'autant plus important que la cascade de collisions sera peu profonde.

IV.5 Étude numérique de la stœchiométrie de la surface de la cible

Comme nous l'avons décrit précédemment, SRIM ne prend pas en compte l'évolution de la composition du matériau sous bombardement ionique. En effet, nous avons vu dans la partie II.2.4 que la stœchiométrie des couches proches de la surface évolue sous l'influence des rendements préférentiels et de la migration due à l'apport énergétique par les ions ou par des mécanismes thermodynamiques.

Nous avons vu également dans ce chapitre et dans la littérature (Cf. la partie II.3.2) que la profondeur d'origine de l'atome influence sa direction d'émission. Il est donc important de savoir comment évolue la composition des cibles. Les simulations avec le logiciel TRIDYN, dont nous présenterons les résultats dans ce chapitre, nous permettront de mettre en évidence les changements de composition des cibles d'InP et de GaAs sous le bombardement de Cs.

5.1 Description de TRIDYN

Pour connaître la stœchiométrie dans la région de la surface de nos cibles d'InP et de GaAs, nous avons utilisé le logiciel TRIDYN [88]. Comme SRIM, il est basé sur l'hypothèse que les particules interagissent par collisions binaires. La méthode de Monte-Carlo est également utilisée pour gérer les interactions lors de la cascade de collisions. La principale différence est que TRIDYN va recalculer les densités locales de chaque élément sur un intervalle d'épaisseur déterminé par l'utilisateur. Ainsi, le programme prendra en compte les changements de composition de la cible induits par les ions incidents et les atomes mis en mouvement par ce dernier. Il permet de déterminer les changements de rendements de pulvérisation dus à la mise à l'équilibre mais également les profils en profondeur des concentrations des atomes de la cible et des ions implantés.

Pour les matériaux composés de plusieurs éléments chimiques, les effets de la pulvérisation préférentielle (Cf. la partie II.2.4.1) modifient les concentrations et les rendements de pulvérisation durant la phase de pré-équilibre. Après une certaine dose d'ions incidents, un équilibre est atteint. TRIDYN permet de calculer la dose nécessaire pour atteindre ce régime d'équilibre. Il permet également d'obtenir les rendements de pulvérisation et les concentrations dans ce régime.

5.2 Le rendement de pulvérisation dans le régime d'équilibre

Les calculs par TRIDYN montrent que le régime d'équilibre est atteint pour des doses d'ions Cs^+ incidents d'environ 10^{16} ions/cm². Dans le cas de l'InP pulvérisé par des ions Cs^+ avec une énergie d'impact de 10 keV et un angle d'incidence de 60°, les rendements à l'équilibre du P et de l'In sont égaux à 7,4 atomes par ions incidents, tandis que le rendement du Cs se stabilise légèrement en dessous de 1. Au delà d'une dose de 10^{16} ions/cm², les rendements de pulvérisation sont stables : le régime d'équilibre est donc atteint.

Ces calculs sont cohérents y compris le rendement de pulvérisation du Cs qui *a priori* doit être égale à 1 dans le régime d'équilibre. Cet écart s'explique par des ions Cs^+ qui sont retrodiffusés à la surface de la cible et qui ainsi ne sont pas comptabilisés comme des atomes pulvérisés. En effet, si ce n'était pas le cas, cela signifierait que la concentration de Cs est en constante augmentation avec la dose dans la cible ce qui est incompatible avec l'apparition du régime d'équilibre.

Nous constatons que le rendement du P est initialement légèrement plus élevé ce qui correspond à ce qui a été reporté dans la littérature [44]. Le même calcul a été effectué avec une énergie d'impact de 2 keV. Un comportement similaire est observé avec un équilibre atteint pour

une dose de 10^{16} ions/cm². Les rendements de pulvérisations du P et de l'In sont égaux à 3,5 atomes/ion

Matériaux	Energie	TRIDYN	SRIM 2003	Expérimental
InP	2 keV	7,0	9,0	7,4 ± 2
	10 keV	14,8	20,2	16,5 ± 3
GaAs	2 keV	9,8	11,9	10 ± 2
	10 keV	20,2	27,3	22,5 ± 3

TAB. IV.4 - Rendement de pulvérisation total Y de l'InP et du GaAs sous bombardement Cs^+ .

Les calculs pour le GaAs aux deux énergies d'impact sont également effectués. A l'instar de l'InP, le régime d'équilibre est atteint avec une dose 10^{16} ions incidents par cm². Les rendements de pulvérisation à l'équilibre sont égaux à 4,9 et 10,1 atomes/ions pour respectivement 2 keV et 10 keV. Pour le GaAs, l'As est pulvérisé préférentiellement lors du régime de transition en accord avec les résultats de H. Gnaser [33].

Bien que nous ne fassions pas d'étude systématique du rendement de pulvérisation avec TRIDYN, il est intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus par le programme SRIM et ceux obtenus par des mesures expérimentales. Dans le tableau IV.4, nous pouvons observer que les valeurs issues de TRIDYN semblent légèrement sous-estimer la valeur du rendement (en particulier à haute énergie) mais elles restent toujours meilleures que les valeurs obtenues par SRIM.

5.3 L'évolution des concentrations sous la surface de la cible

Dans cette partie, nous étudions la variation de la composition des éléments de la cible en fonction de la profondeur, nous nous intéresserons donc aux variations des concentrations dans le régime d'équilibre. Nous prendrons les valeurs calculées pour une dose de 10^{17} ions/cm². Il est à noter néanmoins que les simulations montrent qu'une fois le régime d'équilibre atteint, les concentrations n'évoluent pas de façon notable.

TRIDYN permet de calculer l'évolution de la concentration sur une série de petits intervalles d'épaisseur faible paramétrables pour une dose choisie initialement. Comme indiqué sur la figure IV.19, l'évolution des concentrations est déterminée à partir du fond du cratère.

5.3.1 L'InP

La figure IV.20 présente l'évolution des concentrations d'In, P et Cs en fonction de la profondeur.

Sur la figure IV.20(a), nous pouvons observer que la cible d'InP perd sa stœchiométrie à une profondeur comprise entre 20 Å et 80 Å où nous observons un enrichissement en In. Nous remarquons néanmoins que l'extrême surface reste quant à elle à l'équilibre. La concentration de Cs évolue selon un profil classique d'implantation avec une concentration maximale ($\approx 10\%$)

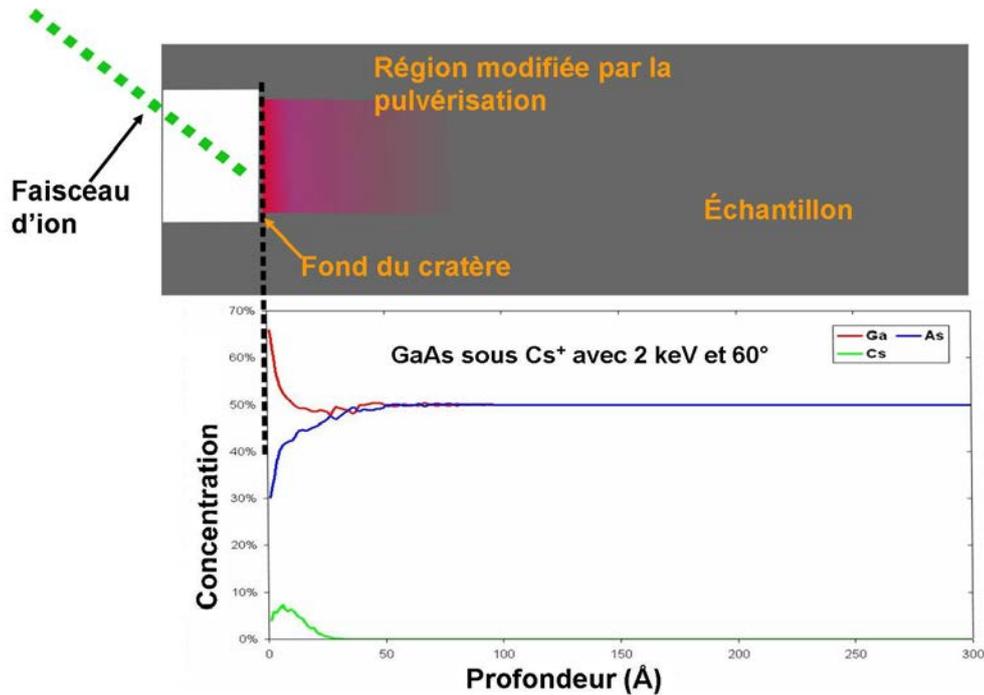
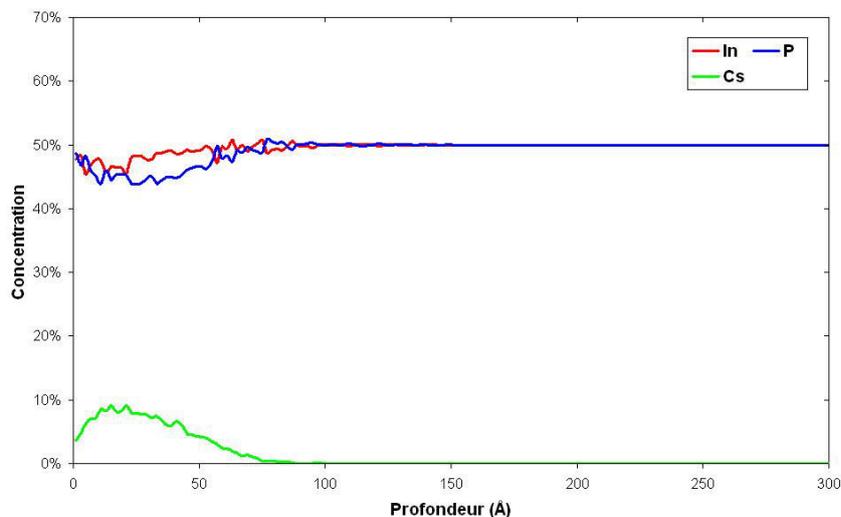


FIG. IV.19 - La profondeur de départ du graphique correspond à la surface du fond du cratère. Ceci signifie qu'une fois le régime d'équilibre atteint, la région modifiée, donc le profil de la concentration, se déplace continûment avec l'érosion du cratère. Le profil mis en exemple est calculé pour un échantillon de GaAs pour une dose de 10^{17} ions/cm² de Cs⁺ avec une énergie d'impact de 2 keV et un angle d'incidence de 60°.

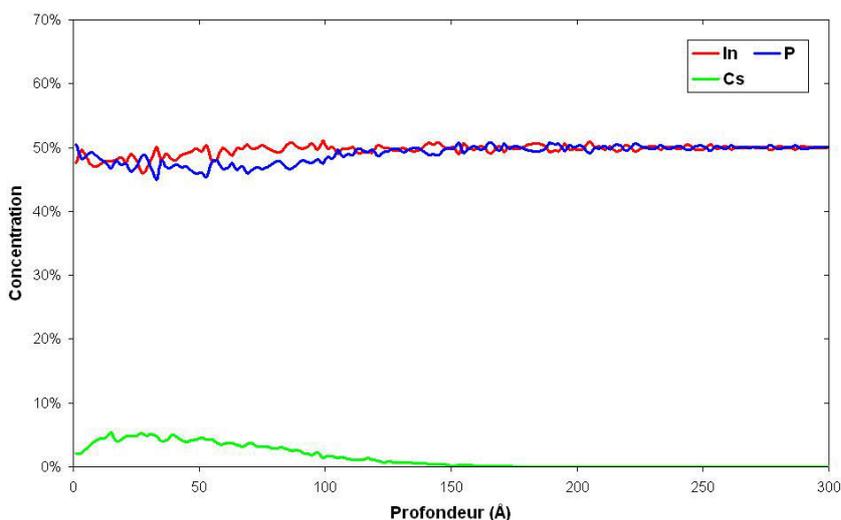
entre 10 Å et 40 Å. Après 100 Å, la cible n'est plus modifiée car l'ion incident ou sa cascade de collisions, n'ont plus assez d'énergie pour perturber la cible.

La figure IV.20(b) montre le profil pour une énergie de 10 keV. Nous retrouvons un comportement similaire à celui observé pour 2 keV avec un enrichissement en In pour une profondeur comprise entre 50 Å et 100 Å. La concentration plus profonde et moins importante en Cs est cohérente avec le fait que l'augmentation de l'énergie entraîne un accroissement de la distance que l'ion pourra parcourir avant d'être arrêté par les atomes de la cible. La concentration moins élevée s'explique par l'augmentation des rendements de pulvérisation du Ga et de l'As mais également par un étalement en profondeur plus important de la zone d'implantation.

Dans la mesure où le programme ne tient compte que des migrations de la matière induites par le bombardement ionique, nous pouvons supposer que cet enrichissement en In est induit par la pulvérisation préférentielle du P.



(a) 2 keV



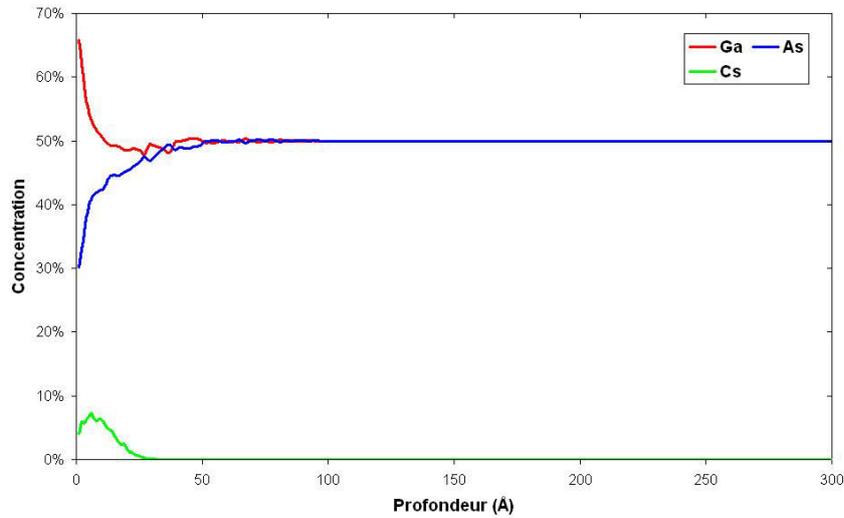
(b) 10 keV

FIG. IV.20 - Profils en profondeur des concentrations élémentaires dans le régime d'équilibre d'une cible d'InP après un bombardement d'ions Cs^+ (10^{17} ion/cm²) avec un angle d'incidence de 60° par rapport à la normale à la surface et avec deux énergies d'impact.

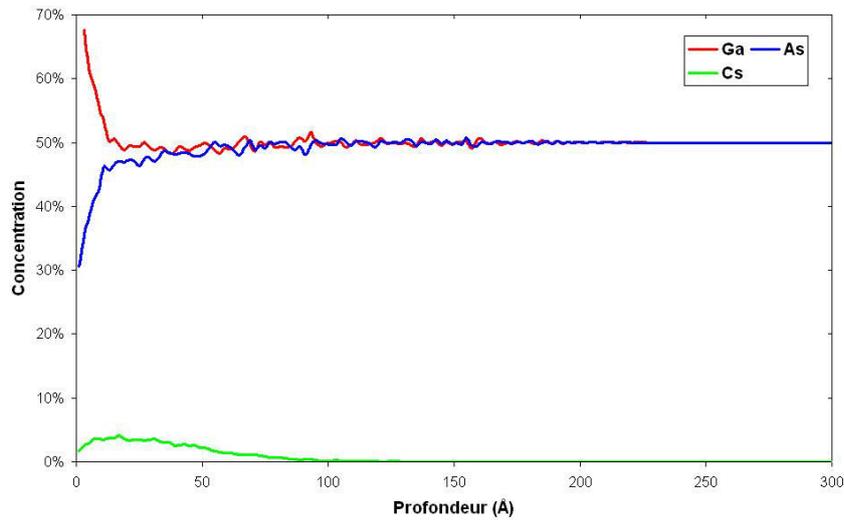
5.3.2 Le GaAs

La pulvérisation de la cible de GaAs par une dose de 10^{17} ions/cm² de Cs^+ est simulée dans TRIDYN pour 2 keV et 10 keV.

Nous observons sur la figure IV.21 des profils en profondeur très différents de ceux obtenus pour l'InP. En effet, nous remarquons un écart de concentration très important entre le Ga et As à l'extrême surface. Cette région fortement enrichie en Ga décroît de la surface de la cible



(a) 2 keV



(b) 10 keV

FIG. IV.21 - Profils en profondeur des concentrations élémentaires dans le régime d'équilibre d'une cible de GaAs après un bombardement d'ions Cs^+ (10^{17} ion/cm²) avec un angle d'incidence de 60° par rapport à la normale à la surface et de deux énergies d'impact.

jusqu'à une profondeur d'environ 25 Å. Elle fait ensuite place à une région transitoire avec un enrichissement plus léger du Ga autour d'une cinquantaine d'Angstrom. Pour une profondeur supérieure, nous retrouvons la stœchiométrie initiale de la cible. En comparant les courbes a) et b), nous pouvons constater une transition plus franche entre la surface enrichie en Ga et la région ayant gardée la stœchiométrie initiale lorsque l'énergie augmente. A l'instar de la cible d'InP, nous retrouvons l'augmentation de la profondeur d'implantation du Cs et la diminution de sa concentration maximale lorsque l'énergie augmente.

Nous pouvons également remarquer que la distribution du Cs est beaucoup plus proche de la surface pour le GaAs qu'elle ne l'avait été pour l'InP. Nous constatons aussi que la largeur de profil du Cs correspond à peu près à la largeur de la zone de transition entre les deux régions extrêmes.

5.4 Discussion

Il a été montré que le bombardement ionique peut induire des changements de composition dans la région de la surface pulvérisée (Cf. la partie II.2.4 du second chapitre). Ces derniers sont attribués à un mélange de processus dont les plus couramment cités sont :

- le processus de pulvérisation préférentielle,
- le processus de déplacement par l'irradiation,
- la migration des éléments due aux échanges thermiques dans la cible,
- la migration des éléments due à l'équilibre chimique.

Avec le programme TRIDYN, seuls les effets de la pulvérisation préférentielle et des déplacements entraînés par la radiation sont pris en compte. Ainsi, nous ne pourrions expliquer les changements de composition observés que par ces deux processus.

Dans le cas de l'InP, la différence de masse entre les atomes de la cible est probablement responsable des différences de comportements entre l'In et le P lors de l'irradiation par les ions Cs^+ . Si nous considérons le cas des collisions binaires, le rapport des masses $\mu_{In/Cs}$ est proche de 1. Par conséquent la transmission de l'énergie de l'ion Cs^+ incident se fera favorablement aux atomes d'In, mais les deux particules ne pourront pas être diffusés vers la surface. Exceptés pour des incidences très obliques, il faudra à l'atome d'In plusieurs collisions avant de pouvoir être émis. A l'inverse, l'atome P étant plus léger que les autres éléments qui l'entourent pourra être rétrodiffusé sur les atomes d'In ou de Cs et donc réémis plus rapidement vers la surface.

$\mu_{P/Cs}$ et $\mu_{P/In}$ sont faibles. La transmission d'énergie cinétique est donc moins efficace que dans le cas de collisions entre atomes d'In et de Cs. Dans ces conditions, les atomes de P ne peuvent pas toujours obtenir l'énergie nécessaire pour sortir du matériau et tendent par conséquent à rester à la surface. Ce mécanisme peut expliquer l'appauvrissement en P sous la surface, puis le retour à un équilibre vers la surface.

A ce mécanisme cinétique s'ajoute celui de la pulvérisation préférentielle qui tend à appauvrir globalement la région bombardée en P.

Le cas du GaAs semble *a priori* plus simple car les masses du Ga et de l'As sont à peu près identiques. Le comportement des atomes de Ga et d'As vis à vis des transferts d'énergie dus aux collisions doivent être relativement proches. C'est donc principalement les mécanismes de pulvérisation préférentielle dus à la différence d'énergie de liaison qui doivent modifier les concentrations dans la région de la surface. Nous savons que l'As possède une énergie de liaison de surface plus faible que le Ga. Il sera donc déplacé et émis plus facilement. Ceci justifie donc la différence de concentration à la surface de la cible.

Pour les deux matériaux, nous constatons une diminution de l'écart entre les concentrations des deux composants de la cible entre 10 et 50 Å lorsque l'énergie d'impact augmente. Celle-ci peut s'expliquer par l'augmentation du nombre de collisions avec l'énergie. En effet, nous avons vu dans la partie II.2.4.2 que les cascades de collisions mélangent les atomes de la surface et les atomes originaires de couches plus profondes dans la cible. Ceci tend à réduire les écarts de concentration entre la surface et la cible qui n'a pas encore été modifiée par le bombardement ionique.

Les profils de concentration calculés avec TRIDYN pour une cible d'InP et de GaAs indiquent l'apparition de couches enrichies respectivement en In et en Ga. Les mesures expérimentales [33, 94] montrent effectivement ce type d'enrichissement. Les valeurs de concentration mesurées dans ces études sont très dépendantes des conditions de bombardement, de la cible et de la température. Les mécanismes de pulvérisation préférentielle, de cinétique des particules et ceux dus aux migrations thermiques et chimiques se concurrencent. Le profil de la concentration proche de la surface sera plus ou moins contrasté en fonction des paramètres de bombardement et de la température.

De plus, il est régulièrement mentionné l'apparition d'une couche d'extrême surface enrichie en P ou en As suite à la ségrégation sous l'influence du bombardement ionique ou au redépôt des particules n'ayant pas assez d'énergie pour s'extraire de la cible [44, 46, 47].

IV.6 Étude expérimentale de la distribution angulaire de l'InP et du GaAs

Comme l'étude menée précédemment pour le Si et le Ge, les résultats ont été obtenus sur l'instrument CMS avec le dispositif et le protocole expérimental présentés dans le chapitre III. Dans cette partie, nous étudierons la distribution angulaire de la matière en fonction de l'angle polaire θ . Pour les matériaux composés de deux éléments chimiques, nous associerons la courbe du rapport des signaux des agrégats MCs^+ de chaque élément. L'évolution de ces courbes doit nous permettre d'observer si un des deux composants de la cible est émis préférentiellement dans une direction. Il est à noter que la mesure des signaux en SIMS dans les dépôts ne nous donne qu'une information qualitative de la composition.

Dans cette partie, nous présenterons donc la distribution angulaire pour l'InP puis le GaAs. Nous conclurons chaque partie par une discussion afin de comprendre les mécanismes mis en jeu.

6.1 La distribution angulaire de l'InP sous bombardement Cs^+

Nous avons étudié le bombardement d'une cible d'InP par des ions Cs^+ en fonction de l'énergie d'impact et de l'angle d'incidence. Pour mesurer l'évolution angulaire de la composition du dépôt, nous avons intégré le nombre de coups des agrégats de $^{115}\text{InCs}^+$ et de PCs^+ .

6.1.1 En fonction de l'énergie d'impact

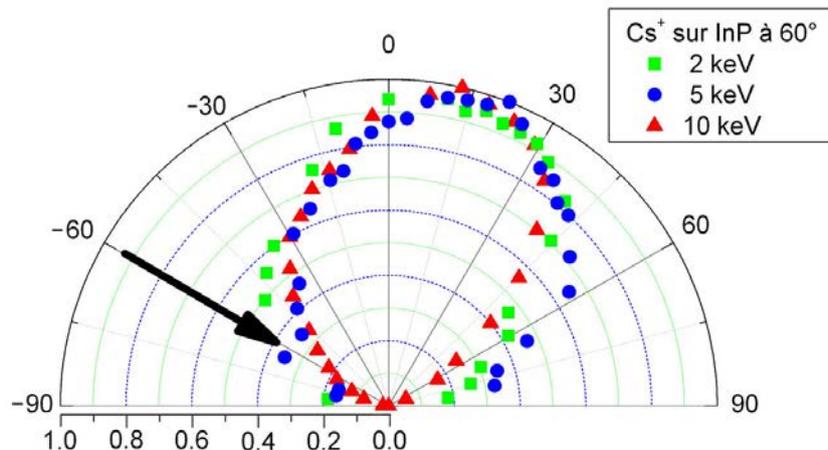


FIG. IV.22 - Distribution angulaire globale de l'InP pour un bombardement d'ions primaires de Cs^+ avec un angle d'incidence de 60° par rapport à la normale à la surface en fonction de l'énergie d'impact. La flèche noire indique la direction du faisceau d'ions incident.

La figure IV.22 présente les distributions angulaires de l'InP en fonction de l'énergie sans distinction des éléments. Nous présentons les courbes pour 2 keV, 5 keV et 10 keV. Nous remarquons que les courbes présentent peu de différences entre elles. Les trois courbes sont centrées sur environ 12° dans le plan spéculaire au faisceau incident. La largeur des distributions reste similaire compte tenu de l'erreur sur la mesure de l'épaisseur.

Les évolutions de la composition du dépôt en fonction de l'angle d'émission pour les trois énergies sont présentées dans la figure IV.23. Nous constatons un comportement très différent pour 10 keV par rapport aux plus basses énergies. Pour 2 keV et 5 keV, nous pouvons observer une diminution légère et progressive de l'In par rapport au P lorsque l'angle augmente dans la direction opposée au faisceau. A l'inverse, pour 10 keV, nous observons un pic d'In dans la direction spéculaire au faisceau incident, soit environ 60° .

6.1.2 En fonction de l'angle d'impact

Nous nous intéressons dans cette partie à la cible d'InP sous un bombardement de Cs^+ avec une énergie d'impact de 2 keV et les trois angles d'incidences déjà utilisés pour les autres cibles : 30° , 45° et 60° . Les courbes de la figure IV.24 montrent les distributions angulaires globales de l'InP en fonction de l'angle d'incidence. De même que pour l'énergie d'impact, nous constatons que la direction préférentielle semble peu sensible au changement d'angle. Les maximums des trois courbes se situent autour de 10° , nous remarquons que seul un léger décalage vers la direction spéculaire apparaît lorsque l'incidence s'écarte de la normale à la surface. La largeur de la distribution autour de la direction préférentielle n'est pas modifiée de façon significative en fonction des paramètres de bombardement des ions Cs^+ .

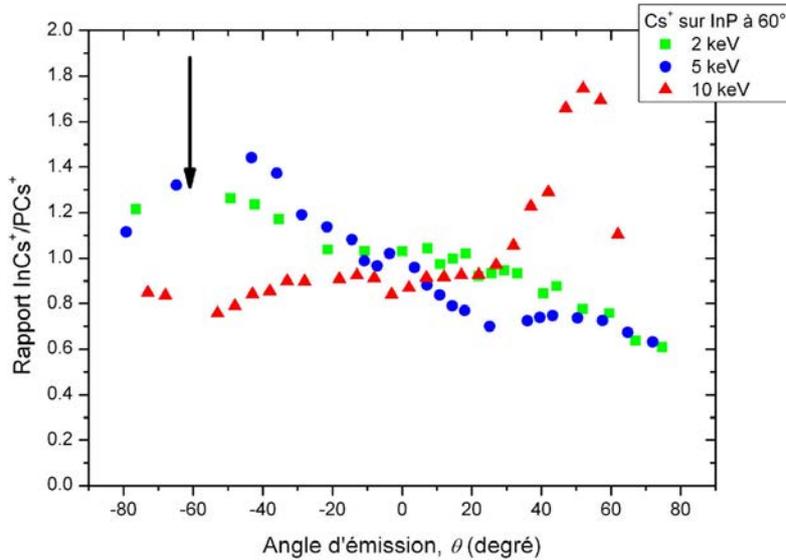


FIG. IV.23 - Evolution du rapport des signaux InCs^+ et PCs^+ en fonction de l'angle d'émission pour trois énergies d'impact avec un angle d'incidence de 60° . La flèche indique la direction du faisceau d'ions incident. Le rapport est normalisé tel que sa valeur moyenne soit égale à 1.

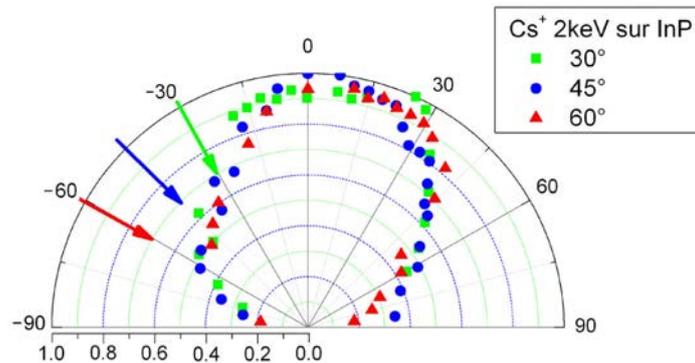


FIG. IV.24 - Distribution angulaire globale de l'InP pour un bombardement d'ions primaires de Cs^+ avec un énergie d'impact de 2 keV en fonction de l'angle d'incidence. Les flèches indiquent la direction du faisceau d'ions pour chaque angle d'incidence.

Les évolutions du rapport des signaux d'InCs et de PCs pour les mêmes paramètres sont présentées dans la figure IV.25. Alors que nous avons observé une décroissance progressive du signal d'In par rapport à celui du P pour 2 keV et 5 keV avec 60° d'incidence, nous constatons le phénomène inverse pour 2 keV avec 30° et 45° .

6.1.3 Discussion

Le tableau IV.5 présente les valeurs des paramètres d'ajustement de la fonction $F(\theta) = \cos^n(\theta - \theta_{Max})$ que nous pouvons associer aux distributions angulaires. Pour une incidence de

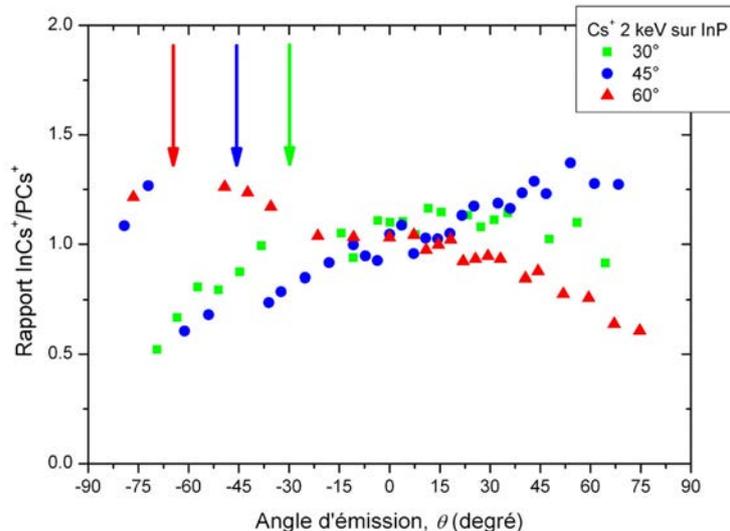


FIG. IV.25 - Evolution du rapport des signaux InCs^+ et PCs^+ en fonction de l'angle d'émission pour trois énergies d'impact. Les flèches indiquent la direction du faisceau d'ions pour chaque angle d'incidence. Le rapport est normalisé tel que sa valeur moyenne soit égale à 1.

Paramètres de bombardement		Paramètres de $F(\theta) = \cos^n(\theta - \theta_{Max})$	
E_I	θ_i	θ_{Max}	Exposant n
2 keV	30°	6°	1,5
	45°	8°	1,8
	60°	12°	1,8
5 keV	60°	13°	1,6
10 keV	60°	12°	2,5

TAB. IV.5 - Paramètres de fit de la distribution angulaire de l'InP sous Cs^+ .

60°, la valeur de θ_{Max} reste à peu près constante à 12° quelle que soit l'énergie d'impact. Nous remarquons que la direction préférentielle se rapproche légèrement de la normale lorsque l'angle d'incidence s'en rapproche. Excepté pour 10 keV, les distributions angulaires restent relativement larges avec une valeur de n entre 1,5 et 1,8.

Nous constatons que la distribution angulaire de l'InP ne semble pas dépendante des paramètres de bombardement d'ions primaires sur la gamme d'énergie et d'angle étudiée. Les simulations par TRIDYN (dans la partie 5.3.1 de ce chapitre) suggèrent que la cascade dans la cible d'InP se propage profondément dans la cible. Nous avons vu que la distribution angulaire dépend en partie de la profondeur d'origine de la particule. Il est donc régulièrement considéré que l'émission sera d'autant plus proche de la normale que la cascade se développe profondément. Or, nous constatons que l'angle d'émission maximale θ_{Max} reste légèrement oblique quelles que soient les conditions. Ceci tend à montrer que les cascades de collisions restent anisotropiques et sont également bien développées à proximité de la surface. La diminution de θ_{Max} lorsque l'angle d'incidence décroît est cohérente avec cette explication. L'augmentation de l'exposant

n pour une énergie d'impact de 10 keV par rapport à 2 et 5 keV, peut s'expliquer en partie par l'augmentation de la profondeur d'origine des particules émises lorsque l'énergie d'impact augmente.

Le comportement de l'évolution de la composition est plus complexe et indique que le dépôt n'est pas homogène en fonction de l'angle d'émission. Pour une incidence de 60° et une énergie d'impact de 2 keV et 5 keV, nous observons une augmentation du signal du P par rapport au signal de l'In.

Nous avons vu précédemment que la ségrégation Gibbsienne peut former une couche de P sur la surface de la cible. Les atomes de cette couche sont plus facilement émis dans des directions obliques que les atomes issus des couches plus profondes. Dans le cas d'incidences très obliques, l'anisotropie des cascades de collisions tendra à émettre les atomes des couches de la surface dans la direction spéculaire. Nous pouvons par conséquent faire l'hypothèse que cette augmentation du P dans la direction spéculaire du faisceau d'ions est une conséquence de cette couche de P induite par la ségrégation.

Lorsque l'angle d'impact est moins oblique, il est possible que cette couche ne soit plus créée ou que la profondeur des particules émises augmente. Nous avons vu que la pulvérisation préférentielle tend à enrichir globalement la région de la surface en In (Cf. la partie II.2.4.4). Il se peut que dans ces conditions ce soit l'In qui soit pulvérisé préférentiellement dans la direction spéculaire.

Le cas de l'InP sous bombardement avec une énergie d'impact de 10 keV et 60° semble particulier. L'apparition du pic dans la direction spéculaire au faisceau peut être une conséquence de la migration comme nous l'avons supposé précédemment pour les autres conditions de bombardement. Il est également possible que ce soit dans ce cas précis une conséquence de la repulvérisation des atomes du dépôt soit par des ions de Cs^+ rétrodiffusés à la surface de la cible soit par des atomes émis hors de la cible avec des énergies suffisamment grandes pour entraîner la pulvérisation du P présent dans cette région du dépôt.

Les variations de stœchiométrie sont majoritairement dans les parties les moins épaisses du dépôt. A titre d'exemple, la figure IV.26 montre l'évolution du rapport des signaux InCs^+ et PCs^+ ainsi que l'épaisseur déposée en fonction de l'angle d'émission pour un échantillon d'InP bombardé par des ions Cs^+ avec une énergie d'impact de 10 keV et un angle d'incidence de 60° . Nous constatons que le pic d'In est dans une région où le dépôt est déjà faible (inférieur à 50% de sa valeur maximale).

6.2 La distribution angulaire du GaAs sous bombardement Cs^+

L'étude s'est faite en bombardant une plaque de GaAs polie sur sa face pulvérisée. Pour mesurer l'évolution de la composition, nous faisons le rapport des signaux des agrégats AsCs^+ et $^{69}\text{GaCs}^+$.

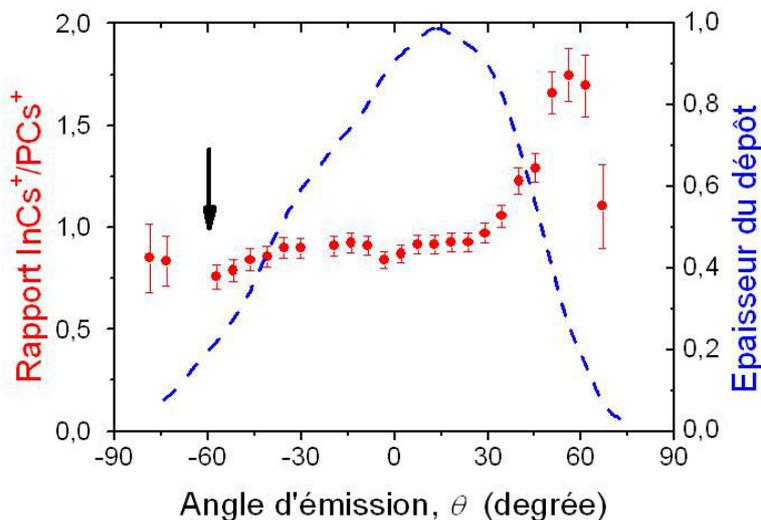


FIG. IV.26 - Evolution du rapport des signaux $InCs^+$ et PCs^+ et de l'épaisseur déposée en fonction de l'angle d'émission pour l'InP bombardé par des ions Cs^+ avec une énergie d'impact de 10 keV et un angle d'incidence de 60° . La flèche indique la direction du faisceau d'ions.

6.2.1 En fonction de l'énergie d'impact

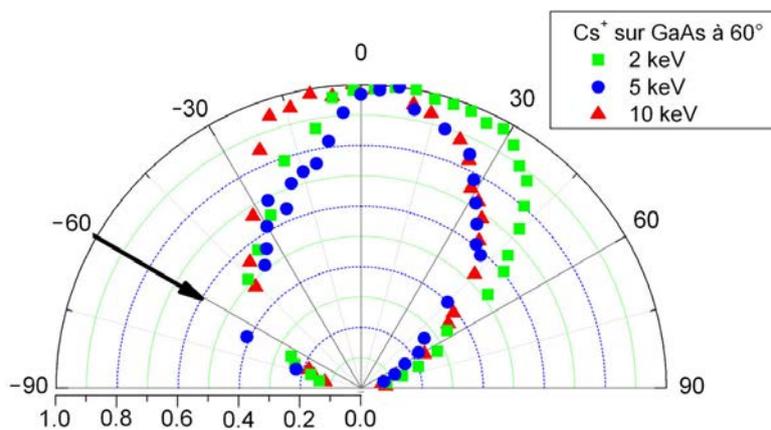


FIG. IV.27 - Distribution angulaire globale du GaAs pour un bombardement d'ions primaires de Cs^+ avec un angle d'incidence de 60° par rapport à la normale à la surface en fonction de l'énergie d'impact. La flèche noire indique la direction du faisceau d'ions incident.

La figure IV.27 nous montre les distributions angulaires du GaAs, sans distinction élémentaire, pour trois énergies de 2 keV, 5 keV et 10 keV avec un angle d'incidence de 60° par rapport à la normale à la surface. Nous constatons que la direction d'émission de la matière varie en fonction de l'énergie d'impact. En effet, pour une énergie de 2 keV, l'angle d'émission préférentielle est à environ 15° , puis il tend vers la normale à la surface de la cible lorsque l'énergie d'impact

est de 10 keV. Nous remarquons que la distribution pour 5 keV semble correspondre à une transition entre les distributions pour les deux valeurs. La largeur de la distribution est beaucoup plus étroite pour 5 keV que pour les deux énergies extrêmes.

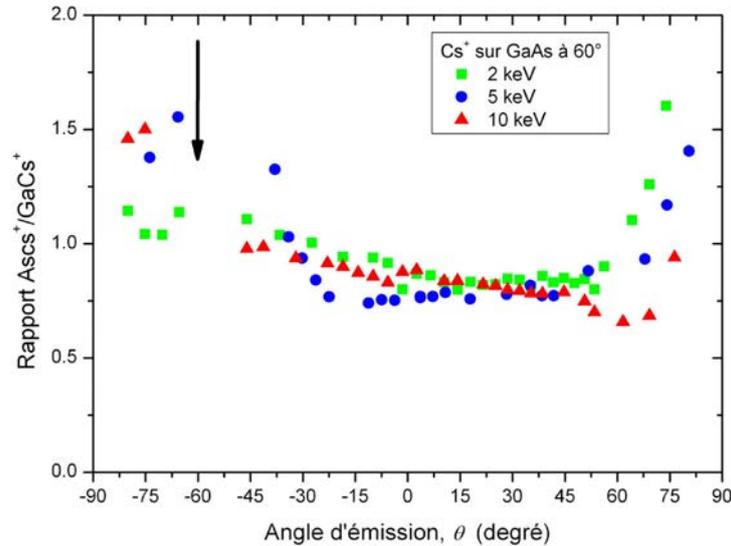


FIG. IV.28 - Evolution du rapport des signaux $AsCs^+$ et $GaCs^+$ en fonction de l'angle d'émission pour trois énergies d'impact. La flèche indique la direction du faisceau d'ions incident. Le rapport est normalisé tel que sa valeur moyenne soit égale à 1.

Nous pouvons observer les évolutions du rapport des signaux des agrégats d' $AsCs^+$ et de $GaCs^+$ en fonction de l'angle d'émission pour les trois mêmes énergies sur la figure IV.28. Il apparaît une décroissance du rapport des signaux d'As et de Ga lorsque nous tendons vers la direction spéculaire au faisceau incident. Des augmentations du signal d'As apparaissent pour les angles les plus obliques, mais elles se situent sur des zones où les épaisseurs deviennent très faibles. Nous constatons que l'augmentation sera plus forte à basse énergie dans la direction spéculaire alors que lorsque l'énergie augmente celle-ci est également observable pour les angles d'émissions négatifs. Nous remarquons également que pour une énergie d'impact de 10 keV et une incidence de 60°, il apparaît une diminution supplémentaire de l'As pour l'émission spéculaire au faisceau (60°).

6.2.2 En fonction de l'angle d'impact

De même que précédemment, nous présentons les distributions angulaires, puis les évolutions de la composition pour trois angles d'impact : 30°, 45° et 60°. Sur la figure IV.29, nous observons que les distributions angulaires semblent peu dépendantes de l'angle d'incidence à cette énergie. La direction préférentielle reste autour de 16°. Les écarts des courbes autour cette valeur peuvent être attribués à l'erreur sur la mesure de l'angle. Nous constatons également que la forme de la distribution change peu.

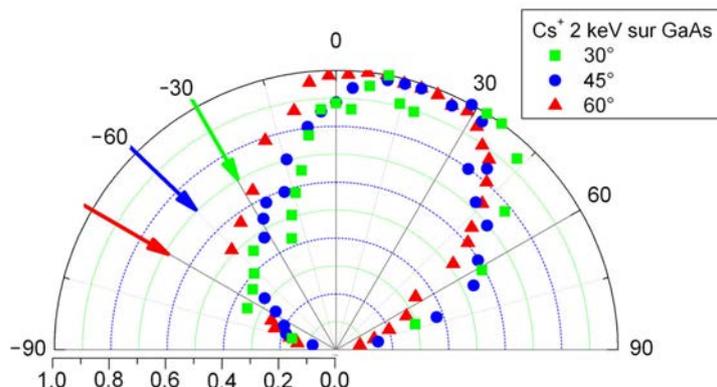


FIG. IV.29 - Distribution angulaire globale du GaAs pour un bombardement d'ions primaires de Cs^+ avec un énergie d'impact de 2 keV en fonction de l'angle d'incidence. Les flèches indiquent la direction du faisceau d'ions pour chaque angle d'incidence.

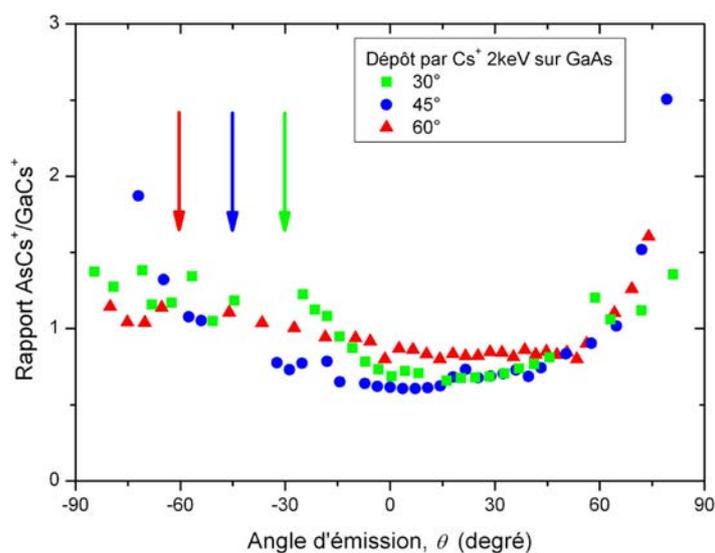


FIG. IV.30 - Evolution du rapport des signaux AsCs^+ et GaCs^+ en fonction de l'angle d'émission pour trois angles d'incident du faisceau. Les flèches indiquent la direction du faisceau d'ions pour chaque angle d'incidence. Le rapport est normalisé tel que sa valeur moyenne soit égale à 1.

De même que pour les courbes pour les trois énergies, nous observons sur la figure IV.30 peu de variations au centre du dépôt et une augmentation du signal d'As par rapport au Ga pour les angles rasants à la surface de la cible.

Paramètres de bombardement		Paramètres de $F(\theta) = \cos^n(\theta - \theta_{Max})$	
E_I	θ_i	θ_{Max}	Exposant n
2 keV	30°	18°	2,0
	45°	16°	2,0
	60°	15°	1,8
5 keV	60°	8°	2,2
10 keV	60°	0°	1,8

TAB. IV.6 - Paramètres de fit de la distribution angulaire du GaAs sous Cs^+ .

6.2.3 Discussion

Sur le tableau IV.6, nous retrouvons la forte dépendance de la distribution angulaire en fonction de l'énergie d'impact alors qu'elle n'apparaît pas de façon notable en fonction de l'angle d'incidence. La direction préférentielle se décale d'environ 15° vers la normale à la surface de la cible lorsque l'énergie passe de 2 keV à 10 keV. Ceci suggère que la cascade de collision se soit suffisamment écartée de la surface pour qu'une partie des atomes ait perdue l'information du faisceau d'ions incident. Il semble intéressant de remarquer que la distribution angulaire pour une énergie d'impact de 5 keV et une incidence de 60° semble composée de deux parties dont l'une serait centrée sur la normale et l'autre sur environ 15°. L'absence de dépendance à l'angle d'incidence pour les basses énergies peut être expliquée par la faible profondeur d'origine des particules émises, alors que la cascade se prolonge plus profondément, car les énergies de liaisons du Ga et surtout de l'As sont relativement faibles.

Comme pour tous les matériaux observés dans cette étude, la largeur de la distribution varie peu avec n , l'exposant de la fonction cosinus, qui reste de l'ordre de 2.

La composition de la matière en fonction de l'angle d'émission conserve un comportement similaire quelles que soient les conditions de bombardement que nous avons étudiées. Le rapport entre les signaux des agrégats d'AsCs⁺ et de GaCs⁺ varie peu sur la partie épaisse du dépôt. Nous observons seulement une augmentation du signal d'As pour les angles extrêmes où l'émission est faible. A l'instar de la couche de P sur l'InP, cette augmentation suggère un enrichissement en As sur la première couche de la surface. Il est parfois fait mention qu'une couche d'As est induite par la ségrégation Gibbsienne sur l'extrême surface [95]. Cette couche explique donc bien l'enrichissement en As pour les angles rasants. De plus, ce processus est tout à fait cohérent avec l'apparition de l'augmentation de l'As que nous avons constatée sur la figure IV.28 et qui est d'autant plus importante que l'énergie d'impact diminue.

Pour le cas particulier de la pulvérisation avec une énergie d'impact de 10 keV et 60° d'incidence, la légère décroissance de l'As qui avait été notée pour l'angle spéculaire au faisceau incident peut comme pour l'InP précédemment être une conséquence d'une repulvérisation du dépôt. Dans le cas du GaAs, l'effet reste néanmoins beaucoup plus faible que pour l'InP.

A l'instar de l'InP, nous constatons sur la figure IV.31 que les fortes augmentations en As se situent dans les régions où le dépôt est faible. Néanmoins, le possible enrichissement en Ga dans la partie plus épaisse du dépôt devra être surveillé.

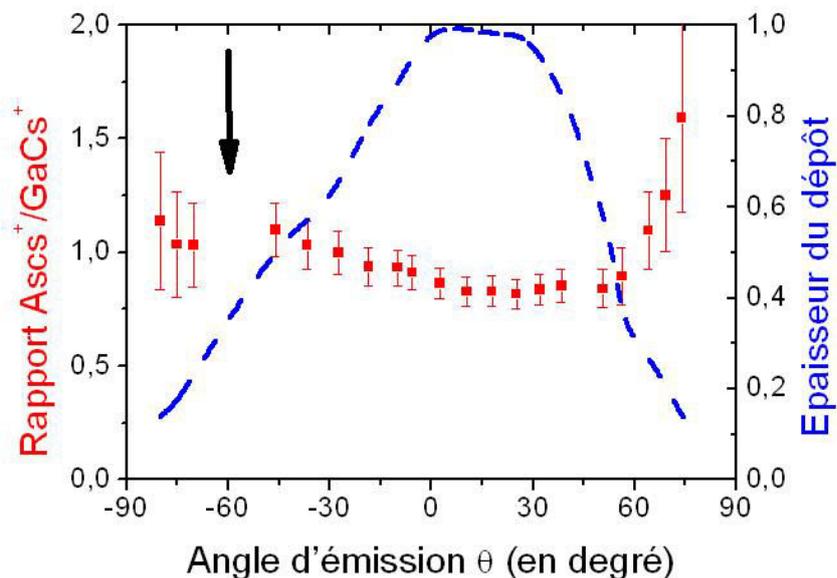


FIG. IV.31 - Evolution du rapport des signaux AsCs^+ et GaCs^+ et de l'épaisseur déposée en fonction de l'angle d'émission pour le GaAs bombardé par des ions Cs^+ avec une énergie d'impact de 2 keV et un angle d'incidence de 60° . La flèche indique la direction du faisceau d'ions.

IV.7 Discussion globale des résultats

Dans cette partie, nous allons résumer les différents résultats que nous avons présentés dans ce chapitre afin d'en dégager, quand cela est possible, les processus et les mécanismes que nous pourrions rencontrer pour des cas plus généraux.

Les distributions angulaires des quatre cibles, que nous avons mesurées, sont de type surcosinus centré sur une direction préférentielle. Nous représentons cette direction par son angle θ_{Max} fait par rapport à la normale à la surface de la cible. Sur la gamme d'énergie d'impact et d'angle d'incidence que nous avons étudiée, la valeur de θ_{Max} varie de 0° à 35° en fonction de la cible et des paramètres de bombardement primaire du faisceau d'ions Cs^+ .

Nous avons observé pour chaque cible un comportement différent par rapport aux variations du bombardement tel que :

Cible	Dépendance à l'énergie d'impact	Dépendance à l'angle d'incidence
Si	Forte	Faible
Ge	Non détectable	Forte
InP	Non Détectable	Faible
GaAs	Forte	Non détectable

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, de nombreux paramètres influent sur l'émission de la matière. Ainsi, il est difficile d'extraire une règle générale de la dépendance de la distribution angulaire.

Les énergies de liaison de surface U_S sont telles que :

$$U_{S_{GaAs}}(2,04eV) < U_{S_{InP}}(2,88eV) < U_{S_{Ge}}(3,88eV) < U_{S_{Si}}(4,7eV)$$

$$\text{Avec } U_{S_{GaAs}} = \frac{1,26 + 2,82}{2} \text{ et } U_{S_{InP}} = \frac{2,49 + 3,27}{2}$$

Nous avons vu dans les différentes parties de ce chapitre que l'énergie de liaison est un paramètre important de l'émission de la matière. En effet, il semble que la faible valeur de cette dernière puisse expliquer la forte dépendance à l'énergie d'impact du GaAs par rapport aux autres matériaux avec une forte diminution de la profondeur de la cascade.

Le transfert d'énergie lors de la cascade de collisions dépend des masses des particules mises en jeu. Le rapport de la masse de l'ion incident avec la masse des atomes de la cible influe donc l'émission. Il est donc possible qu'il soit responsable du comportement atypique du Si sous bombardement de Cs^+ . Comme cela a été expliqué précédemment, c'est probablement ce mécanisme qui est responsable de la pulvérisation préférentielle du P dans l'InP.

Ces paramètres se retrouvent dans les processus dont dépendent le rendement de pulvérisation. Il est donc justifié de vouloir l'associer à l'angle d'émission préférentielle. Sur la figure IV.32, l'angle d'émission préférentielle θ_{Max} est mis en fonction des valeurs du rendement mesurées expérimentalement pour un angle d'incidence de 60° pour tous les matériaux et toutes les énergies. Bien que nous ne puissions pas dégager de dépendance claire, nous observons néanmoins que l'angle d'émission tend à diminuer lorsque le rendement de pulvérisation augmente.

Pour toutes les cibles et tous les paramètres de bombardement d'ions Cs^+ , nous constatons que la forme de la distribution angulaire autour de la direction préférentielle reste globalement de type $\cos^n(\theta - \theta_{Max})$, où n reste environ égal à 2.

Nos résultats sont cohérents avec la littérature, qui suggère que pour cette gamme d'énergie, la cascade est suffisamment développée pour que les particules perdent l'information initiale de l'impact. Nous supposons alors que l'émission se fait après un nombre important de collisions. Les changements des directions préférentielles sont donc principalement dus aux changements de comportement de la cascade plutôt qu'à l'apparition du régime de collision simple.

Dans le cas de l'étude des matériaux composés de deux éléments chimiques, nous avons constaté que les mécanismes de pulvérisation préférentielle et de transport des éléments par ségrégation Gibbsienne peuvent entraîner des variations de composition de la cible avec pour conséquence une distribution angulaire différente en fonction de l'élément pulvérisé.

Malheureusement, ces processus sont encore mal connus et difficilement prévisibles. Ils peuvent faire varier la distribution angulaire d'un élément ou de l'autre en fonction des para-

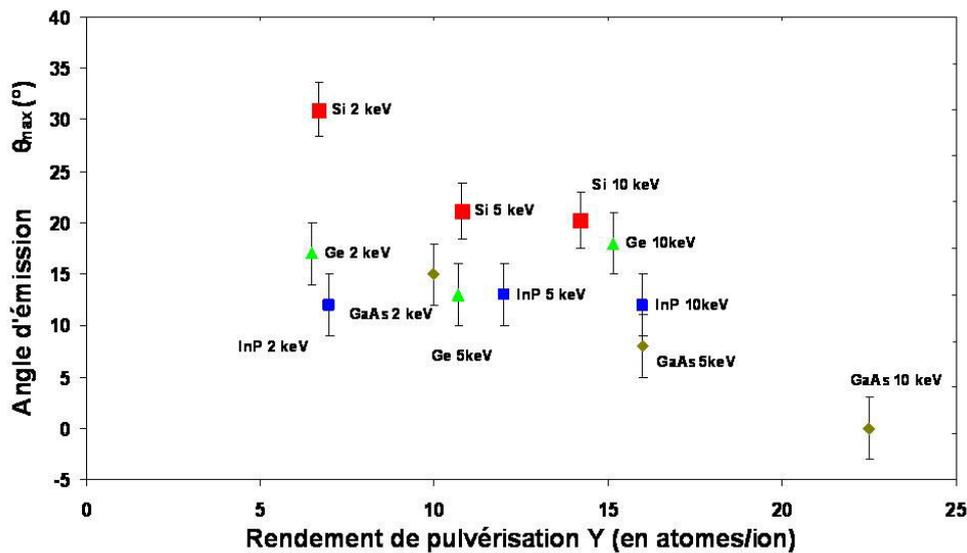


FIG. IV.32 - Angle d'émission préférentielle en fonction du rendement de pulvérisation pour une incidence de 60° par rapport à la normale à la surface.

mètres primaires. Pour l'InP, nous observons de fortes disparités en fonction des paramètres de bombardement, car les deux processus de changement de la composition de la surface apparaissent en concurrence. Pour le GaAs, les simulations et la littérature indiquent un enrichissement de la surface en Ga. Dans notre étude, il semble également qu'une couche d'As induite par la ségrégation augmente la proportion d'As pour les angles rasants de la surface de la cible.

De manière générale, les changements de stœchiométrie se situent sur l'extrême surface. Ils n'induisent des changements que pour les angles fortement éloignés de la normale à la surface de la cible. Dans la gamme d'énergie de bombardement que nous avons étudiée, l'émission reste faible pour ces angles.

Dans le cadre du projet Storing Matter, l'influence des variations de la stœchiométrie reste donc limitée et l'utilisation d'un diaphragme correctement placé éliminera, ou du moins réduira, leurs effets. Néanmoins, pour une énergie d'impact plus faible (égale ou inférieure à 1 keV), la cascade pourra être suffisamment proche de la surface pour que ces phénomènes puissent induire des changements plus importants. Ceux-ci seront d'autant plus gênants que l'angle d'émission préférentielle tendra *a priori* plus encore vers la direction spéculaire.

IV.8 Conclusions

Nous avons montré dans ce chapitre que les paramètres que nous avons référencés dans le second chapitre ont effectivement une influence sur l'émission de la matière sous bombardement de Cs^+ .

Les études numériques par les logiciels SRIM et TRIDYN sont apparues comme des outils

pratiques pour déterminer respectivement les rendements de pulvérisation et les variations de stoechiométrie dus à la pulvérisation préférentielle. Par contre, le logiciel SRIM n'a pas montré de résultats satisfaisants pour simuler les distributions angulaires quelle que soit la cible. Il apparaît donc pour l'instant que seule la mesure expérimentale puisse nous procurer la forme de la distribution angulaire de la matière sous bombardement ionique.

Les mesures expérimentales ont montré que dans la gamme d'énergie d'impact de 2 keV à 10 keV, le comportement de la pulvérisation reste dans le régime des cascades de collisions. Nous avons pu faire correspondre à toutes les courbes une fonction de type $\cos^n(\theta - \theta_{Max})$ avec θ_{Max} l'angle correspondant à la direction préférentielle. L'angle θ_{Max} varie de 0° à 35° en fonction de la cible, de l'énergie d'impact et de l'angle d'incidence. La largeur de la distribution, caractérisée par n , reste à peu près constante avec une émission importante sur environ $\pm 15^\circ$ (avec $n \approx 2$) de largeur autour de la direction préférentielle.

La multiplicité des paramètres rend difficile de prédire, *a priori*, la distribution angulaire. Néanmoins, il est apparu que l'angle d'émission préférentielle tend à s'écarter de la normale lorsque le rendement de pulvérisation décroît.

Pour les matériaux composés de plusieurs éléments chimiques, nous constatons que leurs distributions angulaires peuvent être différentes en fonction de l'élément suite aux mécanismes de pulvérisation préférentielle et de migrations d'un élément à la surface de la cible. Si pour la gamme d'énergie étudiée, ce phénomène reste peu handicapant dans le contexte de la technique Storing Matter, il conviendra de prendre des précautions lorsque l'énergie d'impact sera plus faible.

APPLICATION DES TRAVAUX DE LA THÈSE À LA TECHNIQUE STORING MATTER

Sommaire

V.1	Le collecteur plan	116
V.2	L'évolution de l'angle solide pour un collecteur plan	117
V.3	Le collage	120
V.4	L'estimation de la position optimale de collection en fonction de la distribution angulaire	123
V.5	Le prototype Storing Matter	124

Dans le premier chapitre, nous avons vu le principe de la technique Storing Matter et nous en avons déduit la nécessité de connaître la distribution angulaire et le coefficient de collage.

Les résultats expérimentaux du chapitre précédent nous permettent d'estimer la forme et la direction préférentielle de la distribution angulaire. En résumé, nous avons observé que la direction d'émission maximale θ_{Max} varie entre 0° et 35° en fonction des paramètres de bombardement du Cs^+ avec une forme globale de la distribution de type $\cos^2(\theta - \theta_{Max})$. A cela, nous pouvons ajouter le fait que pour les matériaux binaires, la stœchiométrie de la matière émise, et donc celle du dépôt, n'est pas identique à l'échantillon pour tous les angles d'émission. Par conséquent, il sera nécessaire d'adapter la collection en fonction des variations de la distribution angulaire.

Dans l'instrument Storing Matter, nous utilisons un collecteur plan. Celà a plusieurs conséquences par rapport au cas du demi-cylindrique. Premièrement, l'angle solide dépend de l'angle d'émission θ . La collection varie donc en tous points du collecteur. Deuxièmement, l'utilisation d'un collecteur cylindrique nous permet de nous affranchir de la variation du collage en fonction de l'angle d'impact, il convient donc de comprendre quelle est son influence dans le cas de la technique Storing Matter.

La première partie de ce chapitre servira à présenter le dispositif expérimental utilisé pour effectuer des dépôts avec un collecteur plan identique à celui de Storing Matter mais au sein de la CMS. Celui-ci nous permettra d'observer la variation du collage en comparant les dépôts

en fonction de la forme du collecteur. Le collage se révèle être un mécanisme particulièrement important de par son effet sur la collection des particules émises dans le cadre du projet Storing Matter.

La seconde partie sera consacrée à la variation de l'angle solide et à ses conséquences sur le dépôt par rapport à la distribution angulaire. Nous verrons que ceci sera particulièrement important pour optimiser le placement du diaphragme dans Storing Matter.

Dans la partie suivante, nous ferons le bilan des résultats que nous avons présentés jusque là et nous l'appliquerons à la configuration de l'instrument Storing Matter. Cette partie permettra de comprendre concrètement comment les travaux de la thèse permettent l'optimisation de l'instrument.

La dernière partie de cette thèse sera consacrée au prototype Storing Matter qui a été mis en place au cours de la thèse, en décrivant brièvement les outils qui le composent.

V.1 Le collecteur plan

Afin d'étudier la collection dans une configuration proche de celle utilisée dans l'instrument Storing Matter, nous avons utilisé un collecteur plan dans l'instrument CMS. Les figures V.1 montrent le dispositif qui a été conçu. Il se compose d'un porte-collecteur de l'instrument Storing Matter et d'une pièce conçue pour maintenir ce dernier sur le porte échantillon de l'instrument CMS. Le collecteur est collé sur le porte-collecteur plan et placé parallèlement à l'échantillon.

Le collecteur peut être une feuille de cuivre si nous voulons comparer l'expérience à celle utilisant un collecteur semi-cylindrique. Sinon nous utiliserons plutôt un wafer de Si ou de Ge. Les protocoles et les conditions de bombardement ainsi que d'analyse sont identiques à ceux utilisés précédemment pour le dispositif cylindrique (cf. le chapitre III).

Pour un collecteur plan, l'angle se calcule tel que $\theta = \tan^{-1}(x - x_0)/d$ avec x et x_0 qui sont respectivement la position du point d'analyse et la position projetée à la normale du cratère de l'échantillon sur le collecteur. d est la distance entre l'échantillon et le collecteur.

Pour $d = 8$ mm, l'erreur est d'environ 4° pour les angles d'émission θ proches de la normale, puis elle décroît rapidement lorsque nous nous en écartons. Pour les mesures sur la feuille de cuivre, l'erreur sur l'épaisseur est similaire à celle du collecteur cylindrique, soit d'environ 5% au centre du dépôt puis croissante avec la décroissance de l'épaisseur du dépôt. Si nous utilisons les wafers en tant que collecteur, l'erreur est fortement réduite car la rugosité est très faible (ils sont polis miroir sur la face servant de collecteur). De plus, ils sont plus faciles à nettoyer et à manipuler, ce qui permet de limiter les contaminations organiques. Néanmoins, l'erreur reste importante pour les épaisseurs inférieures correspondant aux émissions très obliques où l'épaisseur est faible.

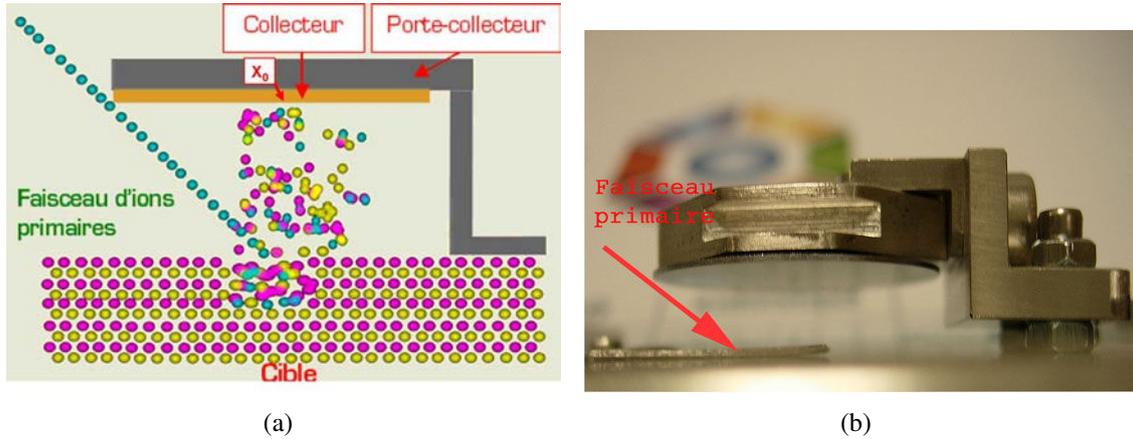


FIG. V.1 - a) Schéma de la méthode de pulvérisation-collection sur un collecteur plan. x_0 est le point sur le collecteur à la verticale du centre du cratère.
 b) Photo du dispositif expérimental permettant la collection à plat de la matière émise sous le bombardement de Cs^+ au sein de la CMS.

V.2 L'évolution de l'angle solide pour un collecteur plan

La variation de l'angle solide Ω influence l'épaisseur de la matière déposée sur le collecteur. Dans le cas d'une sphère, l'angle solide est indépendant de l'angle d'émission. Pour le cas du collecteur semi-cylindrique, l'approximation de la sphère est possible si nous restons proche du plan d'intersection entre le diamètre du cylindre et le plan contenant le faisceau. Dans ces conditions, la distribution spatiale de l'épaisseur de la matière déposée est directement proportionnelle à la distribution angulaire de la matière émise.

Dans le cas du projet Storing Matter, le collecteur est plan et parallèle à la surface de l'échantillon. Pour une largeur fixe d'angle, la surface sur laquelle la matière est déposée dépend de l'angle d'émission (voir figure V.2(a)). De même si nous utilisons un diaphragme, celui-ci fixe la taille de la surface exposée et limitera donc une gamme d'angle de collection. L'angle solide défini par le diaphragme dépend de la direction d'émission (voir figure V.2(b)).

L'angle solide d'une surface par rapport à un point est tel que :

$$d\Omega(\theta) = \frac{dS}{R^2(\theta)} \quad (V.1)$$

Avec dS une surface élémentaire et R la distance entre le point d'origine et cette surface. θ est l'angle d'émission.

Dans le cas d'un collecteur plan $R = d/\cos(\theta)$ avec d la distance qui sépare la surface de l'échantillon au plan qui contient le diaphragme ou la surface de collection.

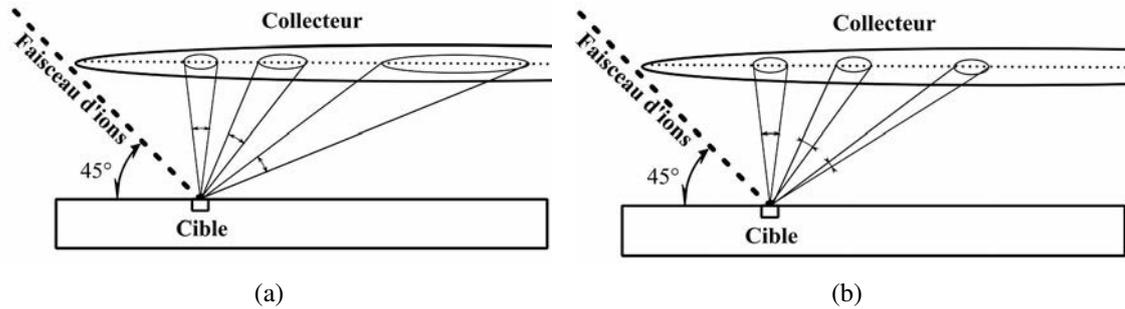


FIG. V.2 - a) Pour un écart d'angle constant, nous avons la projection de l'angle solide qui augmente avec l'angle d'émission médian. Par conséquent, la matière sera répartie sur une plus grande surface.

b) Pour une surface de collection constante (cas d'un diaphragme) : la matière sera collectée sur un angle solide plus faible lorsque l'angle d'émission augmente.

Pour le cas d'un diaphragme ou d'une surface d'analyse de diamètre θ_S parallèle à l'échantillon, l'angle solide Ω dépendra de θ tel que :

$$\Omega(\theta) = \frac{\pi\theta_S^2}{4d^2} \cos^3(\theta) \quad (\text{V.2})$$

Exemples

Afin d'illustrer les conséquences de la variation de l'angle solide, nous allons montrer deux exemples de dépôt en fonction de la distribution angulaire $F(\theta)$:

1. $F(\theta) = \cos^2(\theta)$, le maximum d'émission est à la normale à la surface.
2. $F(\theta) = \cos^2(\theta - 30^\circ)$, le maximum d'émission est à 30° par rapport à la normale à la surface.

La forme de type sur-cosinus est représentative des distributions que nous avons mesurées dans le chapitre IV. Nous considérons le cas d'un diaphragme de diamètre $\theta_S = 0,5$ mm avec une distance entre l'échantillon et son support de 2 mm. Le pourcentage de matière déposée correspond à la quantité de particules qui passent par le diaphragme dans le cas où la distribution angulaire dans l'espace possède une symétrie de rotation autour de l'axe d'émission préférentielle.

Le premier cas est similaire à la distribution angulaire que nous rencontrons régulièrement pour des énergies d'impact élevées (autour de 10 keV). Nous constatons, sans surprise, sur la figure V.3(a) que la collection est maximale lorsque le collecteur est placé à la normale par rapport au point d'émission. Dans ces conditions, nous collectons environ 15% de la matière émise. Dès que le diaphragme s'écarte de cet position, la proportion de matière collectée décroît rapidement.

Pour une distribution angulaire avec une émission préférentielle oblique à 30° (figure V.3(b)), nous pouvons observer que le maximum de collection ne correspond pas à la direction préférentielle mais à une direction d'environ 12° car si Ω décroît lorsque l'angle d'émission augmente

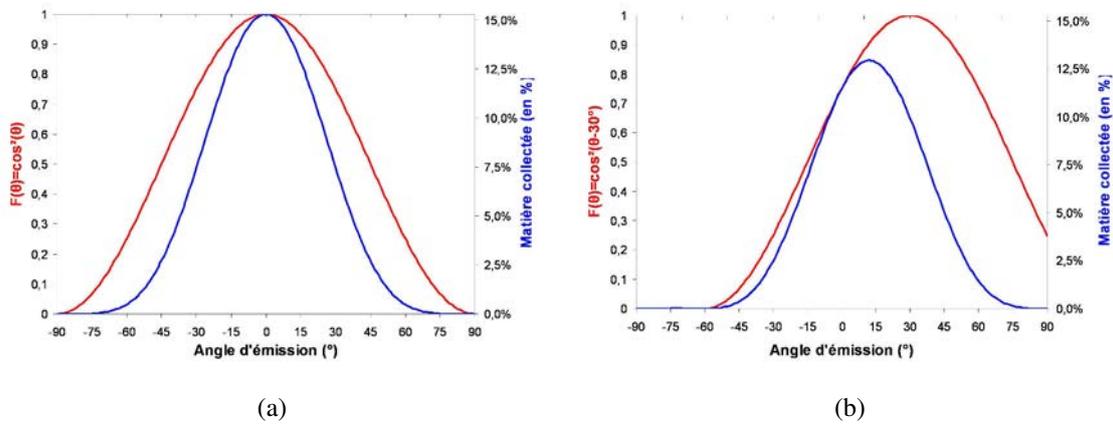


FIG. V.3 - Proportion de la matière collectée en fonction de la position du collecteur. a) Cas pour une distribution angulaire de la forme $F(\theta) = \cos^2(\theta)$. La collection décroît rapidement lorsque le diaphragme s'écarte de la normale.

b) Cas pour une distribution de la forme $F(\theta) = \cos^2(\theta - 30^\circ)$. Nous constatons que le maximum de collection est pour 12° . Il ne coïncide pas avec celui de la distribution angulaire qui est à 30° .

à surface de collection constante. Le pourcentage de matière collectée est au maximum de 12,5%.

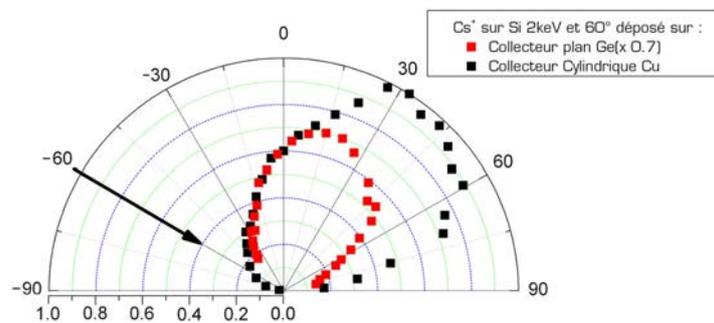


FIG. V.4 - Epaisseur de Si déposé en fonction du collecteur. L'épaisseur du dépôt sur le Ge est normalisée pour que les valeurs à l'émission normale à l'échantillon correspondent. L'échantillon est pulvérisé par un bombardement d'ions Cs^+ de 2 keV et un angle d'incidence de 60° par rapport à la normale. Nous observons que le maximum d'épaisseur sur le collecteur plan est à environ 15° alors que le maximum sur le collecteur cylindrique est à environ 35° .

Sur la figure V.4, nous comparons l'épaisseur de Si déposé en fonction du collecteur utilisé. Pour un collecteur plan, nous constatons que l'épaisseur collectée est maximum pour environ 15° puisque celle-ci décroît rapidement lorsque l'angle s'écarte de la normale. Pour le collecteur cylindrique, l'épaisseur maximum se situe à environ 35° . Nous pouvons également observer que les formes des courbes sont similaires pour une collection proche de la normale. Nous constatons alors que l'épaisseur collectée sur le Ge décroît fortement pour des angles supérieurs à 45° .

Dans le cadre de l'étude des dépôts épais sur les collecteurs plans, l'analyse par SIMS de l'épaisseur tend à devenir impossible pour les angles supérieurs à 60°.

V.3 Le collage

3.1 La dépendance du collage en fonction de l'angle d'incidence

Nous avons vu dans le premier chapitre que l'adhésion est un paramètre-clé du facteur de collection γ dans l'instrument Storing Matter. La variation de ce facteur peut dépendre de plusieurs phénomènes que nous pouvons séparer en deux groupes, les mécanismes d'adhésion et de réémission.

Pour l'adhésion, les mécanismes principaux sont les suivants :

- l'implantation,
- la force électrostatique,
- la liaison chimique.

Les forces d'adhésion dépendent de chaque particule ou molécule en fonction de l'échantillon et du collecteur.

L'énergie des particules qui arrivent sur le collecteur est de l'ordre de la dizaine d'eV, ce qui est bien trop faible pour qu'elles soient implantées.

Les forces électrostatiques sont des interactions électriques de faible intensité dues à la disposition en dipôle des atomes et des molécules. Avec les liaisons chimiques qui se distinguent par la modification des cortèges électroniques des atomes mis en jeu, ces forces sont les principales responsables de l'adhésion d'un atome à la surface du collecteur.

Ces mécanismes s'opposent aux mécanismes de réémission que sont :

- la pulvérisation,
- la diffusion sur la surface et la désorption,
- la rétrodiffusion.

Nous avons vu dans la partie II.2.3.1 que la pulvérisation est impossible ou reste faible pour une énergie d'impact inférieure à la centaine d'eV. Or celle des atomes éjectés de l'échantillon est de l'ordre de dizaines d'eV ce qui est le plus souvent inférieur à cette limite. Tel que nous l'avons brièvement discuté dans la partie 6.1 du chapitre IV, il est possible que les ions primaires avec une incidence oblique soient rétrodiffusés et pulvérisent alors le dépôt dans la direction spéculaire. Ceci reste marginal pour la plupart des conditions de bombardement pas trop oblique.

La pulvérisation n'a donc *a priori* que peu d'influence dans nos conditions.

Les mécanismes de diffusion et de désorption sont principalement des effets thermiques.

La diffusion de la matière sur la surface est due à un transfert d'énergie du solide (collecteur) vers les atomes de la surface. L'énergie issue de l'arrivée des autres atomes, du réarrangement du cristal et l'agitation thermique, fait migrer les atomes le long de la surface. Ce phénomène n'est perceptible qu'à une échelle très inférieure (quelques nanomètres) à nos cratères d'analyses sur

le collecteur. Nous pourrions donc le négliger dans notre étude.

La désorption est un phénomène qui s'apparente à l'évaporation. L'agitation thermique ou l'impact d'une particule arrivant sur le collecteur peut donner assez d'énergie pour que certaines particules ou molécules s'évaporent. Il est difficile d'évaluer si ce mécanisme joue un rôle important dans la mesure où nous connaissons mal la constitution du dépôt, mais il ne peut être écarté lorsque l'on travaille à température ambiante.

La rétrodiffusion est probablement le mécanisme le plus susceptible de modifier le collage de la matière dans nos expériences. Afin d'en estimer l'amplitude, une étude numérique a été effectuée à l'aide du logiciel SRIM. Nous avons déterminé pour les basses énergies : 5, 10 et 30 eV, la proportion de particules de Si rétrodiffusées sur une surface de cuivre (figure V.5(a)), mais également sur une surface de Si (figure V.5(b)) puisque la première monocouche du dépôt se fait sur la surface du collecteur vierge.

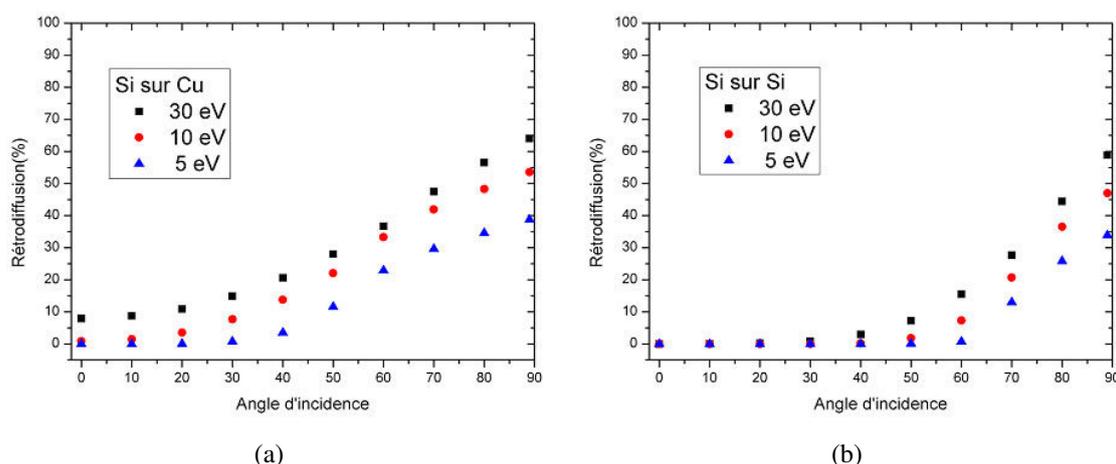


FIG. V.5 - Calculs numériques par SRIM du pourcentage de particules de Si rétrodiffusées sur une surface de cuivre a) et une surface de Si b) en fonction de leurs angles d'incidence par rapport à la normale à la surface pour 5, 10 et 30 eV.

La série de calculs numériques des particules de Si sur le cuivre nous montre que le pourcentage d'atomes ayant subi une rétrodiffusion croît avec l'angle d'incidence. Cette augmentation est notable à partir de 30° et évolue quasi-linéairement, à raison de 10% par décennie, entre 40° et 90°. Nous remarquons également une dépendance en énergie avec une augmentation du nombre de particules rétrodiffusées pour les projectiles les plus rapides.

La rétrodiffusion sur le Si possède un comportement similaire à celui rencontré sur la surface de cuivre. La proportion est quasi-nulle pour un angle inférieur à 45°. Dans le cas de collisions binaires, si la masse du projectile est égale à celle de la cible alors il ne peut y avoir qu'une quantité négligeable de rétrodiffusion pour des angles inférieurs à 45°. Les particules rétrodiffusées doivent subir au moins deux déviations dans un potentiel coulombien avant d'être réémises.

Nous observons ensuite une croissance rapide du nombre d'ions rétrodiffusés pour des angles supérieurs à 45° . Nous retrouvons même des valeurs proches de celles sur le cuivre avec les incidences rasantes pour les trois énergies étudiées.

3.2 Comparaison entre les dépôts sur le collecteur cylindrique et le collecteur plan

En comparant l'épaisseur déposée sur un collecteur cylindrique et l'épaisseur normalisée par rapport à l'angle solide d'un collecteur plan, nous pouvons retrouver l'effet de la variation du collage en fonction de l'angle d'arrivée sur le collecteur. Celui-ci dépend principalement de la rétrodiffusion puisque les forces d'adhésions sont à peu près identiques.

Sur la figure V.6, nous pouvons observer les distributions angulaires des épaisseurs normalisées par rapport à l'angle solide. La matière a été collectée sur trois supports : une feuille de Cu disposée en demi-cylindre, une feuille de Cu mise à plat et un wafer de Si. La cible de GaAs a été pulvérisée par un faisceau d'ions Cs^+ avec une énergie d'impact de 10 keV et une incidence de 60° . Nous constatons que les trois courbes sont similaires autour de la normale à la surface de la cible. Elles diffèrent légèrement lorsque nous nous en écartons, mais alors l'erreur sur la mesure est plus importante.

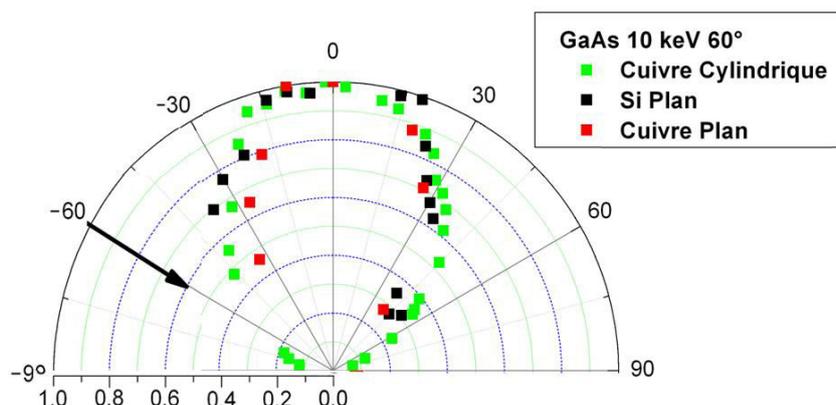


FIG. V.6 - Comparaison de l'épaisseur relative de GaAs mesurée en fonction du collecteur utilisé. Dans le cas des collecteurs plans, l'épaisseur est normalisée par rapport à l'angle solide. Les dépôts ont été réalisés par le bombardement d'une cible de GaAs avec des ions Cs^+ de 10 keV. La flèche noire indique la direction d'incidence du faisceau primaire. Nous constatons que l'épaisseur collectée est quasiment identique pour les collecteurs plans comme pour le collecteur semi-cylindrique.

3.3 Discussions

Les calculs numériques et les résultats expérimentaux indiquent que la proportion de particules rétrodiffusées est négligeable pour des angles inférieurs à 40° . Ceci est d'ailleurs confirmé par la littérature [96, 97] qui indique qu'il n'y pas de modification du collage avant ces valeurs d'angle d'arrivée. X. Liu [97] indique que la rugosité et la température peuvent influencer le collage. La forte rugosité du collecteur de la feuille de cuivre par rapport à celle du wafer de Si ne semble pas modifier de façon considérable le collage dans la gamme d'angle observable.

Il apparaît que la variation du collage en fonction de l'angle d'arrivée sur le collecteur aura une incidence faible sur le dépôt dans les conditions Storing Matter dans la mesure où il est peu judicieux, compte tenu de la variation de l'angle solide, de collecter la matière pour des émissions trop obliques.

L'impact des paramètres du collage liés à l'adhésion chimique ou électrostatique de la matière sur le collecteur n'a pu être mesuré durant la thèse. Dans les mesures effectuées pendant ces travaux, les épaisseurs sont importantes et la matière adhère principalement sur une surface proche chimiquement de sa matrice d'origine. Nous pouvons donc supposer que le coefficient d'adhésion est proche de 1 grâce aux liaisons chimiques. Dans le cas de Storing Matter, l'adhésion devra se faire sur un support vierge. Ces paramètres seront donc plus critiques.

V.4 L'estimation de la position optimale de collection en fonction de la distribution angulaire

Nous avons vu dans le chapitre IV que la direction préférentielle d'émission de la matière sous incidence oblique avec des énergies d'impact de 2 keV à 10 keV varie entre 0° (la normale à la surface de l'échantillon) et 35° . De manière générale, elle évolue dans la direction spéculaire lorsque l'énergie diminue.

Nous avons également noté que la variation de stœchiométrie pour les matériaux binaires est forte à la normale à la surface de l'échantillon ($< 10^\circ$) et pour les émissions très obliques ($> 50^\circ$).

Dans ce chapitre, nous avons observé que la distribution de l'épaisseur est également fortement influencée par l'angle solide de collection. Celui-ci favorise fortement la collection à la normale à la surface de l'échantillon avec une évolution en $\cos^3(\theta)$.

Nous pouvons donc conclure que pour les matériaux composés d'un élément majoritaire, il sera plus favorable de collecter la matière à la normale à la surface de l'échantillon surtout à haute énergie. Pour les basses énergies et les matériaux composés de plusieurs éléments, il peut être plus intéressant de collecter la matière émise avec un angle d'une quinzaine de degrés. Le taux de collection reste du même ordre (environ 10% de la matière émise) indépendamment de la distribution angulaire et les variations de stœchiométrie du dépôt par rapport à l'échantillon pulvérisé y sont *a priori* faibles.

V.5 Le prototype Storing Matter

Dans cette partie qui conclura le dernier chapitre de la thèse, nous présenterons le prototype Storing Matter dont l'installation, la mise en route et l'acquisition des premiers résultats se sont déroulées pendant la thèse.

Nous décrirons brièvement les instruments qui le composent en les plaçant dans le cadre de la thèse et nous présenterons ces premiers résultats.

5.1 Description générale de l'instrument

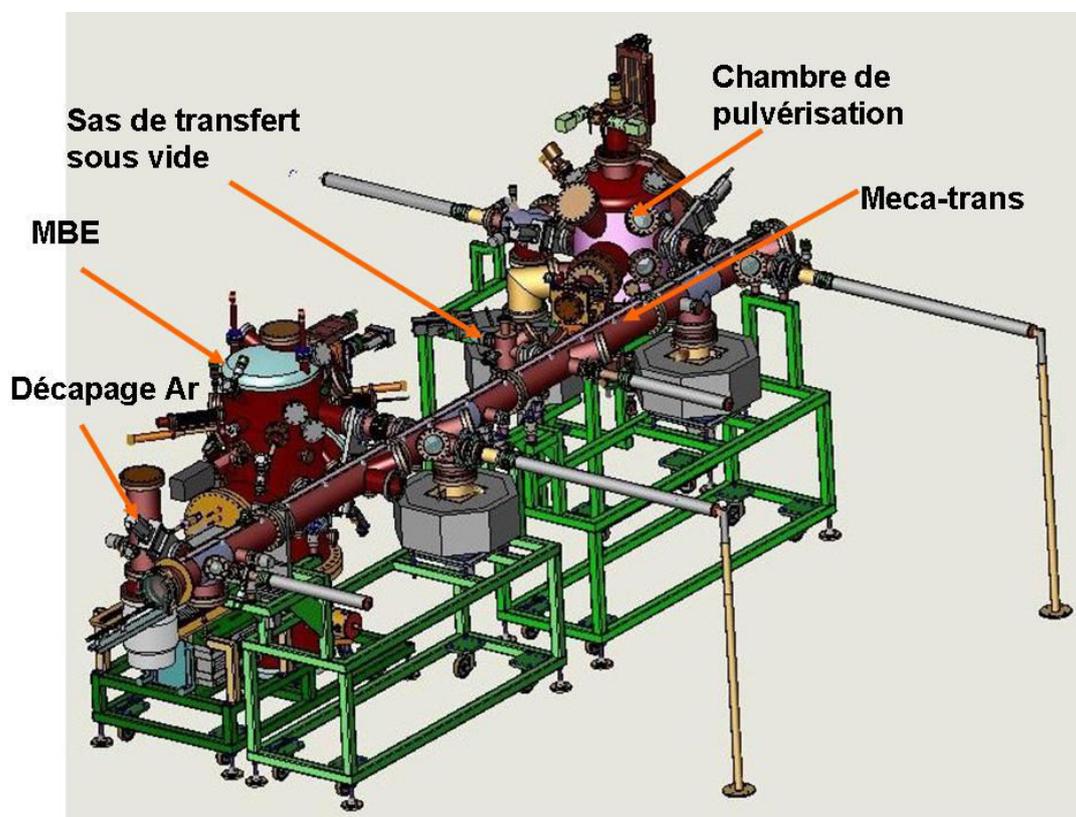


FIG. V.7 - Plan mécanique du prototype Storing Matter.

Le prototype Storing Matter se compose de plusieurs parties et accessoires (voir figure V.7) :

- Une chambre de pulvérisation où se situent principalement le canon à ions basse énergie (FLIG, Floating Low-energy Ion Gun) et le système de collection de la matière. Dans la mesure où l'application de la thèse se situe dans cette partie, nous y reviendrons par la suite.
- Un système de transfert sous vide composé du Meca-Trans (interconnexion sous vide des composants du prototype) et d'un système de transfert vers l'extérieur grâce à une valise

UHV. Le système permet de relier les différentes sous-parties du prototype entre eux ou de transférer les collecteurs au sein des machines d'analyse.

- Des outils de préparation des collecteurs dont un instrument de croissance de dépôt par technique de l'épitanie par jets moléculaires ou MBE (Molecular Beam Epitaxy) qui permet la croissance de dépôt sur la surface du collecteur couche atomique par couche atomique. Le projet dispose également d'une RTP (Rapid Thermal Processing) qui permet de contrôler l'oxydation de la surface des collecteurs. Enfin, un système de nettoyage par décapage d'ions Ar^+ permet d'éliminer les contaminations de surface avant tous traitements.

5.2 La chambre de pulvérisation

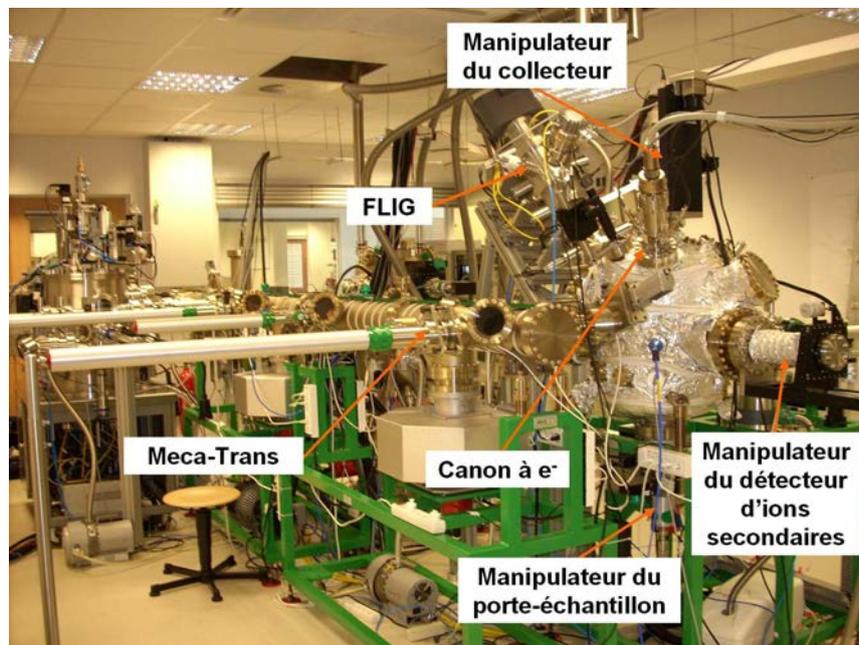


FIG. V.8 - Photo de la chambre de pulvérisation et de dépôt.

Sur la photo de la figure V.8, nous pouvons voir la chambre de pulvérisation qui est la pièce centrale du projet Storing Matter. C'est dans cette dernière que l'échantillon est pulvérisé et que la matière émise est déposée sur le collecteur.

Comme nous pouvons l'observer sur la figure V.9, l'échantillon à analyser est disposé sur un porte-échantillon. Celui-ci peut être déplacé en X, Y et Z grâce à un manipulateur micrométrique. Le collecteur et son diaphragme peuvent également être déplacés dans les trois directions. Ces déplacements permettent de choisir *in situ* la position optimale de la zone à pulvériser sur l'échantillon et la position de collection optimum.

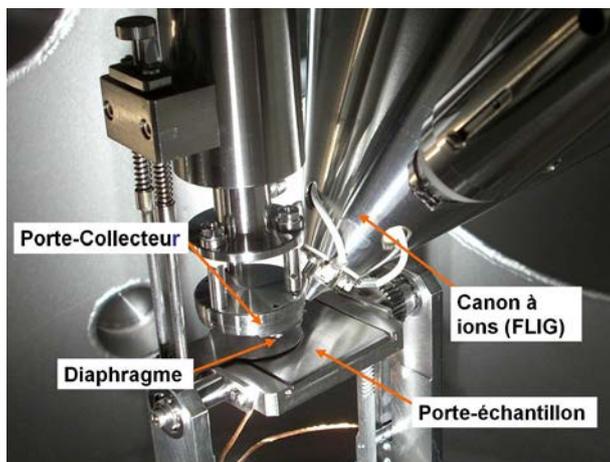


FIG. V.9 - Photo de l'intérieur de la chambre de pulvérisation. L'échantillon et le collecteur peuvent être déplacés par des manipulateurs micrométriques.

5.2.1 Le FLIG

Pour pulvériser l'échantillon, nous utilisons un canon flottant (FLIG, Floating Low-energy Ion Gun) conçu au sein du laboratoire. Il permet la variation de l'énergie d'impact des ions primaires (O_2^+ , Ar^+ ou Xe^+) de 100 eV à 10 000 eV.

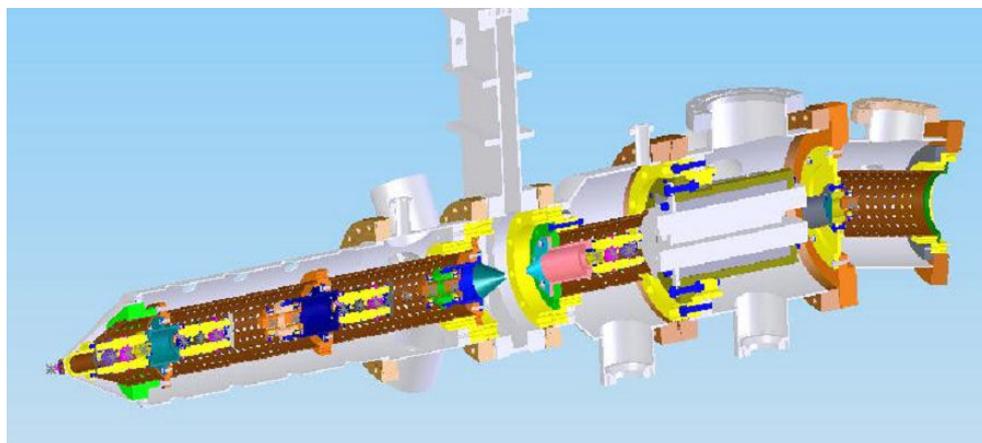


FIG. V.10 - Schéma de la colonne FLIG.

Pour obtenir une bonne résolution en profondeur, il est nécessaire d'avoir un point de focalisation sur l'échantillon le plus petit possible en appliquant un balayage sur une surface définie ou d'obtenir un spot homogène en densité, éventuellement de grande taille, sur l'intégralité de sa surface. Le diamètre du faisceau $d_{faisceau}$ sur l'échantillon est tel que :

$$d_{faisceau} = \sqrt{d_{Gauss}^2 + \sum_i d_{aberration_i}^2}$$

avec d_{Gauss} le diamètre dans les conditions de Gauss et $d_{aberration_i}$ le diamètre induit par chaque aberration (i) sur le faisceau d'ions.

Ces aberrations dépendent de la qualité des lentilles électrostatiques (dimensions, homogénéité du champ électrique, etc.), mais également de la qualité du faisceau (dispersion en angle ou en énergie) lors de son passage dans le champ électrostatique. La plupart de ces aberrations peuvent être corrigées par l'utilisation de plusieurs diaphragmes le long de la colonne du canon. Néanmoins, certaines aberrations qui dépendent de l'énergie des ions peuvent devenir trop importantes à basse énergie.

Plus particulièrement, les aberrations chromatiques dépendent fortement de la variation relative de l'énergie E du faisceau ($\Delta E/E$) avec ΔE l'étalement en énergie à la sortie de la source :

$$d_C = C_C \cdot \alpha \cdot \frac{\Delta E}{E} \quad (V.3)$$

où d_C est le diamètre du disque de moindre confusion, C_C une constante d'aberration chromatique qui dépend du système optique considéré et α le demi-angle du faisceau d'ions.

En conséquence, l'effet de cette aberration augmentera fortement au passage des différents composants de la colonne du FLIG.

De plus, la force répulsive due à la charge d'espace tend à faire diverger le faisceau au cours de son transport dans la colonne, soit une augmentation du demi-angle α . Or, cet effet est d'autant plus sensible à basse énergie.

Pour limiter les aberrations, il est donc préférable que les focalisations successives se fassent à haute énergie, puis que les ions soient décélérés à l'extrémité du canon.

Le canon flottant FLIG permet de focaliser le faisceau accéléré à haute énergie, en mettant la physique de la colonne (tube de guidage, diaphragme, etc. . .) sous haute tension, puis de le décélérer à hauteur de la dernière lentille. Ainsi les aberrations sont fortement réduites et ceci permet de conserver un courant d'ions important avec un diamètre à l'impact de quelques dizaines de microns.

Il sera intéressant dans le cadre du projet de pouvoir faire varier cette énergie sur la plus grande gamme d'énergie possible afin d'optimiser la résolution en profondeur en fonction de la nature de l'échantillon. En contrepartie, il faudra prendre en compte la variation de la distribution angulaire en fonction de l'énergie d'impact.

5.2.2 Le détecteur d'électrons secondaires

Associé au canon à ions ou à un canon à électrons, nous utilisons un détecteur d'électrons secondaires. Ces électrons secondaires sont émis lors de l'impact ionique ou électronique. Leur quantité varie en fonction du matériau. En synchronisant le balayage du faisceau ionique ou électronique avec la détection des électrons, nous pouvons former une image dont le contraste indique la variation d'émission secondaire, donc le changement de matériau ou de la topographie.

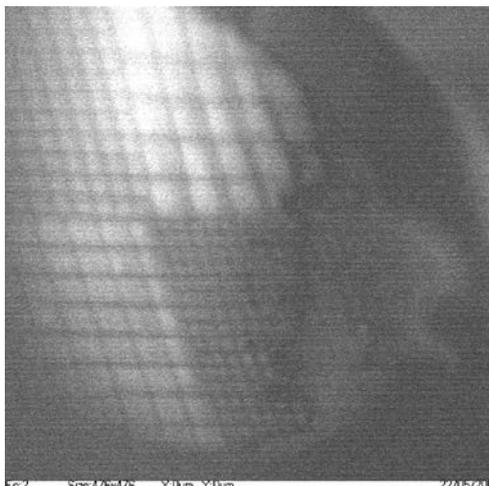


FIG. V.11 - Image par électrons secondaires d'une grille de cuivre disposée sur le porte-échantillon Storing Matter et irradiée par le FLIG.

La figure V.11 montre l'image par des électrons secondaires d'une grille composée de carreaux de tailles différentes (de 25 à 100 μm)

Ce système nous permettra principalement de focaliser et placer le faisceau d'ions avec précision.

5.2.3 L'instrument de détection des ions secondaires

En complément des études préliminaires qui ont été effectuées durant la thèse, il peut être intéressant de mesurer *in situ* la distribution angulaire afin d'optimiser le placement du collecteur et de son diaphragme.

Nous savons que la matière est principalement composée d'atomes et de molécules neutres qui ne peuvent être mesurés de manière directe par les détecteurs classiques. La partie ionisée, les ions secondaires, dont la distribution est proche de celle des particules neutres, est détectable par les moyens qui sont classiquement utilisés en SIMS.

La difficulté inhérente à l'étude des ions secondaires est leurs faibles énergies (quelques dizaines d'eV). Ceci a pour conséquence de les rendre difficiles à détecter sans l'utilisation d'un champ d'accélération (ou d'extraction pour les instruments SIMS). Or la présence d'un champ électrostatique est incompatible avec la mesure de la distribution angulaire des particules chargées puisqu'elle la déforme.

Nous avons donc été amenés à développer un instrument de mesure avec une structure extérieure mise à la masse et un système de post-accélération interne nécessaire à une bonne détection (voir figure V.12). Les ions pénètrent le détecteur par un diaphragme d'entrée également à la masse, puis ils sont successivement accélérés par une série d'électrodes, pour être finalement détectés par un multiplicateur d'électrons.

L'instrument de mesure est disposé sur un bras manipulateur qui nous permettra de le dé-

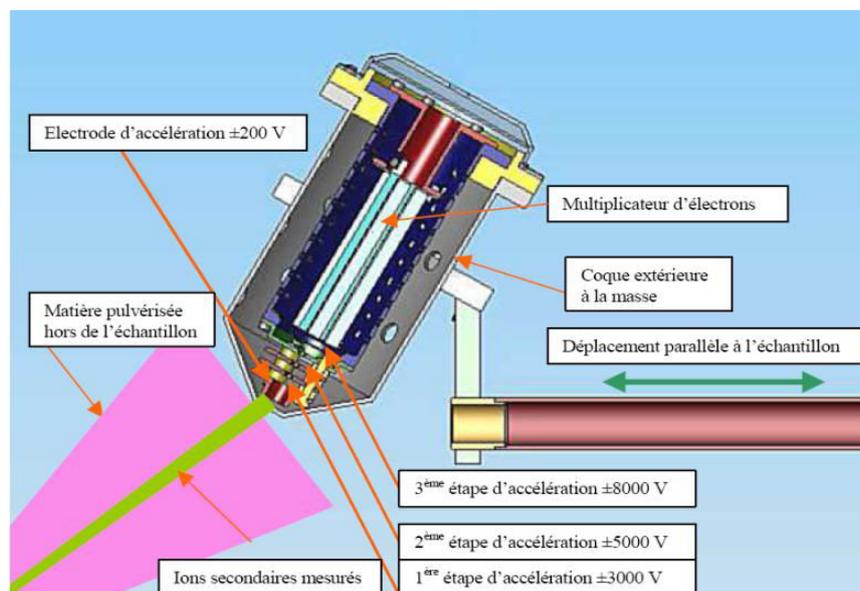


FIG. V.12 - Schéma du détecteur d'ions secondaires.

placer dans un plan parallèle à l'échantillon. Nous obtenons ainsi la distribution angulaire de l'émission des ions secondaires (positifs ou négatifs).

Les difficultés inhérentes aux réglages de l'électronique du multiplicateur d'électrons n'ont pas permis l'utilisation de ce détecteur à ce jour. Il sera néanmoins particulièrement intéressant de comparer les mesures de ce dernier aux distributions angulaires mesurées au cours de la thèse.

5.3 Le système de transfert sous vide

Le bon fonctionnement de la technique Storing Matter requiert un dépôt de matière à analyser qui soit inférieur à une monocouche sur un collecteur parfaitement vierge. Or une quantité similaire peut être déposée par l'environnement très rapidement. Il faut environ $2,9 \cdot 10^{-9}$ s à l'air, une vingtaine de seconde à 10^{-6} mbar et environ 1 heure à 10^{-9} mbar pour qu'une monocouche atomique se dépose.

Il est donc indispensable de transférer le collecteur et son dépôt sous ultravide. Pour cela, les déplacements au sein du prototype se font grâce au Meca-Trans. Ce système permet de déplacer les porte-collecteurs entre les différents composants du prototype sans qu'il ne soit nécessaire de les mettre à l'air.

Le système est complété par une valise de transfert sous vide (voir figure V.13) qui permet de déplacer un ou plusieurs collecteurs dans un sas sous ultravide. Ce dernier permet même si nécessaire le transport dans d'autres laboratoires d'analyse.

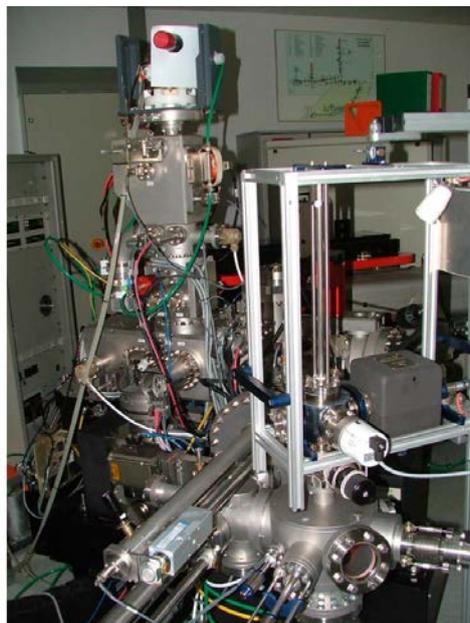


FIG. V.13 - Valise de transfert sous ultravide. Un sas de transfert adapté a été installé sur plusieurs instruments (SIMS, AES/XPS,...) du CRP-Gabriel Lippmann mais également dans d'autres laboratoires européens.

5.4 Les premiers résultats

Les travaux préliminaires du projet Storing Matter, présentés à la conférence internationale SIMS XVI (Kanazawa, Japon en 2007) et publiés [98, 99], ont montré la faisabilité de la technique. Entre temps, le prototype a été mis en place et en fonction ce qui a permis d'obtenir les premiers résultats.

Nous avons étudié le cas du Ge lorsque nous faisons varier la composition de la surface du collecteur. Les collecteurs utilisés sont des wafers de Si sur lesquels une fine couche métallique a été déposée par EB-PVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition), dont est équipé la MBE du prototype. Pour cet essai, nous avons utilisé comme collecteur trois métaux dont deux ayant un travail de sortie électronique faible (le tantale Ta et l'aluminium Al) et un autre avec un travail de sortie élevé (le tungstène W). L'épaisseur des dépôts est de l'ordre de la centaine de nanomètres.

Pour la phase de pulvérisation-collection, chaque collecteur est introduit dans la chambre de pulvérisation présentée précédemment, en évitant toute contamination de l'atmosphère grâce au système de transfert sous vide du prototype (le Meca-Trans). L'échantillon de Ge est pulvérisé par un faisceau d'ions O_2^+ avec une énergie d'impact de 10 keV et un angle d'incidence de 45° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon.

Le courant du faisceau issu du FLIG est de 50 nA avec un diamètre de $60 \mu m$ à la surface de l'échantillon. Un balayage de $150 \mu m \times 150 \mu m$ est effectué. Afin de collecter la matière sur une surface constamment vierge, une rotation est appliquée en continu au collecteur. Le diaphragme reste immobile à la verticale du cratère de l'échantillon.

La quantité de matière ainsi collectée est de l'ordre de $4,0$ à $4,5 \cdot 10^{13}$ atomes.

Après la phase de dépôt, les collecteurs sont transférés à l'aide de la valise de transfert sous UHV, pour analyse dans le SIMS dynamique CAMECA SC-Ultra. L'analyse subséquente par un faisceau d'ions Cs^+ de basse énergie (560 eV à l'impact) permet de déterminer le rendement utile de la technique UY_{StoMat} , soit la quantité de matière détectée (coups de Ge^- mesurés en SIMS) par rapport à la matière pulvérisée dans l'échantillon de Ge.

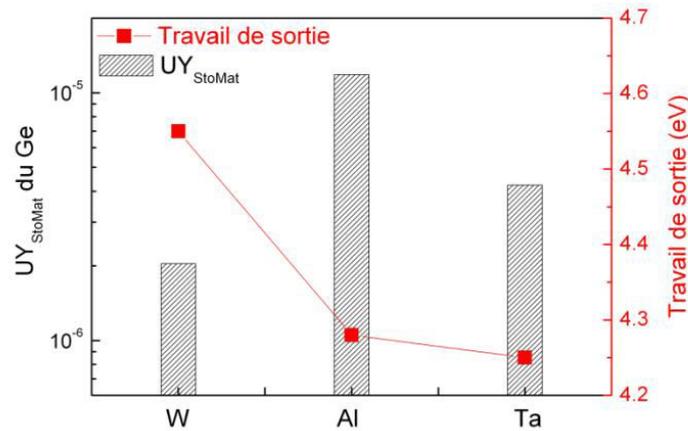


FIG. V.14 - Rendement utile de la technique Storing Matter UY_{StoMat} obtenu pour le Ge^- pour différents collecteurs. Le travail de sortie électronique de chaque matériau est indiqué pour référence.

La figure V.14 montre la valeur du rendement utile UY_{StoMat} pour les ions secondaires négatifs de Ge. Le plus haut rendement utile est obtenu sur le collecteur d'Al avec une valeur de $1,2 \cdot 10^{-5}$. UY_{StoMat} décroît respectivement à $4,2 \cdot 10^{-6}$ et $2,0 \cdot 10^{-6}$ pour le Ta et le W.

Le modèle d'effet tunnel électronique [100] prévoit que la probabilité d'ionisation négative d'un atome augmente lorsque le travail de sortie dans la matrice, ce qui correspond dans notre cas à la surface du collecteur, décroît.

L'augmentation du rendement utile observé avec l'Al et le Ta par rapport au W est donc cohérente puisque le travail de sortie de ces deux éléments est plus faible.

Le rendement utile du Ge^- lors d'une analyse SIMS directe de l'échantillon de Ge est de $8,6 \cdot 10^{-6}$. En comparant cette valeur à nos résultats, nous pouvons conclure qu'effectivement la technique Storing Matter permet d'obtenir une sensibilité équivalente voire légèrement meilleure à celle d'une analyse classique par SIMS.

Ces résultats ont été présentés à la conférence internationale ICACS23 (Phalaborwa, Afrique du sud en 2008) et soumis à publication [101, 102, 103].

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La pulvérisation et l'émission de la matière sous bombardement ionique, et plus particulièrement la distribution angulaire des particules émises, ont été étudiées dans de nombreuses disciplines. Par exemple, la connaissance des directions d'émissions préférentielles permet de contrôler la croissance de la matière dans les techniques de dépôt ou encore d'améliorer l'optique des techniques d'analyse SIMS/SNMS (Spectrométrie de masse des ions secondaires/neutres secondaires). Dans notre cas, elle permet d'optimiser une nouvelle technique d'analyse appelée Storing Matter.

Cette technique repose sur la collection de la matière avec collecteur adapté qui permet dans une seconde étape de réaliser une analyse dans des conditions idéales. En particulier pour des analyses par SIMS, le bon choix du collecteur augmente la sensibilité et autorise la quantification. Notre étude de la pulvérisation et de l'émission de la matière sous bombardement ionique a été motivée par la nécessité d'optimiser le facteur de collection dans l'instrument Storing Matter. Les principaux travaux de la thèse sont les mesures de la distribution angulaire de la matière sous bombardement par des ions Cs^+ . L'étude s'est portée sur quatre cibles : le silicium (Si), le germanium (Ge), le phosphore d'indium (InP) et l'arséniure de gallium (GaAs). Ces distributions angulaires sont particulièrement sensibles à l'énergie d'impact et à l'angle d'incidence du faisceau d'ions.

Nous avons fait varier ces paramètres sur une plage d'énergie de 2 à 10 keV et une gamme d'angle de 30° à 60° . Nous avons observé que la direction préférentielle de l'émission varie entre la normale à la surface de la cible jusqu'à environ 35° dans la direction spéculaire au faisceau incident. Les augmentations les plus importantes de l'angle d'émission ont été constatées lorsque l'énergie d'impact des ions décroît. Cet effet s'explique le plus souvent par la diminution de la profondeur de la cascade de collisions et son anisotropie à incidence oblique.

Dans le cas des matériaux composés de deux éléments chimiques, nous avons également constaté que la stoechiométrie n'est pas conservée pour tous les angles d'émission. Ce phénomène peut être expliqué par les mécanismes de migration au sein du matériau qui tendent à modifier les concentrations élémentaires proches de la surface. Ces changements tendent à favoriser l'émission d'un des éléments dans des directions plus obliques. Cet effet est d'autant plus remarquable que l'énergie d'impact des ions décroît puisque la profondeur d'origine tend alors à se rapprocher de la surface.

Notre étude de la distribution par des méthodes numériques a montré que les codes de calculs actuels nécessitent encore d'être améliorés pour les basses énergies d'impact. D'autres part, les

résultats expérimentaux de cette thèse pourront être utilisés pour vérifier la validité des modèles mis en place

Nos résultats sont en accord avec la littérature où la mesure de la distribution angulaire avait déjà été effectuée le plus souvent sous bombardement d'ions de gaz rares. Notre étude a été faite dans le contexte de la technique Storing Matter mais ses résultats fourniront une nouvelle source d'informations pour la communauté scientifique qui n'avait pas, jusqu'à maintenant, de mesures expérimentales de la distribution angulaire de la matière pulvérisée par des ions Cs^+ avec une incidence oblique.

Nos résultats appliqués à la technique Storing Matter ont permis de déterminer que la collection est optimale à la verticale du point de pulvérisation de la cible pour des énergies hautes et des matériaux composés d'un élément fortement majoritaire. Pour les matériaux composés de plusieurs éléments chimiques avec des concentrations importantes ($> 10\%$) ou qui nécessitent une analyse à basse énergie, nous aurons de meilleurs résultats en collectant la matière à une position se situant à une quinzaine de degrés de la normale dans la direction spéculaire. Dans le premier cas, ceci évitera de possibles variations de la stoechiométrie du dépôt par rapport à celle de la cible. Dans le cas des énergies d'impact basses, la direction préférentielle d'émission est oblique (environ 30°) et la collection sera maximale entre 10° et 15° du fait de la variation de l'angle solide sur un collecteur plan.

L'étude du collage durant le travail de la thèse semble indiquer que les variations de l'adhésion dans nos conditions ne modifient pas de manière conséquente le dépôt. Dans le cadre de la technique Storing Matter, les dépôts se feront sur une surface chimiquement différente de la cible. Il sera par conséquent important d'étudier ce paramètre, car les variations de collage entre les éléments chimiques pourraient modifier la représentativité du dépôt par rapport à la cible. L'étude de l'adhésion pour une monocouche est un sujet complexe. Si une partie des questions que cela soulève pourra trouver une réponse grâce à des simulations de type Dynamique Moléculaire, une étude expérimentale sera probablement nécessaire avec des techniques qui soient capables d'analyser la constitution d'une monocouche tel que le LEIS (Low Energy Ion Scattering).

Au cours des derniers mois, le prototype Storing Matter a fourni ses premiers résultats. Ces derniers ont montré que le changement du collecteur influence comme prévu la sensibilité de l'analyse SIMS subséquente. A partir de ces résultats et de ceux obtenus au cours de la thèse, il conviendra d'établir des protocoles pour les phases de pulvérisation et d'analyse pour différentes applications de la technique Storing Matter. Il faudra déterminer quels seront les matériaux pour lesquels la technique permettra un réel gain par rapport aux autres instruments d'analyse. Ceci impliquera de comprendre d'autres mécanismes qui n'ont pu être abordés durant la thèse. A titre d'exemple, nous pouvons citer la nécessité de connaître les conséquences des phases de pré-équilibre de la pulvérisation sur la constitution chimique du dépôt.

L'analyse des cibles organiques sera également un sujet important et fera l'objet d'une thèse consécutive à celle-ci. La pulvérisation pourra se faire à basse énergie (1 keV) pour limiter la

fragmentation. Comme nous l'avons vu pour cette gamme d'énergie, la distribution angulaire est de type sous-cosinus et il est peu probable que la distribution angulaire des molécules et de leurs fragments soit homogène. Il sera alors peut-être utile d'utiliser la méthode développée dans cette thèse pour étudier cette distribution et tout en développant un protocole d'analyse adapté à l'étude des matériaux organiques (ToF-SIMS, FT-MS, etc. . .).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Tutorial par Probion, «<http://www.probion.fr/fr/tutorial/index.php>», (2008).
- [2] Y. Marie, Y. Gao, F. Saldi et H. N. Migeon, «Influence of the Cs concentration on the formation of MCs⁺ in SIMS analysis», *Surface and Interface Analysis*, **23**(1), pp. 38–43 (1995).
- [3] R. G. Wilson et S. W. Novak, «Systematics of secondary-ion-mass spectrometry relative sensitivity factors versus electron affinity and ionization potential for a variety of matrices determined from implanted standards of more than 70 elements», *Journal of Applied Physics*, **69**(1), pp. 466–474 (1991).
- [4] H. Oechsner, «Secondary neutral mass spectrometry (SNMS) - Recent methodical progress and applications to fundamental studies in particle/surface interaction», *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **143**, pp. 271–282 (1995).
- [5] T. Wirtz, B. Duez, H. Migeon et H. Scherrer, «Useful yields of MCs⁺ and MCs²⁺ clusters : A comparative study between the Cameca IMS 4f and the Cation Mass Spectrometer», *International Journal of Mass Spectrometry*, **209**(1), pp. 57–67 (2001).
- [6] T. Wirtz, *Optimisation de l'analyse quantitative des matériaux en utilisant des agrégats MCs_x⁺ : application au développement de la technique Cation mass Spectrometry (CMS)*, Thèse de doctorat, L'Institut National Polytechnique de Lorraine (2002).
- [7] T. Wirtz, H. N. Migeon et H. Scherrer, «Cation mass spectrometer : Towards an optimisation of MCs_x⁺ cluster analysis», *Applied Surface Science*, **203-204**, pp. 189–193 (2003).
- [8] P. Philipp, *Analyse quantitative par SIMS dans le mode secondaire négatif*, Thèse de doctorat, L'Institut National Polytechnique de Lorraine (2005).
- [9] P. Philipp, T. Wirtz, H. N. Migeon et H. Scherrer, «Cation Mass Spectrometer (CMS) : Recent developments for quantitative analyses of positive and negative secondary ions», *Applied Surface Science*, **231-232**, pp. 754–757 (2004).
- [10] G. Slodzian, «Enveloppe Soleau N°13852 déposée par Cameca pour le compte du Pr G. Slodzian.», (04/05/1998).
- [11] H. H. Brongersma, M. Draxler, M. de Ridder et P. Bauer, «Surface composition analysis by low-energy ion scattering», *Surface Science Reports*, **62**(3), pp. 63–109 (2007).
- [12] J. F. Ziegler, «SRIM-2003», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, **219-220**(1-4), pp. 1027–1036 (2004).
- [13] W. D. Wilson, L. G. Haggmark et J. P. Biersack, «Calculations of nuclear stopping, ranges, and straggling in the low-energy region», *Physical Review B*, **15**(5), pp. 2458–2468 (1977).
- [14] H. Paul, «<http://www.exphys.jku.at/stopping/>», *Site de l'université de Linz* ().
- [15] D. Vernhet, A. Chetioui, K. Wohrer, M. F. Politis, A. Touati, J. P. Rozet, P. Bouisset et C. Stephan, «Single and double charge exchange processes with low energy multicharged ions», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, **24-25**(PART 1), pp. 205–208 (1987).
- [16] P. Sigmund et C. Claussen, «Sputtering from elastic-collision spikes in heavy-ion-bombarded metals», *Journal of Applied Physics*, **52**(2), pp. 990–993 (1981).
- [17] G. Betz, R. Dobrozemsky et F.P. Viehbock, «», *G. Betz, R. Dobrozemsky, F.P. Viehbock*, **8**, pp. 203 (1970).

- [18] P. Sigmund, «Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets», *Physical Review*, **184**(2), pp. 383–416 (1969).
- [19] Y. Yamamura et H. Tawara, «Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence», *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **62**(2), pp. 149–253 (1996).
- [20] R. C. Bradley, «Sputtering of alkali atoms by inert gas ions of low energy», *Physical Review*, **93**(4), pp. 719–728 (1954).
- [21] R. V. Stuart et G. K. Wehner, «Sputtering Yields at Very Low Bombarding Ion Energies», *Journal of Applied Physics*, **33**(7), pp. 2345–2352 (1962).
- [22] J. Bohdansky, J. Roth et H. L. Bay, «An analytical formula and important parameters for low-energy ion sputtering», *Journal of Applied Physics*, **51**(5), pp. 2861–2865 (1980).
- [23] Y. Yamamura, «Empirical formula for angular dependence of sputtering yields.», *Radiation effects*, **80**(1-2), pp. 57–72 (1984).
- [24] A. Oliva-Florio, R. A. Baragiola, M. M. Jakas, E. V. Alonso et J. Ferron, «Noble-gas ion sputtering yield of gold and copper : Dependence on the energy and angle of incidence of the projectiles», *Physical Review B*, **35**(5), pp. 2198–2204 (1987).
- [25] T. Aoki, J. Matsuo et I. Yamada, «Cluster size effect on reactive sputtering by fluorine cluster impact using molecular dynamics simulation», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, **180**(1-4), pp. 164–170 (2001).
- [26] V. I. Shulga, «Density effects in sputtering at normal and oblique ion bombardment», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, **187**(2), pp. 178–188 (2002).
- [27] E. Wendler, B. Breger, C. Schubert et W. Wesch, «Comparative study of damage production in ion implanted III-V-compounds at temperatures from 20 to 420 K», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, **147**(1-4), pp. 155–165 (1999).
- [28] G. Carter, «A phenomenological model of ion-bombardment-induced amorphization and re-crystallization in Si», *Vacuum*, **80**, pp. 475 – 479 (2006).
- [29] P. A. W. Van der Heide, M. S. Lim, S. S. Perry et J. Bennett, «A systematic study of the surface roughening and sputter rate variations occurring during SIMS ultrashallow depth profile analysis of Si with Cs+», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, **201**(2), pp. 413–425 (2003).
- [30] M. Stepanova, S. K. Dew et I. P. Soshnikov, «Sputtering from ion-beam-roughened Cu surfaces», *Physical Review B*, **66**(12), pp. 125407 (2002).
- [31] M. Kustner, W. Eckstein, V. Dose et J. Roth, «The influence of surface roughness on the angular dependence of the sputter yield», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, **145**(3), pp. 320–331 (1998).
- [32] V. S. Smentkowski, «Trends in sputtering», *Progress in Surface Science*, **64**(1), pp. 1–58 (2000).
- [33] H. Gnaser, B. Heinz, W. Bock et H. Oechsner, «Surface modification of GaAs(110) by low-energy ion irradiation», *Physical Review B*, **52**(19), pp. 14086–14092 (1995).
- [34] W. Eckstein, «Dynamic behaviour of the systems Be-C, Be-W and C-W», *Journal of Nuclear Materials*, **281**(2-3), pp. 195–202 (2000).
- [35] W. Eckstein, «Oscillations of sputtering yield», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, **171**(4), pp. 435–442 (2000).
- [36] V. I. Shulga et P. Sigmund, «Analysis of the primary process in isotope sputtering», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, **119**(3), pp. 359–374 (1996).
- [37] H. A. Hoff et N. Q. Lam, «Surface and subsurface compositional modifications in Ni-Ge alloys measured by ion scattering spectroscopy», *Surface Science*, **204**(1-2), pp. 233–246 (1988).
- [38] N. Q. Lam, «Ion bombardment effects on the near-surface composition during sputter profiling», *Surface and Interface Analysis*, **12**(1-12), pp. 65–77 (1988).

- [39] S. Y. Li et R. S. Li, «Surface composition changes in Au-Cu alloys : Interplay of mass-related preferential sputtering and bombardment-induced segregation», *Surface and Interface Analysis*, **27**(11), pp. 957–961 (1999).
- [40] W. Yu, J. L. Sullivan, S. O. Saied et G. A. C. Jones, «Ion bombardment induced compositional changes in GaP and InP surfaces», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, **135**(1-4), pp. 250–255 (1998).
- [41] M. W. Sckerl, N. Q. Lam et P. Sigmund, «Compositional changes in alloys during ion bombardment at elevated temperatures», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, **140**(1-2), pp. 75–90 (1998).
- [42] F. Reichel, L. P. H. Jeurgens et E. J. Mittemeijer, «Modeling compositional changes in binary solid solutions under ion bombardment : Application to the Ar⁺ bombardment of MgAl alloys», *Physical Review B*, **73**(2), pp. 1–11 (2006).
- [43] L. P. Zheng et R. S. Li, «Dependence of surface-compositional and angular distributions on the bulk composition in the sputtering of Cu-Pt and Cu-Ni alloys», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, **129**(1), pp. 16–20 (1997).
- [44] J. Zemek, O. A. Baschenko, M. A. Tyzykhov et P. Jiricek, «Altered layer composition of sputtered InP(100) wafers : non-destructive concentration depth profiling», *Surface Science*, **318**(3), pp. 421–427 (1994).
- [45] J. B. Malherbe, W. O. Barnard, I. L. R. Strydom et C. W. Louw, «Preferential sputtering of GaAs», *Surface and Interface Analysis*, **18**(7), pp. 491–495 (1992).
- [46] J. L. Sullivan, W. Yu et S. O. Saied, «A study of the compositional changes in chemically etched, Ar ion bombarded and reactive ion etched GaAs(100) surfaces by means of ARXPS and LEISS», *Applied Surface Science*, **90**(3), pp. 309–319 (1995).
- [47] E. Despiau-Pujo, P. Chabert et D. B. Graves, «Molecular dynamics simulations of GaAs sputtering under low-energy argon ion bombardment», *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **26**(2), pp. 274–280 (2008).
- [48] W. Yu, J. L. Sullivan et S. O. Saied, «XPS and LEISS studies of ion bombarded GaSb, InSb and CdSe surfaces», *Surface Science*, **352-354**, pp. 781–787 (1996).
- [49] U. Valbusa, C. Boragno et F. B. De Mongeot, «Nanostructuring surfaces by ion sputtering», *Journal of Physics Condensed Matter*, **14**(35), pp. 8153–8175 (2002).
- [50] Image du désert du Nouveau-Mexique, «<http://www.superstock.com/stock-photos-images/1612R-4763>», (2008).
- [51] R. M. Bradley et J. M. E. Harper, «Theory of ripple topography induced by ion bombardment», *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6**, pp. 2390–2395 (1988).
- [52] R. Asomoza, O. Merkulova, A. Merkulov, M. A. Vidal et B. Salazar, «Influence of ion sputtering on the surface topography of GaAs», *Applied Surface Science*, **126**(3-4), pp. 205–212 (1998).
- [53] J. B. Malherbe, «Bombardment-induced ripple topography on GaAs and InP», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, **212**(1-4), pp. 258–263 (2003).
- [54] S. Duncan, R. Smith, D. Sykes et J. Walls, «Surface morphology of Si(100), GaAs(100) and InP(100) following O₂⁺ and Cs⁺ ion bombardment», *Vacuum*, **34**(1-2), pp. 145–151 (1984).
- [55] Y. Kataoka, K. Yamazaki, M. Shigeno, Y. Tada et K. Wittmaack, «Surface roughening of silicon under ultra-low-energy cesium bombardment», *Applied Surface Science*, **203-204**, pp. 43–47 (2003).
- [56] F. Frost, A. Schindler et F. Bigl, «Roughness evolution of ion sputtered rotating InP surfaces : Pattern formation and scaling laws», *Physical Review Letters*, **85**(19), pp. 4116–4119 (2000).
- [57] Th. J. Colla, H. M. Urbassek, A. Wucher, C. Staudt, B. J. Heinrich, R. and Garrison, C. Dandachi et G. Betz, «Experiment and simulation of cluster emission from 5 keV Ar⁺ -> Cu», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, **143**(3), pp. 284–297 (1998).
- [58] M. Vicanek, M. W. Sckerl et P. Sigmund, «Effect of composition gradients in alloys on differential sputter parameters», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, **140**(1-2), pp. 61–69 (1998).

- [59] V. I. Shulga, «Depth-dependent angular distribution of sputtered atoms», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, **155**(4), pp. 382–394 (1999).
- [60] R. Kelly et A. Oliva, «New estimates of the characteristic depth of sputtering and of the bombardment-induced segregation ratio», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, **13**(1-3), pp. 283–294 (1986).
- [61] V. I. Shulga et W. Eckstein, «Depth of origin of sputtered atoms for elemental targets», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, **145**(4), pp. 492–502 (1998).
- [62] M. J. Pellin et J. W. Burnett, «Depth of origin of sputtered atoms», *Pure and applied chemistry*, **65**(11), pp. 2361–2372 (1993).
- [63] K. Wittmaack, «Energy- and angle-resolved depth of origin of isotopes sputtered from an elemental target», *Physical Review B*, **56**(10) (1997).
- [64] J. P. Biersack et W. Eckstein, «Sputtering studies with the Monte Carlo Program TRIM.SP», *Applied Physics A Solids and Surfaces*, **34**(2), pp. 73–94 (1984).
- [65] M. H. Shapiro, E. Trovato et T. A. Tombrello, «Depth of origin of atoms sputtered from crystalline targets», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, **180**(1-4), pp. 58–65 (2001).
- [66] R. Muñoz, «Proceeding of Mc Nair Scholar program», (2005).
- [67] X. W. Zhou, H. N. G. Wadley et S. Sainathan, «Low energy sputtering of nickel by normally incident xenon ions», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, **234**, pp. 441 – 457 (2005).
- [68] V. S. Chernysh, W. Eckstein, A. A. Haidarov et E. S. M. V. A. Kulikauskas, V. S. and Molchanov, «Angular distributions of particles sputtered from polycrystalline platinum by low-energy ions», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **164&165**, pp. 755 – 761 (2000).
- [69] V. S. Chernysh, V. S. Kulikauskas, A. S. Patrakeev, K. M. Abdul-Cader et V. I. Shulga, «Angular distribution of atoms sputtered from silicon by 1-10 keV Ar ions», *Radiation Effects and Defects in Solids*, **159**(3), pp. 149–155 (2004).
- [70] J. F. Hennequin, «'», *J.Phys.*, **29**, pp. 957 (1968).
- [71] A. P. Yalin, J. D. Williams, V. Surla et K. A. Zoerb, «Differential sputter yield profiles of molybdenum due to bombardment by low energy xenon ions at normal and oblique incidence», *Journal of Physics D*, **40**(10), pp. 3194–3202 (2007).
- [72] T. Okutani, M. Shikata, S. Ichimura et R. Shimizu, «Angular distribution of Si atoms sputtered by keV Ar+ ions», *Journal of Applied Physics*, **51**(5), pp. 2884–2887 (1980).
- [73] D. Williams A Yalin K. Zoerb, J. Williams, «Differential Sputtering Yields of Refractory Metals by Xenon, Krypton, and Argon Ion Bombardment at Normal and Oblique Incidences», 29th International Electric Propulsion Conference, (2005).
- [74] H. Tsuge et S. Esho, «Angular distribution of sputtered atoms from polycrystalline metal targets», *Journal of Applied Physics*, **52**(7), pp. 4391–4395 (1981).
- [75] M. W. Thompson, «Atomic collision cascades in solids», *Vacuum*, **66**(2), pp. 99–114 (2002).
- [76] A. Wucher, M. Watgen, C. Moessner, H. Oechsner et B.J. Garrison, «Energy dependent studies of anisotropic atomic sputtering of Ni(111)», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, **67**(1-4), pp. 531–535 (1992).
- [77] P. G. Fournier, A. Nourtier, V. I. Schulga et M. Ait El Fqih, «Angular distribution of sputtered particles and surface morphology : the case of beryllium under a krypton beam at various incidences», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, **230**(1-4), pp. 577–582 (2005).
- [78] M. Tanemura, T. Aoyama, A. Otani, M. Ukita, F. Okuyama et T. K. Chini, «Angular distribution of In and P particles sputtered from InP by inert-gas ion bombardment», *Surface Science*, **376**(1-3), pp. 163–168 (1997).
- [79] T. Aoyama, M. Tanemura et F. Okuyama, «Angular distribution of particles sputtered from GaAs by Ar+ and Xe+ ion bombardment», *Applied Surface Science*, **100-101**, pp. 351–354 (1996).

- [80] W. Bieck, H. Gnaser et H. Oechsner, «Isotopic mass effects in low-energy sputtering of copper and molybdenum», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **101**(1995), pp. 335 – 342 (1995).
- [81] T. J. Whitaker, P. L. Jones, A. Li et R. O. Watts, «An instrument for measuring angular distribution of sputtered neutral atoms», *Review of Scientific Instruments*, **64**(2), pp. 452–459 (1993).
- [82] A. Goehlich, N. Niemoller et H. F. Dobeles, «Determination of angle resolved velocity distributions of sputtered tungsten atoms», *J. Nucl. Mater.*, **266**–**269**(1999), pp. 501 – 506 (1999).
- [83] T. K. Chini, M. Tanemura et F. Okuyama, «Angular distribution of sputtered Ge atoms by low keV Ar+ and Ne+ ion bombardment», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, **119**(3), pp. 387–391 (1996).
- [84] V. S. Chernysh, V. S. Tuboltsev et V. S. Kulikauskas, «Angular distributions of Ni and Ti atoms sputtered from a NiTi alloy under He+ and Ar+ ion bombardment», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, **140**(3-4), pp. 303–310 (1998).
- [85] V. I. Shulga, «Comparative study of silicon and germanium sputtering by 1-20 keV Ar ions», *Nucl. Instr. and Meth. B*, **254**(2), pp. 200–204 (2007).
- [86] Wikipedia, «<http://fr.wikipedia.org/wiki/Arseniuredégallium>», p. 1 (2008).
- [87] M. Aucouturier, E. Darque-Ceretti et H. N. Migeon, *Microanalyse par émission ionique secondaire (SIMS)*, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et caractérisation (1998).
- [88] W. Moeller et W. Eckstein, «Tridyn - A TRIM simulation code including dynamic composition changes.», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, **230** (1983).
- [89] M. T. Robinson et Ian M. Torrens, «Computer simulation of atomic-displacement cascades in solids in the binary-collision approximation», *Physical Review B*, **9**(12), pp. 5008–5024 (1974).
- [90] K. Witmack, «Reliability of a popular simulation code for predicting sputtering yields of solids and ranges of low-energy ions», *Journal of Applied Physics*, **96**, pp. 1027–1036 (2004).
- [91] J. S. Pan, A. T. S. Wee, C. H. A. Huan, H. S. Tan et K. L. Tan, «Argon incorporation and surface compositional changes in InP(100) due to low-energy Ar+ ion bombardment», *Journal of Applied Physics*, **80**(12), pp. 6655–6660 (1996).
- [92] Gnaser H., *Low-Energy Ion Irradiation of Solid Surfaces*, Springer, Berlin (1999).
- [93] J. B. Malherbe et W. O. Barnard, «Preferential sputtering of InP : an AES investigation», *Surface Science*, **255**(3), pp. 309–320 (1991).
- [94] H. Shimizu, M. Ono et K. Nakayama, «Effect of target temperature on surface composition changes of Cu-Ni alloys during Ar ion bombardment», *Journal of Applied Physics*, **46**(1), pp. 460–462 (1975).
- [95] S. Valeri, M. Lolli et P. Sberveglieri, «AES and EELS study of alkali-metal adsorption kinetics on either cleaved or sputtered GaAs and InP (110) surfaces», *Surface Science*, **238**(1-3), pp. 63–74 (1990).
- [96] A. G. Konstandopoulos, «Particle sticking/rebound criteria at oblique impact», *Journal of Aerosol Science*, **37**(3), pp. 292–305 (2006).
- [97] X. Y. Liu, M. S. Daw, J. D. Kress, D. E. Hanson, V. Arunachalam, D. G. Coronell, C. L. Liu et A. F. Voter, «Ion solid surface interactions in ionized copper physical vapor deposition», *Thin Solid Films*, **422**(1-2), pp. 141–149 (2002).
- [98] P. Philipp, F. Lacour, T. Wirtz, L. Houssiau, J. . Pireaux et H. . Migeon, «The Storing Matter technique : Application to inorganic samples», *Applied Surface Science* (2008).
- [99] P. Philipp, B. Douhard, F. Lacour, T. Wirtz, L. Houssiau, J. . Pireaux et H. . Migeon, «The Storing Matter technique : Preliminary results on PS and PVC», *Applied Surface Science* (2008).
- [100] M. L. Yu et N. D. Lang, «Direct evidence of electron tunneling in the ionization of sputtered atoms», *Physical Review Letters*, **50**(2), pp. 127–130 (1983).
- [101] C. Mansilla, T. Wirtz et C. Verdeil, «Study of the useful yield of the Storing Matter technique using Ge (100) as a sputter target», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B* (Soumis en août 2008).

BIBLIOGRAPHIE

- [102] T. Wirtz, C. Mansilla, R. Barraha et C. Verdeil, «Novel Floating Low-Energy Ion Gun for the Storing Matter instrument», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B* (Soumis en août 2008).
- [103] T. Wirtz, C. Mansilla et C. Verdeil, «Storing Matter : a new quantitative and sensitive analytical technique based on sputtering and collection of sample material», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B* (Soumis en août 2008).

TABLE DES FIGURES

I.1	Schéma de principe d'un instrument SIMS [1]	5
I.2	Rendement utile (le nombre de particules détectées par atome émis hors de la cible) du Si en fonction de la cible et de l'ion primaire [2]. Nous constatons que le rendement utile du Si ⁺ dans le SiO ₂ est très largement supérieur. Celui-ci varie proportionnellement à la probabilité d'ionisation. L'augmentation de signal est une conséquence de l'effet de matrice.	6
I.3	Schéma du principe de la technique "Storing Matter"	8
I.4	Le rendement utile de la technique Storing Matter <i>UY_{StoMat}</i> dépend de la collection de la matière γ et du rendement utile de l'analyse <i>UY</i>	9
I.5	Schéma de la phase de pulvérisation-collection de la cible sur le collecteur. La rotation du collecteur permet de transformer l'information en profondeur en information angulaire.	9
I.6	Variation de l'angle solide en fonction de la position du diaphragme.	10
II.1	Schéma d'une collision élastique entre deux particules. La cible de masse m_2 est initialement au repos soit $E_2=0$	14
II.2	Perte d'énergie cinétique due aux interactions nucléaires et électroniques en fonction de l'énergie de la particule incidente pour un atome Cs dans une cible de Si	16
II.3	Pouvoir d'arrêt électronique en fonction de l'énergie de l'ion incident dans une cible de Ti pour un projectile d'Ar et de Xe [14]	19
II.4	Section efficace des processus inélastiques en fonction de la vitesse du projectile par rapport à la vitesse de Bohr. Cas d'un proton sur un atome d'H [15].	19
II.5	Les mécanismes possibles dans le régime de collisions simples [17] : a) l'atome est émis directement par l'impact du projectile sur l'atome, b) à un ordre supérieur, un atome, mis en mouvement par l'impact du projectile, a expulsé un autre atome hors de la cible, c) l'ion primaire ou un atome de la cible subit de nombreuses collisions dans le matériau jusqu'à ce qu'il soit rétrodiffusé et qu'il expulse un atome de la surface.	22
II.6	Cascade de collisions produite par un projectile de Cs sur une cible de Si avec une énergie d'impact de 100 keV et une incidence nulle. Les points bleus représentent la trajectoire de l'ion, les points rouges correspondent aux atomes de la cible mis en mouvement	23
II.7	Evolution du paramètre α en fonction du rapport des masses de l'atome cible et du projectile.[18]	25
II.8	Rendement de pulvérisation du Si par bombardement Xe en fonction de l'énergie d'incidence [19]	26
II.9	a) Rendement de pulvérisation en fonction de l'énergie d'impact pour énergie proche du seuil [21]. b) Dépendance de l'énergie de seuil de pulvérisation en fonction du rapport des masses de l'ion incident M_1 et de l'atome de la cible M_2 [22].	28
II.10	Rendement de pulvérisation du Cu par des ions Xe ⁺ en fonction de l'angle d'incidence [24].	29
II.11	Rendement de pulvérisation de Mo sous bombardement Cs et Xe en fonction de l'énergie d'impact [19].	30
II.12	Schéma de l'effet de la rugosité sur l'angle d'incidence locale. L'angle σ entre le faisceau incident et la normale locale diffère de l'angle fait par rapport la normale à la surface de la cible α . [31]	32

TABLE DES FIGURES

II.13 a) Schéma de la distribution locale d'une cible modifié par le rendement de pulvérisation et la ségrégation Gibbsienne. b) Profils de l'abondance du Ge en fonction de la profondeur dans le régime d'équilibre pour différentes températures. La cible est un alliage Ni(0.9)-Ge(0.1) qui est bombardé par des ions Ne ⁺ de 3 keV [37].	35
II.14 a) Rides formées sur les dunes du désert du Nouveau-Mexique [50]. b) Mesure AFM d'une surface de GaAs bombardée par des ions Cs ⁺ avec une énergie d'impact de 5 keV et un angle d'incidence de 30°. Nous pouvons observer une série de rides perpendiculaires au faisceau incident.	37
II.15 Distance atomique moyenne en fonction du nombre atomique [61]	39
II.16 Distribution des atomes de Si pulvérisés par des ions Ar ⁺ en fonction de leur profondeur d'origine et de la gamme d'énergie de l'atome émis pour quatre énergies d'impact différentes et à incidence normale par rapport à la surface [61].	40
II.17 Profondeur d'origine moyenne en fonction de l'angle d'incidence pour une cible de Si bombardée par des ions Ar ⁺ avec une énergie d'impact de 1 keV [61].	41
II.18 Distribution angulaire des particules émises pour une incidence nulle. La courbe pleine correspond à une distribution de type sous-cosinus. La courbe en pointillée correspond à la distribution avec l'exposant $n=1$ [66].	43
II.19 Distribution angulaire des ions Al ⁺ émis par bombardement d'ions Ar ⁺ sur cible d'Al avec une énergie d'impact de 8 keV pour trois angles d'incidences (0°, 45° et 60°). Nous pouvons observer que la forme de la distribution est peu modifiée mais que la direction préférentielle d'émission s'écarte de la normale à la surface vers la direction spéculaire [70].	44
II.20 Distributions angulaires du Si pour un bombardement d'Ar ⁺ avec une incidence de 60° par rapport à la normale à la surface et pour deux énergies d'impact 3 keV (en haut) et 10 keV (en bas). La direction préférentielle expérimentale pour 3 keV est à environ 25°. Pour 10 keV, la distribution est de forme cosinus centrée sur la normale [72].	45
II.21 Distribution angulaire de l'émission pour différents angles avec [73] : A : Xe ⁺ sur Mo, rapport de masses de 0.73 et une énergie incidente de 500 eV B : Xe ⁺ sur Mo, rapport de masses de 0.73 et une énergie incidente de 1500 eV C : Kr ⁺ sur W, rapport de masses de 2.19 et une énergie incidente de 500 eV D : Kr ⁺ sur W, rapport de masses de 2.19 et une énergie incidente de 1500 eV	46
II.22 Distribution angulaire de l'Au (220) (à gauche) et du Si (100) (à droite) pour un bombardement d'Ar ⁺ avec une incidence de 45° et une énergie d'impact de 1 keV. Dans le cas de l'or, la distribution angulaire dépend des directions préférentielles du cristal tandis que le silicium ne semble pas en dépendre [74].	47
II.23 a) Distribution angulaire de l'InP sous bombardement d'ions Xe ⁺ avec une incidence normale à la surface à 3 keV. La distribution angulaire du P est plus piquée vers la normale que celle du In [78]. b) Distribution angulaire du GaAs sous bombardement d'ion Ar ⁺ avec une incidence normale à la surface à 1 keV. La distribution angulaire du Ga est plus piquée vers la normale que celle de l'As [79].	48
III.1 Photo de l'instrument CMS.	53
III.2 Photos du dispositif expérimental semi-cylindrique permettant la collection de la matière émise au sein de la CMS. Sur la partie supérieure de la figure, la pièce de gauche est utilisée pour maintenir l'échantillon à pulvériser à une hauteur constante. La pièce de droite maintient la feuille de cuivre.	56
III.3 Modèle 3D d'un cristal de type "Blende" [86].	58
III.4 Schéma montrant les étapes successives à effectuer pour déposer la matière pulvérisée sur le collecteur	59
III.5 Schéma de la méthode de pulvérisation-collection sur un collecteur semi-cylindrique.	59
III.6 a) Pour déterminer la distribution angulaire, il faut déterminer la distribution spatiale de l'épaisseur du dépôt. Pour cela, nous effectuons une série d'analyses SIMS sur la longueur du collecteur. b) Photo d'un collecteur et de son dépôt d'InP. La ligne bleue correspond à celle qui est analysée pour déterminer la distribution angulaire.	62

III.7 Profil en profondeur d'un dépôt de GaAs sur le collecteur de Cu. La ligne orange désigne l'estimation de l'interface entre le dépôt et le collecteur.	64
IV.1 Calculs numériques du rendement de pulvérisation du Si par des ions Cs ⁺ avec une énergie d'impact de 2 keV (a) et 5 keV (b) en fonction de l'angle d'incidence par rapport à la normale à la surface de la cible.	71
IV.2 Calculs numériques du rendement de pulvérisation du Si par des ions Cs ⁺ en fonction de l'énergie d'impact.	72
IV.3 Définition des angles d'élévation θ et d'azimut φ	74
IV.4 Le schéma a) présente les intervalles d'intégrations. L'intégrale en rose permet d'obtenir la distribution angulaire en azimut b). Les intégrales jaune et bleu sur la figure a) permettent de déterminer la distribution en élévation c)	74
IV.5 Les distributions angulaires $dY/d\Omega$ du Si par des ions Cs ⁺ en fonction de l'énergie avec un angle d'incidence de 60° en atomes/ion·sr. La flèche noire représente le faisceau incident. Nous pouvons observer que les distributions en élévation a) b) et c) sont de type sur-cosinus. Les distributions en fonction de l'azimut sont quasi circulaires. Pour 2 keV a) et d), nous pouvons observer un léger déplacement de la distribution dans la direction spéculaire au faisceau incident.	76
IV.6 Les distributions angulaires $dY/d\Omega$ du Si par des ions Cs ⁺ en fonction de l'angle d'incidence avec une énergie d'impact fixée à 2 keV en atomes/ion·sr. La flèche noire représente le faisceau incident. Nous pouvons observer que les distributions en élévation a) b) et c) sont de type sur-cosinus. Les distributions en fonction de l'azimut sont quasi circulaires.	76
IV.7 Distribution angulaire du Ge par des ions Cs ⁺ pour un angle d'incidence fixé à 60° et deux énergies d'impact. La flèche indique la direction du faisceau incident. Nous pouvons observer des distributions en élévation de forme sous-cosinus pour les deux énergies. L'émission dans la direction spéculaire est plus forte pour une énergie d'impact de 2 keV.	77
IV.8 Distribution angulaire du Ge par des ions Cs ⁺ pour une énergie d'impact fixé à 2 keV et deux angles d'incidence. La flèche indique la direction du faisceau incident. Nous pouvons observer des distributions en élévation de forme sous-cosinus pour les deux énergies. L'émission dans la direction spéculaire est plus forte lorsque l'incidence est plus oblique.	78
IV.9 Exemple de diagramme polaire : la fonction $f(\theta) = \cos^{2.5}(\theta - 23)$ avec θ l'angle d'émission. La flèche représente le faisceau incident.	79
IV.10 Exemple de modélisation par la fonction $F(\theta) = \cos^n(\theta - \theta_{Max})$. En rouge, la mesure expérimentale de la distribution angulaire du Si pulvérisé par des ions Cs ⁺ avec une énergie d'impact de 2 keV et un angle d'incidence de 60°. En noire, la courbe de la fonction $F(\theta)$ avec $\theta_{Max} = 35$ et $n = 2,5$	80
IV.11 Distribution angulaire du Si émis sous un bombardement d'ions primaires de Cs ⁺ pour trois angles d'incidence en fonction de l'énergie d'impact.	82
IV.12 Distribution angulaire du Si émis sous un bombardement d'ions primaires de Cs ⁺ pour trois énergies d'impact en fonction de l'angle d'incidence.	84
IV.13 Distribution angulaire du Ge sous un bombardement d'ions Cs ⁺ pour un angle d'incidence de 60° en fonction de l'énergie d'impact.	86
IV.14 Distribution angulaire du Ge en fonction de l'angle d'incidence pour une énergie d'impact de 2 keV.	86
IV.15 Distributions angulaires de l'In (en rouge) et du P (en bleu) par des ions Cs ⁺ pour deux énergies différentes avec un angle d'incidence de 60° en atomes/ion·sr. La flèche indique la direction du faisceau primaire. La distribution du P est de forme cosinus alors que celle de l'In est de type sous-cosinus.	90
IV.16 Distributions angulaires de l'In (en rouge) et du P (en bleu) par des ions Cs ⁺ pour deux angles d'incidence différents et pour une énergie d'impact de 2 keV en atomes/ion·sr.	91
IV.17 Rendements de pulvérisation différentiels de l'As (en rouge) et du Ga (en bleu) par des ions Cs ⁺ pour deux énergies d'impact différentes et avec un angle d'incidence de 60° en atomes/ion·sr.	93
IV.18 Rendements de pulvérisation différentiels de l'As (en rouge) et du Ga (en bleu) par des ions Cs ⁺ pour deux angles d'incidence de 30° et 60° avec une énergie d'impact de 2 keV en atomes/ion·sr.	94

TABLE DES FIGURES

IV.19	La profondeur de départ du graphique correspond à la surface du fond du cratère. Ceci signifie qu'une fois le régime d'équilibre atteint, la région modifiée, donc le profil de la concentration, se déplace continûment avec l'érosion du cratère. Le profil mis en exemple est calculé pour un échantillon de GaAs pour une dose de 10^{17} ions/cm ² de Cs ⁺ avec une énergie d'impact de 2 keV et un angle d'incidence de 60°.	97
IV.20	Profils en profondeur des concentrations élémentaires dans le régime d'équilibre d'une cible d'InP après un bombardement d'ions Cs ⁺ (10^{17} ion/cm ²) avec un angle d'incidence de 60° par rapport à la normale à la surface et avec deux énergies d'impact.	98
IV.21	Profils en profondeur des concentrations élémentaires dans le régime d'équilibre d'une cible de GaAs après un bombardement d'ions Cs ⁺ (10^{17} ion/cm ²) avec un angle d'incidence de 60° par rapport à la normale à la surface et de deux énergies d'impact.	99
IV.22	Distribution angulaire globale de l'InP pour un bombardement d'ions primaires de Cs ⁺ avec un angle d'incidence de 60° par rapport à la normale à la surface en fonction de l'énergie d'impact. La flèche noire indique la direction du faisceau d'ions incident.	102
IV.23	Evolution du rapport des signaux InCs ⁺ et PCs ⁺ en fonction de l'angle d'émission pour trois énergies d'impact avec un angle d'incidence de 60°. La flèche indique la direction du faisceau d'ions incident. Le rapport est normalisé tel que sa valeur moyenne soit égale à 1.	103
IV.24	Distribution angulaire globale de l'InP pour un bombardement d'ions primaires de Cs ⁺ avec un énergie d'impact de 2 keV en fonction de l'angle d'incidence. Les flèches indiquent la direction du faisceau d'ions pour chaque angle d'incidence.	103
IV.25	Evolution du rapport des signaux InCs ⁺ et PCs ⁺ en fonction de l'angle d'émission pour trois énergies d'impact. Les flèches indiquent la direction du faisceau d'ions pour chaque angle d'incidence. Le rapport est normalisé tel que sa valeur moyenne soit égale à 1.	104
IV.26	Evolution du rapport des signaux InCs ⁺ et PCs ⁺ et de l'épaisseur déposée en fonction de l'angle d'émission pour l'InP bombardé par des ions Cs ⁺ avec une énergie d'impact de 10 keV et un angle d'incidence de 60°. La flèche indique la direction du faisceau d'ions.	106
IV.27	Distribution angulaire globale du GaAs pour un bombardement d'ions primaires de Cs ⁺ avec un angle d'incidence de 60° par rapport à la normale à la surface en fonction de l'énergie d'impact. La flèche noire indique la direction du faisceau d'ions incident.	106
IV.28	Evolution du rapport des signaux AsCs ⁺ et GaCs ⁺ en fonction de l'angle d'émission pour trois énergies d'impact. La flèche indique la direction du faisceau d'ions incident. Le rapport est normalisé tel que sa valeur moyenne soit égale à 1.	107
IV.29	Distribution angulaire globale du GaAs pour un bombardement d'ions primaires de Cs ⁺ avec un énergie d'impact de 2 keV en fonction de l'angle d'incidence. Les flèches indiquent la direction du faisceau d'ions pour chaque angle d'incidence.	108
IV.30	Evolution du rapport des signaux AsCs ⁺ et GaCs ⁺ en fonction de l'angle d'émission pour trois angles d'incident du faisceau. Les flèches indiquent la direction du faisceau d'ions pour chaque angle d'incidence. Le rapport est normalisé tel que sa valeur moyenne soit égale à 1.	108
IV.31	Evolution du rapport des signaux AsCs ⁺ et GaCs ⁺ et de l'épaisseur déposée en fonction de l'angle d'émission pour le GaAs bombardé par des ions Cs ⁺ avec une énergie d'impact de 2 keV et un angle d'incidence de 60°. La flèche indique la direction du faisceau d'ions.	110
IV.32	Angle d'émission préférentielle en fonction du rendement de pulvérisation pour une incidence de 60° par rapport à la normale à la surface.	112
V.1	a) Schéma de la méthode de pulvérisation-collection sur un collecteur plan. x_0 est le point sur le collecteur à la verticale du centre du cratère. b) Photo du dispositif expérimental permettant la collection à plat de la matière émise sous le bombardement de Cs ⁺ au sein de la CMS.	117
V.2	a) Pour un écart d'angle constant, nous avons la projection de l'angle solide qui augmente avec l'angle d'émission médian. Par conséquent, la matière sera répartie sur une plus grande surface. b) Pour une surface de collection constante (cas d'un diaphragme) : la matière sera collectée sur un angle solide plus faible lorsque l'angle d'émission augmente.	118

V.3	Proportion de la matière collectée en fonction de la position du collecteur. a) Cas pour une distribution angulaire de la forme $F(\theta) = \cos^2(\theta)$. La collection décroît rapidement lorsque le diaphragme s'écarte de la normale. b) Cas pour une distribution de la forme $F(\theta) = \cos^2(\theta - 30)$. Nous constatons que le maximum de collection est pour 12° . Il ne coïncide pas avec celui de la distribution angulaire qui est à 30°	119
V.4	Épaisseur de Si déposé en fonction du collecteur. L'épaisseur du dépôt sur le Ge est normalisée pour que les valeurs à l'émission normale à l'échantillon correspondent. L'échantillon est pulvérisé par un bombardement d'ions Cs^+ de 2 keV et un angle d'incidence de 60° par rapport à la normale. Nous observons que le maximum d'épaisseur sur le collecteur plan est à environ 15° alors que le maximum sur le collecteur cylindrique est à environ 35°	119
V.5	Calculs numériques par SRIM du pourcentage de particules de Si rétrodiffusées sur une surface de cuivre a) et une surface de Si b) en fonction de leurs angles d'incidence par rapport à la normale à la surface pour 5, 10 et 50 eV.	121
V.6	Comparaison de l'épaisseur relative de GaAs mesurée en fonction du collecteur utilisé. Dans le cas des collecteurs plans, l'épaisseur est normalisée par rapport à l'angle solide. Les dépôts ont été réalisés par le bombardement d'une cible de GaAs avec des ions Cs^+ de 10 keV. La flèche noire indique la direction d'incidence du faisceau primaire. Nous constatons que l'épaisseur collectée est quasiment identique pour les collecteurs plans comme pour le collecteur semi-cylindrique.	122
V.7	Plan mécanique du prototype Storing Matter.	124
V.8	Photo de la chambre de pulvérisation et de dépôt.	125
V.9	Photo de l'intérieur de la chambre de pulvérisation. L'échantillon et le collecteur peuvent être déplacés par des manipulateurs micrométriques.	126
V.10	Schéma de la colonne FLIG.	126
V.11	Image par électrons secondaires d'une grille de cuivre disposée sur le porte-échantillon Storing Matter et irradiée par le FLIG.	128
V.12	Schéma du détecteur d'ions secondaires.	129
V.13	Valise de transfert sous ultravide. Un sas de transfert adapté a été installé sur plusieurs instruments (SIMS, AES/XPS, . . .) du CRP-Gabriel Lippmann mais également dans d'autres laboratoires européens.	130
V.14	Rendement utile de la technique Storing Matter UY_{StoMat} obtenu pour le Ge^- pour différents collecteurs. Le travail de sortie électronique de chaque matériau est indiqué pour référence.	131

LISTE DES TABLEAUX

III.1	Propriétés des cibles	57
III.2	Rapport de la masse de la cible par rapport à la masse du projectile μ pour les différents atomes mis en jeu.	57
III.3	Conditions de bombardement des cibles	61
III.4	Conditions d'analyse des profils en profondeur dans l'instrument CMS	63
IV.1	Rendement de pulvérisation du Si sous bombardement Cs^+	72
IV.2	Paramètres de fit de la distribution angulaire du Si sous Cs^+	85
IV.3	Paramètres de fit de la distribution angulaire du Ge sous Cs^+	87
IV.4	Rendement de pulvérisation total Y de l'InP et du GaAs sous bombardement Cs^+	96
IV.5	Paramètres de fit de la distribution angulaire de l'InP sous Cs^+	104
IV.6	Paramètres de fit de la distribution angulaire du GaAs sous Cs^+	109

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Patrick BERTRAND, Professeur, Université Catholique de Louvain, Belgique

**Monsieur Laurent HOUSSIAU, Professeur, Facultés Universitaires Notre Dame de la Paix,
Namur, Belgique**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur VERDEIL Christophe

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

"Etude de la pulvérisation et de l'émission de la matière sous bombardement Cs⁺"

en vue de l'obtention du titre de :

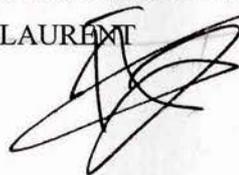
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Science et ingénierie des matériaux** »

Fait à Vandoeuvre, le 20 octobre 2008

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

Résumé

Titre : Étude de la pulvérisation et de l'émission de la matière sous bombardement Cs^+

La technique Storing Matter a pour objectif d'améliorer la sensibilité et la quantification des analyses par SIMS. Elle consiste à découpler la phase de pulvérisation de l'échantillon de la phase d'analyse. Pour cela, la matière pulvérisée par bombardement ionique est déposée en sous-monocouche sur un collecteur optimisé. Le dépôt est ensuite analysé par SIMS. La probabilité d'ionisation de la matière ne dépend plus de son environnement initial ("effet de matrice"), mais de la surface du collecteur. Le choix du collecteur permet un gain de sensibilité et la quantification des concentrations de l'échantillon initial. L'efficacité de la technique dépend du choix du collecteur et d'un facteur de collection γ caractérisant la phase de pulvérisation-dépôt. Dans ce travail, nous avons étudié la pulvérisation et l'émission de la matière sous bombardement ionique pour optimiser ce facteur γ . Nous avons mis au point un dispositif expérimental ainsi qu'un protocole d'analyse par SIMS qui nous a permis d'étudier la distribution angulaire sous un bombardement d'ions Cs^+ avec une incidence oblique pour différents paramètres d'impact. L'étude menée sur quatre cibles (Si, Ge, InP et GaAs) a montré que la distribution angulaire est de forme $\cos^n(\theta - \theta_{\text{Max}})$ pour une énergie et un angle d'impact de respectivement 2 à 10 keV et 30° à 60° . L'exposant n est ~ 2 tandis que la direction d'émission préférentielle θ_{Max} varie de la normale à la surface (0°) jusqu'à un angle d'émission de 35° dans la direction spéculaire au faisceau en fonction de l'énergie d'impact et de l'angle d'incidence. Ces résultats appliqués à Storing Matter ont permis de déterminer la configuration optimum pour une collection maîtrisée en fonction du bombardement.

Mots-clés : pulvérisation, bombardement ionique, incidence oblique, distribution angulaire, Cs^+ , SIMS.

Abstract

Title : Study of sputtering and emission of matter under Cs^+ bombardment

The Storing Matter technique aims at optimising the sensitivity and quantitiveness of SIMS analysis. It consists in decoupling the sputtering of the specimen from the subsequent analysis step. The specimen is sputtered by means of an ion beam. The emitted particles are deposited at a sub-monolayer level on an optimised collector. The deposit is subsequently analysed in a SIMS instrument. The ionisation probability in SIMS does not depend anymore on the initial sample composition ("Matrix effect"), but on the collector surface chemistry. The collector is chosen in order to increase the sensitivity and to quantify the specimen. The efficiency of this new technique depends on the collector choice and on the collection factor γ characterising the sputter-deposition step. In this work, the sputtering and emission processes under ionic bombardment have been studied in order to optimise this factor γ . We developed an experimental set-up and an analysis protocol based on SIMS that allows us to study the angular distribution under Cs^+ bombardment with an oblique incidence for different impact parameters. Four targets (Si, Ge, InP and GaAs) were studied. The results show that the angular distribution is shaped as a cosine function $\cos^n(\theta - \theta_{\text{Max}})$ for impact energies between 2 and 10 keV and for incidence angles from 30° to 60° . Under these conditions, the exponent n is ~ 2 and the preferential direction of emission θ_{Max} varies from the normal to the surface to 35° in the specular direction in function of the impact energy and the incidence angle. The results allowed to find the best settings for the Storing Matter technique to control the sputtered matter collection in function of the bombardment parameters.

Keywords : sputtering, ion bombardment, oblique incidence, angular distribution, Cs^+ , SIMS.

