



HAL
open science

Dosage de l'hydrogène dans les couches minces par la réaction nucléaire $^1\text{H} (^1\text{N}, \alpha \gamma) ^{12}\text{C}$

Christophe Pijolat

► **To cite this version:**

Christophe Pijolat. Dosage de l'hydrogène dans les couches minces par la réaction nucléaire $^1\text{H} (^1\text{N}, \alpha \gamma) ^{12}\text{C}$. Génie des procédés. Université Claude Bernard (Lyon 1), 1979. Français. NNT : . tel-01074867

HAL Id: tel-01074867

<https://hal.science/tel-01074867v1>

Submitted on 15 Oct 2014

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.

thèse

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON - I

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR-INGENIEUR

en Applications des méthodes nucléaires en
physique, chimie, biologie et médecine

par

Christophe PIJOLAT

* * * * *

Dosage de l'hydrogène dans les couches minces
par la réaction nucléaire ${}^1\text{H} ({}^{15}\text{N}, \alpha \gamma) {}^{12}\text{C}$

Soutenue le 20 septembre 1979

devant la Commission d'Examen

JURY :

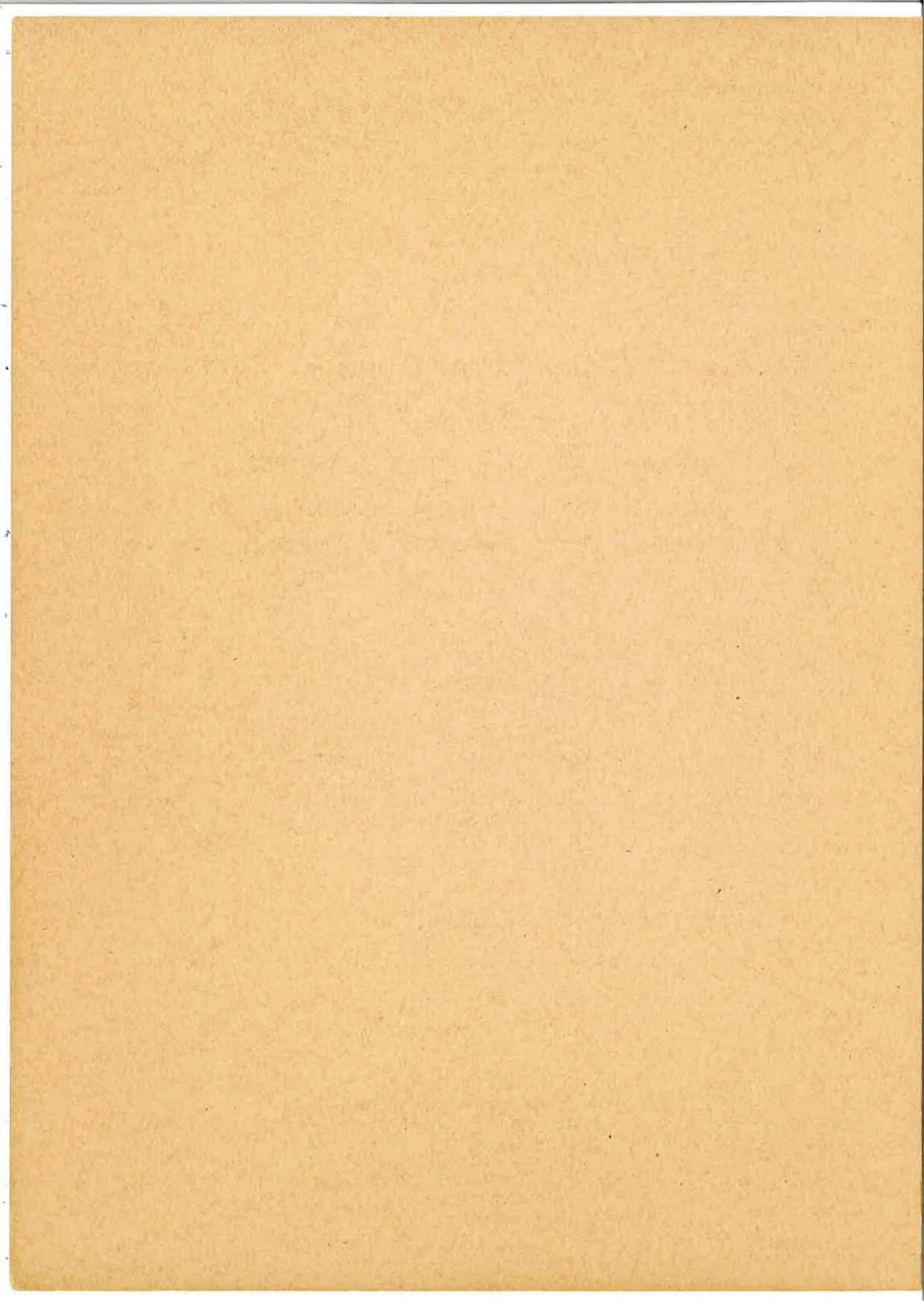
MM J. Tousset Président

E. Ligeon

M. Colombié

J.P. Thomas

Examineurs



thèse

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON-I

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR-INGENIEUR

en Applications des méthodes nucléaires en
physique, chimie, biologie et médecine

par

Christophe PIJOLAT

* * * * *

Dosage de l'hydrogène dans les couches minces
par la réaction nucléaire ${}^1\text{H} ({}^{15}\text{N}, \alpha \gamma) {}^{12}\text{C}$

Soutenu le 20 septembre 1979

devant la Commission d'Examen

JURY :

MM J. Toussret Président

E. Ligeon

M. Colomblé

J.P. Thomas

Examineurs

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON-I

Président honoraire : M. le Professeur J. BOIDIN

Président : M. le Professeur D. GERMAIN
1er Vice-Président : M. le Professeur E. ELBAZ
2ème Vice-Président : M. E. OUDIN, Maître-Assistant
3ème Vice-Président : Mlle ECHALLON, Etudiante
Secrétaire Général : M. J. RAMBAUD, Administrateur Civil

UNITES d'ENSEIGNEMENT et de RECHERCHE

U. E. R. de Médecine Grange-Blanche	M. B. SALLE, Maître de Conférences Agrégé
U. E. R. de Médecine Alexis-Carrel	M. le Professeur R. MORNEX
U. E. R. de Médecine Lyon-Nord	M. J. P. NEIDHART, Maître de Conférences Ag.
U. E. R. de Médecine Sud-Ouest	M. le Professeur J. NORMAND
U. E. R. de Sciences Pharmaceutiques	M. le Professeur C. A. BIZOLLON
U. E. R. de Techniques de Réadaptation	M. A. MORGON, Maître de Conférences Agrégé
U. E. R. de Biologie Humaine	M. J. P. REVILLARD, Maître de Conférences Ag.
U. E. R. d'Education Physique et Sportive	M. A. MILLON, Professeur d'E. P. S.
U. E. R. de Sciences Odontologiques	M. le Dr. R. VINCENT
U. E. R. de Mathématiques	M. le Professeur Ph. PICARD
U. E. R. de Physique	M. le Professeur J. DELMAU
U. E. R. de Chimie-Biochimie	M. le Professeur J. HUET
U. E. R. des Sciences de la Nature	M. le Professeur R. GINET
U. E. R. de Sciences Physiologiques	Mlle le Professeur J. F. WORBE
U. E. R. de Physique Nucléaire	M. le Professeur M. GUSAKOW
I. U. T - I	M. le Professeur A. VILLE
I. U. T - II	M. J. GALLET, Directeur E. N. S. A. M.
Observatoire de Lyon	M. G. MONNET, Astronome Adjoint
U. E. R. de Mécanique	Mlle le Professeur G. COMTE-BELLOT

TABLE DES MATIERES

	pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
 <u>PREMIERE PARTIE :</u>	
<u>I - LE DOSAGE DE L'HYDROGENE ET LA PLACE DES METHODES NUCLEAIRES D'ANALYSE</u>	3
I - 1. Méthodes autres que par faisceaux d'ions	4
I - 2. Méthodes par faisceaux d'ions autres que réactions nucléaires résonnantes	4
I - 3. Méthodes utilisant les réactions résonnantes	5
I - 3. 1. Réaction ${}^1\text{H} ({}^7\text{Li}, \gamma)\alpha\alpha$	
I - 3. 2. Réaction ${}^1\text{H} ({}^{11}\text{B}, \alpha)\alpha\alpha$	
I - 3. 3. Réaction ${}^1\text{H} ({}^{19}\text{F}, \alpha\gamma) {}^{16}\text{O}$	
I - 3. 4. Réaction ${}^1\text{H} ({}^{15}\text{N}, \alpha\gamma) {}^{12}\text{C}$	
 <u>II - LE DOSAGE DE L'HYDROGENE PAR L'EMPLOI DE LA REACTION ${}^1\text{H} ({}^{15}\text{N}, \alpha\gamma) {}^{12}\text{C}$</u>	13
II - 1. Possibilités offertes par les réactions ${}^1\text{H} + {}^{15}\text{N}$	13
II - 1.1. Emission de particules chargées	
II - 1.2. Emission gamma	
II - 2. Mise en oeuvre expérimentale	20
II - 2.1. La source et la voie de faisceau	
II - 2.2. La chambre de détection	
II - 2.3. La détection	
II - 3. Les caractéristiques du dosage	31
II - 3.1. La sélectivité	
II - 3.2. Aspect quantitatif	
II - 3.3. Sensibilité et limite de détection	
II - 3.4. Résolution en profondeur - Stragglng	
 <u>DEUXIEME PARTIE</u>	
 <u>I - ANALYSE DE SURFACE ET INTERPRETATION DE L'EVOLUTION DE L'HYDROGENE SOUS BOMBARDEMENT D'IONS ${}^{15}\text{N}$</u>	45
I - 1. Résultats expérimentaux	46
I - 1.1. Influence de la qualité du vide	
I - 1.2. Rôle du faisceau d'analyse	
I - 2. Interprétation	49

II - <u>OBTENTION DE PROFILS DE CONCENTRATION DANS LES MATERIAUX</u>	
<u>ASPECTS PARTICULIERS</u>	63
II - 1. Domaines d'applications types et problèmes associés	63
II - 2. Cas particulier de l'hydrogène mobile pendant l'analyse	66
<u>CONCLUSION</u>	73
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	75

INTRODUCTION

Parmi les éléments dont le rôle, même à l'état de traces, est considérable dans la science des matériaux, l'hydrogène occupe une place prépondérante. Son impact est particulièrement important dans le domaine de l'énergie comme le soulignent de nombreux rapports prospectifs⁽¹⁾⁽²⁾. En ce qui concerne les métaux, les implications technologiques sont nombreuses, en particulier l'influence, sur les propriétés mécaniques, de l'hydrogène présent (fissures, ruptures, cloquages etc. . .) ou introduit (défauts d'implantation comme cloquages des parois de réacteurs). On peut citer aussi les modifications importantes de certaines propriétés physiques comme le magnétisme ou la supraconductivité. L'influence de cet élément sur la surface même des métaux est tout aussi primordiale dans des domaines aussi variés que la catalyse et les "bouteilles" à neutrons⁽³⁾⁽⁴⁾. Enfin, vecteur énergétique par excellence, l'importance du stockage de l'hydrogène dans les hydrures n'est plus à démontrer. Un intérêt comparable est en train de se développer en ce qui concerne les semiconducteurs. Initié avec la mise en évidence des propriétés photovoltaïques du silicium amorphe hydrogéné⁽⁵⁾, cet intérêt s'accroît de façon plus générale pour le rôle passivant de l'hydrogène à l'égard des défauts électriques⁽⁶⁾.

De telles implications technologiques vont évidemment de pair avec une recherche fondamentale accrue, rendue possible par tout un ensemble de moyens de caractérisations où le bombardement ionique tient, comme on le verra, une place importante⁽⁷⁾. Il faut signaler ici que ce même bombardement ionique est en lui-même un moyen original d'incorporation d'hydrogène.

Dans un tel contexte le but de ce travail a été de développer un outil analytique performant pour la caractérisation de l'hydrogène dans les matériaux. Nous montrons à cet égard l'apport des réactions nucléaires induites par ions lourds et l'intérêt tout particulier de la réaction ${}^1\text{H} ({}^{15}\text{N}, \alpha \gamma) {}^{12}\text{C}$. La mise au point expérimentale du dosage et de l'obtention de profils de concentration à partir de cette réaction est décrite et les problèmes spécifiques à ce type d'analyse passés en revue. Ces derniers sont essentiellement liés à la nature particulière et de l'élément et du faisceau d'analyse : les conclusions sont différentes suivant qu'on s'intéresse à la surface ou à l'intérieur du matériau. Tous ces aspects sont discutés à travers l'étude de différents matériaux dont le plus étudié a été le silicium, particulièrement sous sa forme amorphe hydrogénée.

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I

LE DOSAGE DE L'HYDROGENE ET LA PLACE DESMETHODES NUCLEAIRES D'ANALYSE

La classification des méthodes de dosage de l'hydrogène dans les matériaux, même si elle peut paraître arbitraire, nous semble pouvoir être faite à partir d'un certain nombre de caractéristiques. On peut envisager en premier lieu la zone analysée. A cet égard l'extraction de tout l'hydrogène du matériau par effusion thermique⁽⁸⁾ est la méthode globale par excellence. L'échantillon peut avoir une épaisseur importante (plusieurs mm), mais on peut tout au plus espérer différencier la surface du cœur du matériau sans aucune possibilité de profil. On réservera cependant la dénomination surface aux méthodes ne permettant pas d'accéder aux teneurs profondes. Ici intervient la notion d'analyse destructive. De par leur principe seules les méthodes thermiques ou basées sur la pulvérisation ionique (SIMS⁽⁹⁾ ou ionoluminescence⁽¹⁰⁾) sont intrinsèquement destructives. On doit cependant remarquer que pour ces dernières méthodes qui ne prennent pas en compte la totalité de l'échantillon, les propriétés particulières de l'hydrogène (liaison-stabilité) doivent être considérées avec prudence pour l'interprétation des résultats. Bien sûr l'obtention de profils revêtira un caractère d'autant plus intéressant que l'analyse sera non destructive tout en maintenant une sensibilité et une résolution en profondeur performantes mais en rapport avec la profondeur analysable. La quantitativité reste naturellement une caractéristique analytique maîtresse. On observe en corollaire qu'elle est souvent liée à l'absence d'informations sur l'état chimique, informations sur lesquelles sont basées, au contraire, des méthodes peu quantitatives comme la résonance magnétique nucléaire⁽¹¹⁾ ou l'absorption infra-rouge⁽¹²⁾. Enfin il faut signaler le risque d'interférences surtout préjudiciable aux méthodes nucléaires. Il va de soi qu'en l'absence de telles interférences, l'analyse simultanée de plusieurs éléments est d'un très grand intérêt.

A travers ces caractéristiques essentielles, notre classification se fera donc à trois niveaux : les méthodes autres que par faisceaux d'ions, les méthodes par faisceaux d'ions autres que par réactions nucléaires résonnantes et enfin les réactions nucléaires résonnantes (N. R. N) dans le cadre desquelles se situe notre contribution. Les tableaux 2, 3 et 4 les présentent sous une forme condensée.

I. 1. METHODES AUTRES QUE PAR FAISCEAUX D'IONS

Pour toutes les raisons déjà invoquées, ces méthodes ont souvent des limitations importantes mais certaines caractéristiques uniques les font apparaître très complémentaires de celles qui sont discutées par la suite.

Les méthodes par "désorption" sont très développées. Deux types prédominent : la méthode d'extraction sous vide, dite V. E. M. (Vacuum Extraction Method) et la méthode de fusion sous azote porteur, dite N. C. F. M. (Nitrogen Carried Fusion Method). La méthode V. E. M.⁽¹³⁾ consiste à extraire l'hydrogène sous vide, en phase solide, et à l'analyser par spectrométrie de masse ou par chromatographie⁽¹⁴⁾. C'est une méthode très sensible (0,01 ppm) qui a permis la calibration des étalons certifiés par le N. B. S.⁽¹⁵⁾. Elle présente l'inconvénient d'une mise en oeuvre assez lourde et d'une analyse limitée à une forme chimique réductible à H₂. La méthode N. C. F. M. est une extraction par fusion carburante sous gaz porteur et analyse de l'hydrogène par catharomètre⁽¹⁶⁾. Moins sensible que la précédente, son avantage réside dans la rapidité d'analyse qui en fait une méthode de routine dans l'industrie⁽¹⁷⁾. La couche de contamination de surface reste un problème majeur dans ces méthodes, encore que partiellement résolu dans le cas du V. E. M.⁽¹⁸⁾ par l'étude des vitesses de dégazage des différentes zones de l'échantillon. Signalons enfin qu'une méthode permet d'obtenir des profils : elle consiste à vaporiser la partie à analyser par un laser pulsé⁽¹⁹⁾. C'est une méthode en développement qui semble offrir une résolution spatiale très intéressante ($\approx 20 \mu\text{m}$) de par l'impact du faisceau laser.

La R. M. N. apporte des résultats qualitatifs importants dans l'étude de l'hydrogène. On trouve de nombreux travaux sur la mesure du coefficient de diffusion de l'hydrogène; par exemple dans le palladium avec l'utilisation de différentes techniques : "pulsed field gradient spin-echo method"⁽¹¹⁾ ou "proton spin-lattice relaxation"⁽²⁰⁾. La R. M. N. sert aussi à l'étude de l'adsorption. Elle permet en particulier de localiser très précisément les atomes d'hydrogène en surface⁽²¹⁾.

La résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) et la spectroscopie I. R. ont surtout été appliquées à des matériaux à caractère semi-conducteur. Leur utilisation est importante dans l'étude des propriétés électroniques des amorphes hydrogénés comme le germanium⁽²²⁾ et bien sûr le silicium comme on le verra par la suite. L'absorption I. R. est à cet égard d'une grande importance car elle distingue les types de liaisons (au moins Si-H et Si-H_n)⁽²³⁾⁽²⁴⁾. Elle peut ainsi être calibrée définitivement par d'autres méthodes⁽²⁵⁾ tout en fournissant cette information essentielle à la compréhension du mode d'incorporation de l'hydrogène. Adsorption et diffusion d'hydrogène peuvent aussi bénéficier des techniques neutroniques comme la radiographie⁽²⁶⁾, la diffusion inélastique⁽²⁷⁾ ou quasi-élastique⁽²⁸⁾ de neutrons.

I. 2. METHODES PAR FAISCEAUX D'IONS AUTRES QUE REACTIONS NUCLEAIRES RESONNANTES

On aborde avec ces méthodes l'aspect particulièrement important des profils de répartition, destructifs ou non destructifs.

Deux techniques sont destructives : il s'agit de la spectrométrie des ions secondaires dite S. I. M. S. et de l'ionoluminescence. Le S. I. M. S. (Secondary Ion Mass Spectrometry) met en oeuvre la pulvérisation de la surface de l'échantillon par des ions de quelques dizaines de keV (Ar^+ , Cs^+ , O_2^+ , ...) et l'analyse des ions ainsi arrachés par un spectromètre de masse. Parmi les problèmes qui se posent, un des plus importants est celui lié à la détection même des ions H^+ ou H^- . Ce signal est souvent noyé dans le bruit de fond si on ne prend pas de précautions particulières. Initialement on a pu s'en passer en étudiant d'autres signaux type MH^+ (M étant un élément)⁽⁹⁾, mais la méthode est alors surtout qualitative. L'utilisation d'un filtre de masse quadrupolaire bien élaboré⁽²⁹⁾ a permis de détecter correctement les ions H^+ . On montre que l'emploi de Cs^+ au lieu de O_2^+ ⁽³⁰⁾ et la détection d'ions négatifs H^- entraînent une bonne sensibilité de 10 à 100 ppm. Cette sensibilité est toujours limitée par la qualité du vide (phénomènes de redéposition) et les problèmes inhérents à la technique de pulvérisation (définition du cratère-nature de l'échantillon pour la quantitativité) demeurent. Si l'on travaille en bon vide (10^{-10} Torr.) on peut espérer une très bonne sensibilité^{(31) (32)}. Du point de vue profil, la profondeur analysable peut être grande (plusieurs μm) et la résolution bonne (100 Å) en analysant une très petite zone centrale du cratère⁽³¹⁾.

L'ionoluminescence ne diffère du S. I. M. S. que par le mode d'analyse des ions émis : on s'intéresse ici à la raie optique à 6563 Å des atomes d'hydrogène excités. Les mêmes problèmes qu'en S. I. M. S. apparaissent ici, notamment du point de vue sensibilité. Une des premières analyses de l'hydrogène par cette technique consistait en une étude de différents silicates⁽³³⁾. La limite de détection était alors de 3000 ppm at. . Plus récemment on cite 1500 ppm at.⁽¹⁰⁾ pour des mesures en particulier sur du silicium amorphe et des étalons du N. B. S. . Mais la quantitativité des résultats soulève certains problèmes. Ce qui peut être intéressant dans cette technique, comme dans le S. I. M. S. d'ailleurs, c'est l'analyse simultanée d'autres éléments. Ainsi l'obtention du profil de plusieurs éléments peut beaucoup faciliter des études structurales ou qualitatives⁽³⁴⁾.

La rétrodiffusion de protons de 2 MeV peut être utilisée pour le dosage du deutérium^{(35) (36) (37)}, comme elle l'a été pour l'hélium 4^{(38) (39)}, mais elle est bien sûr impossible sur l'hydrogène léger ^1H . Par contre la détection de noyaux de recul est très possible à travers deux techniques⁽⁴⁰⁾ : l'analyse par diffusion aux angles avant avec détection en coïncidence, dite C. D. F. S. A. (Coincidence Detection of Forward Scattering Analysis) et l'analyse par détection du recul élastique, dit E. R. D. A. (Elastic Recoil Detection Analysis).

La méthode C. D. F. S. A. consiste à bombarder l'échantillon avec des protons et à compter en coïncidence les protons diffusés par les noyaux d'hydrogène de la cible et ces mêmes noyaux d'hydrogène diffusés hors de l'échantillon après le choc. Avec des protons de 17 MeV⁽⁴¹⁾ (énergie qui n'est pas une optimisation mais une limitation pratique), la sensibilité est meilleure que 1 ppm at. et les profils peuvent atteindre 200 μ de profondeur avec quelques microns de résolution. Cette méthode a été aussi réalisée avec des protons de 160 MeV⁽⁴²⁾, mais l'obtention de profils est alors délicate et la sensibilité de quelques ppm . at.

L'E. R. D. A. consiste en une détection des atomes d'impuretés légères reculant

après bombardement par des noyaux tels que O, Cl, Br à environ 30 MeV. Cette méthode assez récente ⁽⁴³⁾ présente de bonnes sensibilités (10^{-8} à 10^{-9} g/cm²) et résolutions en profondeur (300 Å) tout en étant assez générale : l'obtention en même temps des profils de différents éléments légers avec sensiblement la même résolution ⁽⁴⁴⁾. L'utilisation d'un absorbant limite la profondeur analysable à 1 à 2 μ. A l'heure actuelle les meilleures performances ont été obtenues avec des ions chlore de 30 MeV, mais les auteurs indiquent qu'une amélioration est encore possible. On notera enfin que cette méthode nécessite cependant un accélérateur type tandem.

L'hydrogène peut encore être dosé par de véritables réactions nucléaires sur l'isotope ^1_1H ou le deutérium ^2_1H indépendamment des réactions à résonance que nous verrons plus loin. On peut en distinguer deux types, dont l'observation des produits de réaction, c'est le cas de $^1_1\text{H} (t, n) ^3_2\text{He}$ avec détection des neutrons par spectrométrie de temps de vol; la sensibilité est faible (1000 ppm) et des profils sur 50 μ peuvent être établis avec une résolution médiocre de l'ordre du micron ⁽⁴⁵⁾. C'est aussi le cas de la réaction $^2_1\text{H} (^3_2\text{He}, p) \alpha$ facile à mettre en oeuvre grâce à la détection aisée des particules α de haute énergie ou des protons, mais la sensibilité est assez faible (1 % at.) ⁽⁴⁶⁾ ⁽⁴⁷⁾. Le second type de réactions regroupe la production de radioisotopes, c'est-à-dire l'analyse par activation utilisant un certain nombre de réactions inverses de (p, n) et (d, p) bien classiques ⁽⁴⁸⁾ (cf. tableau 1). Ces réactions conduisent à de bonnes sensibilités, mais ne sont pas adaptées à des tracés de profils; elles nécessitent par ailleurs l'usage d'un assez gros accélérateur.

Tableau 1 issu de ⁽⁴⁹⁾.

Réactions	Période du radio-élément	$E_{\beta^- \text{ max}}$ (MeV)	E_{γ} (keV)	Limite de détection estimée (ppm) (48)
$^1_1\text{H} (^7_3\text{Li}, n) ^7_4\text{Be}$	53 jours		480	0, 1
$^2_1\text{H} (^7_3\text{Li}, p) ^8_3\text{Li}$	0, 85 s	13, 0		0, 1
$^1_1\text{H} (^{10}_5\text{B}, \alpha) ^7_4\text{Be}$	53 jours		480	0, 5
$^2_1\text{H} (^{11}_5\text{B}, p) ^{12}_5\text{B}$	0, 02 s	13, 0	4400	0, 1
$^1_1\text{H} (^{16}_8\text{O}, \alpha) ^{13}_7\text{N}$	10 mn	1, 19	510 (β^+)	
$^2_1\text{H} (^{19}_9\text{F}, p) ^{20}_9\text{F}$	11 s	5, 4	1630	1, 2

Tableau 1 - Caractéristiques des réactions nucléaires appliquées à l'analyse de l'hydrogène par activation (issu de (49)).

1. 3. METHODES UTILISANT LES REACTIONS NUCLEAIRES RESONNANTES

La simplicité du concept de l'analyse par réaction nucléaire résonnante a été mise à profit pour l'obtention des profils de concentration d'un grand nombre d'éléments légers. Les réactions particulièrement intéressantes sont le plus généralement induites par des protons dont l'énergie excède rarement 2 MeV. (réactions (p, γ), (p, α) ou (p, α γ)). On conçoit ainsi que l'analyse de l'hydrogène puisse s'effectuer en utilisant la réaction inverse où le proton deviendrait l'atome cible et l'élément léger l'ion incident. En pratique la conservation de l'énergie dans le

centre de masse impose une restriction liée à la masse de l'ion incident, l'énergie de résonnance de la réaction inverse lui étant proportionnelle. Ainsi l'énergie de 429 keV de la résonnance de la réaction $^{15}\text{N} (p, \alpha \gamma) ^{12}\text{C}$ deviendra 6382 keV dans la réaction $^1\text{H} (^{15}\text{N}, \alpha \gamma) ^{12}\text{C}$. Cette simple remarque explique pourquoi des réactions potentiellement intéressantes n'ont pas encore été utilisées, sans parler des problèmes de production d'ions. A notre connaissance quatre réactions sont actuellement en application : $^1\text{H} (^7\text{Li}, \gamma) \alpha \alpha$; $^1\text{H} (^{11}\text{B}, \alpha) \alpha \alpha$; $^1\text{H} (^{19}\text{F}, \alpha \gamma) ^{16}\text{O}$ et $^1\text{H} (^{15}\text{N}, \alpha \gamma) ^{12}\text{C}$.

I. 3. 1. Réaction $^1\text{H} (^7\text{Li}, \gamma) \alpha \alpha$

C'est historiquement la première à avoir été utilisée ⁽⁵⁰⁾. De ces caractéristiques fondamentales rapportées dans le tableau 4, on retiendra que ses avantages essentiels tiennent à la bonne sensibilité rapportée (≈ 10 ppm) en dépit d'une section efficace plutôt faible (≈ 6 mb). L'énergie élevée du rayonnement γ détecté (14, 7 et 17, 6 MeV) et la complexité du système de détection (scintillateur plastique en anti-coïncidence pour le rayonnement parasite - détecteur NaI de grandes dimensions) peuvent expliquer cette performance. Bien entendu les doses nécessaires à l'obtention de ces résultats sont toujours élevées (typiquement $3000 \mu\text{C}$) ⁽⁵¹⁾. La profondeur analysable, essentiellement liée au domaine énergétique entre deux résonnances successives, est aussi élevée ($\approx 7 \mu\text{m}$ dans le silicium si l'on peut atteindre l'énergie de 6 MeV.). Par contre la résolution en profondeur est médiocre ($\approx 1700 \text{ \AA}$ dans Si) la largeur de la résonnance étant des plus importantes (70 keV). Cette méthode a surtout été appliquée à des problèmes de métallurgie comme l'influence de l'hydrogène sur la corrosion des alliages d'aluminium de forte résistance à la traction ⁽⁵²⁾. De nombreux alliages ou aciers spéciaux ont aussi été étudiés, toujours dans l'optique de l'interprétation de mécanismes de fatigue et de rupture ⁽⁵⁰⁾.

I. 3. 2. Réaction $^1\text{H} (^{11}\text{B}, \alpha) \alpha \alpha$

Cette méthode est la seule à utiliser la détection de particules ⁽⁵³⁾. Ceci lui confère une grande souplesse d'emploi, le détecteur étant placé dans l'enceinte à vide avec une efficacité maximale. Cette réaction est aussi la seule à pouvoir être directement utilisable sur un accélérateur électrostatique standard (2, 5 MV) sans recourir à des ions multichargés, la résonnance se situant à environ 1, 8 MeV. La résolution en profondeur est moyenne ($\approx 400 \text{ \AA}$ dans le silicium) mais la principale limitation réside dans la forme de la fonction d'excitation hors-résonnance : un fond continûment croissant oblige à des techniques de déconvolution pour extraire le profil et n'autorise pas des profondeurs analysables très importantes (théoriquement $\approx 0, 6 \mu\text{m}$ dans le silicium). Enfin ce fond hors-résonnance rend la contamination de surface très gênante.

De par son système de détection, la méthode est très aisément couplable à des études de localisation par canalisation et c'est à ce titre qu'elle a été très utilisée dans l'étude des solutions solides d'hydrogène dans les métaux C. F. C. par implantation ⁽⁵⁴⁾. Par ailleurs les semi-conducteurs amorphes hydrogénés comme Si-H ⁽⁵⁵⁾, mais aussi SiC-H ⁽⁵⁶⁾, ont été caractérisés par cette réaction.

I. 3. 3. Réaction $^1\text{H} (^{19}\text{F}, \alpha \gamma) ^{16}\text{O}$

La réaction $^{19}\text{F} (p, \alpha \gamma) ^{16}\text{O}$ possède un grand nombre de résonnances dont la plus

importante se situe à 872 keV. Pour bénéficier de ce rendement élevé (le plus élevé des réactions en présence avec $G = 0,5$ b) il faut pouvoir accélérer des ions ^{19}F de 16,44 MeV accessibles uniquement sur des accélérateurs importants (tandems). En plus de cette restriction d'ordre pratique une autre résonance apparaît à 17,56 MeV ce qui limite la profondeur analysable à environ 4000 Å dans le silicium. Hormis le rendement élevé cette réaction semble en définitive moins intéressante, encore que la résolution en profondeur soit correcte (≈ 250 Å). Pour la même réaction un meilleur compromis semble être le choix d'une résonance isolée à une énergie beaucoup plus accessible, à 6418 keV⁽⁵⁷⁾. La section efficace est alors moins importante (≈ 60 mb) mais la résolution en profondeur est plus intéressante (≈ 170 Å) et surtout la profondeur analysable théorique élevée ($\approx 5,5$ µm jusqu'à l'énergie de 16,44 MeV). Ici les raies gamma détectées restent d'énergie élevée (6,1; 6,9 et 7,1 MeV) ce qui apparaît favorable à une bonne sensibilité (rapport signal/bruit). Cependant comme pour le cas de ^{15}N discuté plus loin, des réactions parasites sont toujours possibles, et particulièrement les raies γ de basse énergie dues à l'excitation coulombienne.

Cette méthode a été appliquée à des problèmes divers⁽⁵⁸⁾ avec historiquement l'analyse de l'hydrogène dans les pierres lunaires⁽⁵⁹⁾. On retiendra surtout qu'elle a déjà mis en évidence de façon nette de nombreux cas de mobilité d'hydrogène durant l'analyse. L'argument de CLARK et al⁽⁵⁸⁾ concernant à ce sujet l'avantage de disposer d'une énergie plus élevée est contestable, comme on le verra par la suite, dans la mesure où le pouvoir d'arrêt électronique est le paramètre prépondérant et où les limites de détection respectives apparaissent du même ordre (à cause du fond hors-résonance).

I. 3. 4. Réaction $^1\text{H} (^{15}\text{N}, \alpha \gamma) ^{12}\text{C}$

Cette méthode d'analyse est la plus récente des méthodes citées puisque apparue en 1976⁽⁶⁰⁾. Elle offre comme nous le verrons par la suite pratiquement les meilleurs caractéristiques analytiques : résolution en profondeur performante (< 50 Å dans Si), profondeur analysable intéressante (de 1 à 4,5 µm suivant l'énergie disponible : 8 ou 13,3 MeV) et fond hors-résonance très faible (trois ordres de grandeur rapportés). Les raies γ détectées ont une énergie plus faible que pour les autres réactions (4,43 MeV), mais comme on le verra, ceci ne constitue pas une limitation sérieuse.

Les applications à ce jour sont nombreuses et ne peuvent être toutes rapportées ici. On citera essentiellement - l'hydratation des verres préconisée comme méthode de datation⁽⁶¹⁾, - la contamination de surface de matériaux utilisés comme "bouteilles" à neutrons⁽³⁾, - les relations entre l'hydrogène incorporé et la supraconductivité de certains alliages⁽³⁾. Plus près des applications développées au cours de ce travail, on retiendra essentiellement le dosage de l'hydrogène dans le silicium amorphe⁽²⁵⁾⁽⁶²⁾ et dans le nitrure de silicium⁽⁶³⁾. Cette méthode a constitué dans le domaine de ces composants électroniques la première détermination quantitative précise de l'hydrogène incorporé.

Tableau 2 : méthodes autres que par faisceaux d'ions :

Type	Principe	Zone analysée	Destructive	Quantitative	Profil (résolution)	Éléments analysés	Etat chimique	Renseignements complémentaires
EFFUSION	fusion de l'échantillon extraction et analyse de H							(1) : C _H en ml/100 g ≈ ppm (2) : car spectro de masse
→ V.E.M.	extraction en phase solide sous vide et analyse par spectro de masse	globale	oui	oui ⁽¹⁾	non	nombreux éléments (2)	non	limite de détection : 0,01 ml/100 g méthode longue (1 jour) mais la plus précise des trois
→ N.C.F.M	extraction par fusion sous gaz porteur (N ₂) et analyse par cellule catharomètre	globale	oui	oui ⁽¹⁾	non	nombreux éléments (2)	non	limite de détec. : 0,02 ml/100 g rapide → routine
→ Q.V.G.T.	mesure de pression partielle d'hydrogène à la solidification	globale	oui	oui ⁽¹⁾	non	nombreux éléments (2)	non	limite de détec. : 0,03 ml/100 g Rapide → utilisation qualitative pour comparaison
→ LASER	vaporisation par impulsion laser et analyse par scintillateur à feuille mince	globale	oui	oui 1 à 2 ppm	oui R = 1 μm	H	non	résolution spatiale : 20 μm désavantages : 2 pics H (influence de la position des hydrogènes dans le cratère)
R. M. N.	Plusieurs techniques possibles en particulier - pulsed field gradient spin-echo - spin-lattice relaxation	localisation en surface ou globale	non	non	non	H	<u>oui</u>	- que pour de grandes con- centrations (qq. at %) - étude des mécanismes et localisation
NEUTRON	Plusieurs techniques - diffusion inélastique - diffusion quasiélastique		non	non	possible mais très médiocre	éléments légers	oui	mesure en temps de vol
	- radiographie par neutrons		non	non	non	éléments légers		étude de diffusion latérale
I. R.	spectre infra-rouge d'absorption ou de réflexion	quelques μm	non	oui mais difficile ^(X)	non	H possibilité pour autres éléments	<u>oui</u>	(X) ⇒ nombre de liaisons par cm ³

Tableau 2 - Caractéristiques des méthodes de dosage de l'hydrogène n'utilisant pas le bombardement ionique

Tableau 3 : Méthodes par faisceaux d'ions : (1) Autres que réactions nucléaires

Type	Principe	Zone analysée	Destructive	Quantitative	Profil (résolution)	Éléments analysés	Etat chimique	Renseignements complémentaires	
SIMS	Pulvérisation par des ions de quelques keV (Ar^+ , Cs^+ ...) et analyse des H^+ ou H^- émis	quelques μm	oui	oui (quelques ppm)	oui $R = 100 \text{ \AA}$	tous les éléments	difficile mais possible	Problèmes quantitatifs : redépôts dus au vide et problème du cratère Possibilité de micro-faisceaux	
Ionoluminescence	Pulvérisation comme en SIMS et analyse des raies optiques émises	quelques μm	oui	oui (0,1 at.%)	oui	tous les éléments	non		
B. R. P. M. (Bragg's rule profiling méthode)	Rétrodiffusion de protons de 150 keV et mesure de la différence de pouvoir d'arrêt due aux impuretés légères	quelques 1000 \AA	non	oui mais très médiocre (50 at.%)	oui $R = 100 \text{ \AA}$	pas d'identification des impuretés	non	Peu sensible et peu précise (20%) Interférences entre les éléments légers	
C.D.F. S. A. (coïncidence proton-proton)	Comptage en coïncidence des protons incidents diffusés et des protons de recul	avec protons de 17 MeV	200 μm	non	oui (1 at.%)	oui $R = 3 \text{ à } 5 \mu m$	tous les (1) éléments légers	non	(1) selon la géométrie de détection. - méthode très sensible - utilisation d'un tandem.
		avec protons de 160 MeV	500 μm	non	oui (2) (quelques at.%)	oui (2)	H	non	- Interférences possibles dues aux réactions (p, 2p) (2) limitation liées aux détecteurs
E. R. D. A. (détection par recul élastique)	Détection des atomes impuretés légères reculant sous bombardement d'ions lourds O, Cl, Br de 30 MeV environ	1 à 2 μm	non	oui (0,1 à 0,01 at.%)	oui $R = \text{quelques } 100 \text{ \AA}$	tous les éléments légers	non	Très bonne sensibilité pouvant atteindre 10^{14} at/cm^2 avec un analyseur magnétique ($R < 100 \text{ \AA}$ alors)	
N. E. B. S. A. (rétrodiffusion pour D)	Rétrodiffusion de protons 2 MeV et détection à 160° (sections efficaces sur légers \gg sections efficaces Rutherford)	quelques μm	non	oui (quelques at.%)	oui $R = 0,1 \mu m$ à $0,04 \mu m$	tous les éléments légers (D à F) pas H	non	cibles autoportantes	

Tableau 3 - Caractéristiques des méthodes de dosage de l'hydrogène par faisceau d'ions (autres que réactions nucléaires)

Tableau 4 : Méthodes par faisceaux d'ions : (2) Réactions Nucléaires

Type	Principe	zone analysée	Destructive	Quantitative	Profil (résolution)	Eléments analysés	Etat chimique	Renseignements complémentaires
H. I. A. A. (activation par ions lourds)	réactions inverses de (p, n) ou (p, d) avec éléments du Li à F. de 30 à 60 MeV et comptage de l'élément irradié	globale	non	oui (0, 1 ppm si pas d'interférences)	<u>non</u>	H, D, He mais bonne sélectivité	<u>non</u>	- grosse machine (cyclotron) - possibilité d'interférences sinon très bonne rentabilité
$^1\text{H}(t, n)^3\text{He}$	Réaction non résonnante avec t (^3H) de 4 à 5 MeV Profilage par méthode de temps de vol neutron	50 μm	non	oui médiocre (1000 ppm)	oui $R \approx 1 \mu\text{m}$	H	non	- grande profondeur analysable - faible sensibilité qui peut être améliorée dans les matrices de Z élevé
D ($^7\text{He}, p$) α (pour D)	Réaction non résonnante et détection surtout des α $\sigma = 0,7 \text{ mb}$ à $E_{\text{He}} = 0,7 \text{ MeV}$ (maximum)	quelques μm	non	oui (10 ppm)	oui R de $1 \mu\text{m}$ à 100 \AA	D	non	Résolution en profondeur très variable selon la géométrie de détection
$^7\text{Li}(\gamma, n)^6\text{Li}$	Réaction résonnante à 3,07 MeV γ détectés de 14,7 à 17,6 MeV $\Gamma = 80 \text{ keV}$ $\sigma_R \approx 6 \text{ mb}$	6 μm	non	oui (10 ppm)	oui $R \approx$ de 0,1 à 0,3 μm	H	non	bonne sensibilité due à la nature des γ détectés, aux conditions expérimentales ($i = 450 \text{ nA}$) et à la grande largeur de la résonance
$^1\text{H}(^{19}\text{F}, \alpha \gamma)^{16}\text{O}$	Réaction résonnante à 16,4 MeV ⁽¹⁾ γ détectés de 6,1 à 6,9 MeV $\Gamma \approx 89 \text{ keV}$ $\sigma_R = 500 \text{ mb}$	0,5 μm (2)	non	oui (1000 ppm)	oui $R \approx 200 \text{ \AA}$	H	non	(1) autre résonance à 6,42 MeV $\Gamma = 45 \text{ keV}$, $\sigma_R = 60 \text{ mb} \rightarrow R \leq 100 \text{ \AA}$ et $X = \text{qq.}$ (2) limite due à la résonance à 17,5 MeV
$^1\text{H}(^{11}\text{B}, \alpha \alpha)$	Réaction résonnante à 1,8 MeV détection des particules α $\Gamma \approx 66 \text{ keV}$ $\sigma_R = 100 \text{ mb}$	0,6 μm	non	oui (100 ppm)	oui $R \approx 400 \text{ \AA}$	H	non	avantage : détection α désavantage : section efficace non nulle en dehors de la résonance \rightarrow déconvolution
$^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha \gamma)^{12}\text{C}$	Réaction résonnante à 6,4 MeV γ détectés de 4,43 MeV $\Gamma = 6 \text{ keV}$ $\sigma_R \approx 300 \text{ mb}$	4,5 μm (3)	non	oui (100 ppm)	oui $R < 100 \text{ \AA}$	H	non	(3) si extention possible à la seconde résonance à 13,3 MeV

Tableau 4 - Caractéristiques des méthodes de dosage de l'hydrogène par réactions nucléaires

CHAPITRE II

LE DOSAGE DE L'HYDROGENE PAR L'EMPLOI DE LA REACTION ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N}, \alpha\gamma){}^{12}\text{C}$ II. 1. POSSIBILITES OFFERTES PAR LES REACTIONS ${}^1\text{H} + {}^{15}\text{N}$

Quatre réactions sont susceptibles d'être applicables au dosage de l'hydrogène :



Pour les trois premières réactions, les fonctions d'excitation peuvent être déduites de celles des réactions inverses obtenues par SCHARDT et al ⁽⁶⁵⁾, en particulier dans la gamme d'énergie [3 MeV, 12 MeV] potentiellement accessible auprès d'un accélérateur 4 MV. Elles sont représentées figure 1.

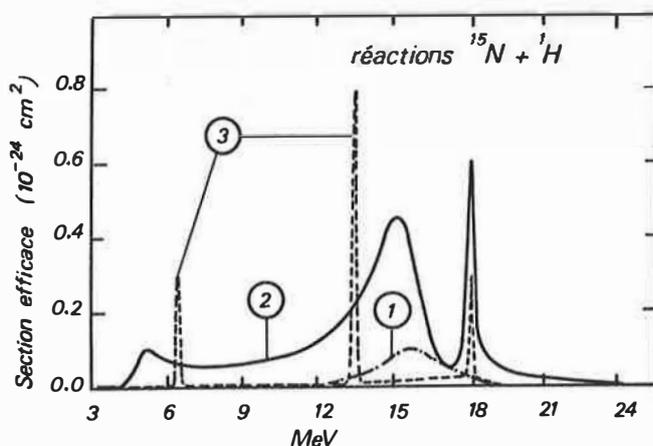


Figure 1 - Fonctions d'excitation des réactions ${}^{15}\text{N} + {}^1\text{H}$ déduites des résultats de SCHARDT et al ⁽⁶⁵⁾

- (1) — · — Réaction ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N}, \gamma){}^{16}\text{O}$ (x 100)
 (2) — — — Réaction ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N}, \alpha_0){}^{12}\text{C}$
 (3) - - - - Réaction ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N}, \alpha\gamma){}^{12}\text{C}$

La réaction (1) n'a un rendement suffisant qu'aux environs de 16 MeV et n'offre aucune résonance notable. Par contre l'émission de particules chargées aussi bien les alphas de la réaction (2) que les noyaux de recul d'hydrogène peuvent aussi conduire à des profils d'hydrogène à partir de la déformation de leur spectre. Cette dernière technique décrite par ailleurs ⁽⁶⁶⁾ bénéficie du fait que la fonction d'excitation est pratiquement constante dans la zone [7 MeV - 9 MeV] pour la réaction (2) et obéit à la relation de RUTHERFORD pour les noyaux de recul de la réaction (4). Pour la réaction (2) les sections efficaces sont relativement faibles (~ 60 mb) mais elles sont

très élevées pour les noyaux de recul (plusieurs barns).

II.1.1. Emission de particules chargées

Pour que la détection alpha soit compétitive avec la détection gamma il faut s'assurer que résolution en profondeur et rendement soient comparables. On bénéficie d'ores et déjà d'une efficacité de détection de 100 % (détecteur solide) mais l'angle solide de détection est aussi le paramètre le plus limitatif. La cinématique de détection est en effet très dépendante de l'angle de détection comme le montre la figure 2. Aux angles arrière l'énergie des alphas émis est faible et c'est seulement pour les angles inférieurs à environ 65° que l'énergie des particules émises varie dans le même sens que l'énergie des particules incidentes. En fait le choix de l'angle de détection doit faire intervenir plusieurs considérations: - la première est la nécessité d'interposer devant le détecteur un absorbant dont l'épaisseur doit permettre l'arrêt des ions ^{15}N diffusés, d'où une dégradation de l'énergie des particules émises et un élargissement de leur distribution énergétique (stragglings) - la seconde tient à l'ouverture angulaire du détecteur dont l'angle solide de détection conditionnera le taux de comptage. La somme en quadrature de la contribution du stragglings, de l'ouverture angulaire et de la résolution intrinsèque du détecteur (la dispersion énergétique du faisceau est toujours négligeable) permettent alors de déterminer la résolution en profondeur, connaissant les relations énergie-profondeur.

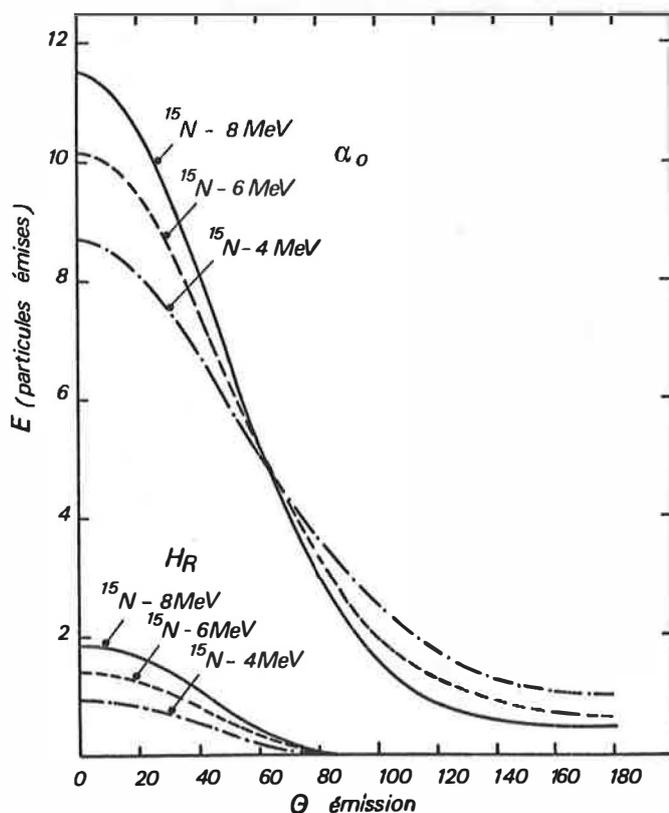
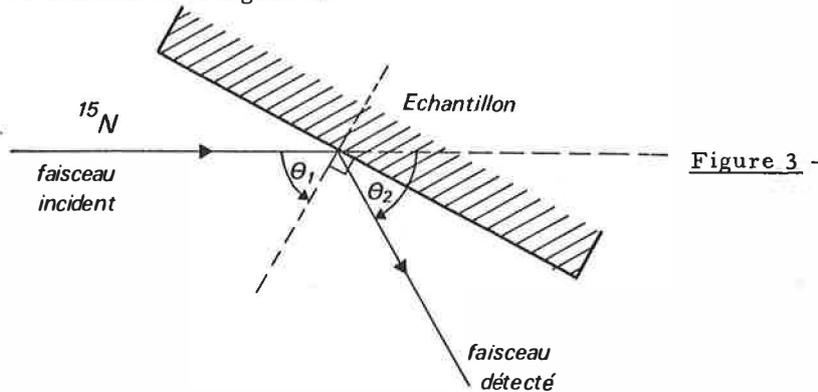


Figure 2 - Cinématique des particules α_0 et des noyaux de recul H_R induits par la réaction $^{15}\text{N} + ^1\text{H}$ en fonction de l'angle de détection et pour diverses énergies incidentes.

Le tableau 5 permet à partir de quelques valeurs typiques de géométrie d'irradiation et de détection d'estimer numériquement les performances analytiques associées à cette détection de particules chargées. La détection aux angles avant oblige bien entendu à une inclinaison de la cible par rapport à l'axe du faisceau, les angles d'incidence et de détection étant définis suivant

le schéma de la figure 3.



L'exemple du tableau 5 est relatif à une énergie incidente de 8 MeV, l'absorbant est une feuille d'aluminium dont l'épaisseur correspond au parcours d'ions ^{15}N diffusant sur une cible d'aluminium. Les parcours des ions ^{15}N , des particules alphas et des protons sont déduits des tables de NORTHCLIFFE et SCHILLING ⁽⁶⁷⁾. L'ouverture angulaire du détecteur est de $\pm 0,818^\circ$: cette valeur correspond à une surface utile de 90 mm^2 placée à 70 mm de la cible (largeur 2 mm), soit un angle solide de 0,02 st.

On constate ainsi qu'aux angles arrière pour l'émission α_0 la résolution en profondeur est la meilleure pour un angle de détection proche de 90° et aux angles avant elle apparaît la plus performante pour des angles d'incidence et de détection petits (épaisseur analysable supérieure). Mais pour ces dernières conditions (en particulier $\theta = 40^\circ$ et $\theta_1 = 75^\circ$) l'émission des protons de recul est tout aussi performante et avec des sections efficaces bien supérieures. La diffusion RUTHERFORD donne en effet :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = Z_1^2 Z_2^2 \frac{e^4 (M_1 + M_2)^2}{4 M_2^2 E_1^2 \cos^3 \theta_r}$$

soit une valeur environ 45 fois supérieure à celle de la section efficace d'émission α_0 . Il faut signaler qu'en toute rigueur, si la surface utile du détecteur est rectangulaire, les résolutions en profondeur sont de 5 à 10 % supérieures aux valeurs rapportées : les particules émises sous le même angle ayant leur parcours variant d'environ 5 %. On peut remédier à cette situation aux angles arrière, la partie utile du détecteur se situant sur la couronne délimitée par le tronc de cône d'émission (l'angle solide peut même être supérieur). Par contre aux angles avant, à cause de l'angle d'incidence θ_1 , une telle symétrie n'est plus possible et l'angle solide doit rester limité.

Au vu de ces résultats, seule la profondeur analysable apparaît satisfaisante pour l'émission alpha vis-à-vis de l'émission gamma. Par contre, la production de noyaux de recul apparaît intéressante, d'autant plus qu'on a accès simultanément au dosage des isotopes de l'hydrogène et de l'hélium et même d'éléments légers tels que lithium, béryllium, bore ..., bien que sur des épaisseurs limitées par leur recouvrement spectral respectif. En fait la restriction la plus importante à la détection de particules chargées aux angles avant porte sur son impossibilité de s'appliquer aux échantillons dont l'état de surface n'est pas de bonne qualité. La rugosité ou les défauts mécaniques peuvent alors rendre les spectres inexploitable.

Emission aux angles arrière

θ et θ_1 ($^\circ$)	E_{α_0} (MeV)	$\Delta E (\theta)$ (keV)	$E_{diff} N^{15}$ et (e) (MeV) ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	$\Delta E t$ (keV)	E'_{α_0} (MeV)	R (\AA)	e analysable (μm)
120 - 0	0,914	38	1,3 (0,426)	68	0,36	~ 1600	$\sim 1,5$
105 - 0	1,388	69	1,744 (0,513)	91	0,76	~ 1100	$\sim 1,1$

Emission aux angles avant

θ et θ_1 ($^\circ$)	E_{Hr} (MeV)	$\Delta E (\theta)$ (keV)	$E_{diff} N^{15}$ et (e) (MeV) ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	$\Delta E t$ (keV)	E'_{Hr} (MeV)	R (\AA)	e analysable (μm)
60 - 45	5,41	223	4,59 (0,970)	238	4,85	~ 3700	$\sim 6,5$
40 - 75	8,25	227	6,17 (1,223)	245	7,71	~ 1500	$\sim 4,2$
60 - 45	0,469	46	4,52 (0,970)	54	0,147	~ 1300	$\sim 0,32$
40 - 25	1,1	53	6,17 (1,223)	61	0,889	~ 1600	$\sim 1,8$

Tableau 5 - Performances analytiques associées à la détection de particules α_0 ou H_R .

E_{α_0} et E'_{α_0} - énergies des particules α_0 émises avant et après passage dans l'absorbeur d'Aluminium d'épaisseur e nécessaire pour stopper les ions N^{15} diffusés avec l'énergie $E_{diff} N^{15}$.

E_{Hr} et E'_{Hr} - idem pour les noyaux de recul d'hydrogène.

$\Delta E (\theta)$ - dispersion énergétique correspondant à l'ouverture angulaire $\pm 0,818^\circ$.

$\Delta E t$ - dispersion énergétique totale = $\Delta E (\theta)^2 + \Delta E_S^2 + \Delta E_R^2$, ΔE_S correspondant au straggling dans l'absorbeur, ΔE_R à la résolution intrinsèque du détecteur (prise égale à 20 keV)

R - résolution en profondeur (surface)

Remarque : dans la formule de la section efficace de Rutherford : $\frac{d\sigma}{d\Omega} = Z_1^2 Z_2^2 e^4 \frac{(M_1 + M_2)^2}{4 M_2^2 E_1^2 \cos^3 \theta_r}$, Z_1 et M_1 sont relatifs au noyau incident, M_2 , Z_2 , θ_r relatifs au noyau de recul.

E_1 énergie incidente en MeV pour $e^2 = 1,44 \cdot 10^{13} \text{ MeV} \cdot \text{cm}$ et $d\sigma/d\Omega$ en cm^2 .

II. 1. 2. Emission gamma

La fonction d'excitation de la réaction $^{15}\text{N}(\text{p}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ a été obtenue par les différents auteurs des références (65) (68) (69) et (70). Si aucun désaccord n'apparaît pour l'énergie de résonance (429 keV), pour la section efficace la valeur de 30 mb rapportée par ROLFS et al. (70) diffère nettement du domaine 200-320 mb des autres auteurs. Seul LANFORD (3) pour la réaction $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ fait état d'une valeur plus élevée de 450 mb. Nous nous sommes contentés au cours de cette étude d'étudier la distribution angulaire du rayonnement émis, afin de déterminer l'angle de détection correspondant au rendement optimal. La figure 4 montre la distribution obtenue pour un angle solide de 3, 6 st., distribution nettement pointée vers l'avant avec plus d'un facteur 2 entre le minimum et le maximum. Nous n'avons pas cherché ici à corriger la distribution angulaire des effets d'angle solide, mais avons rapporté les résultats théoriques de KRAUS et al. (71) pour la réaction $^{15}\text{N}(\text{p}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$. Leur distribution normalisée à 1 pour $\theta = 90^\circ$ est de la forme $W(\theta) = 1 + a(x)\cos^2\theta + b(x)\cos^4\theta$, x étant la proportion de formation de ^{16}O par une interaction à spins anti-parallèles entre le proton et le noyau ^{15}N , θ l'angle d'émission du γ . La distribution rapportée correspond à $x = 0,82$, $a(x) \approx 1,8$ et $b(x) \approx 2,7$. Nous retiendrons essentiellement que la géométrie de détection sera très sensible à cette distribution angulaire et que ceci interviendra dans le calcul de l'efficacité des détecteurs préconisés.

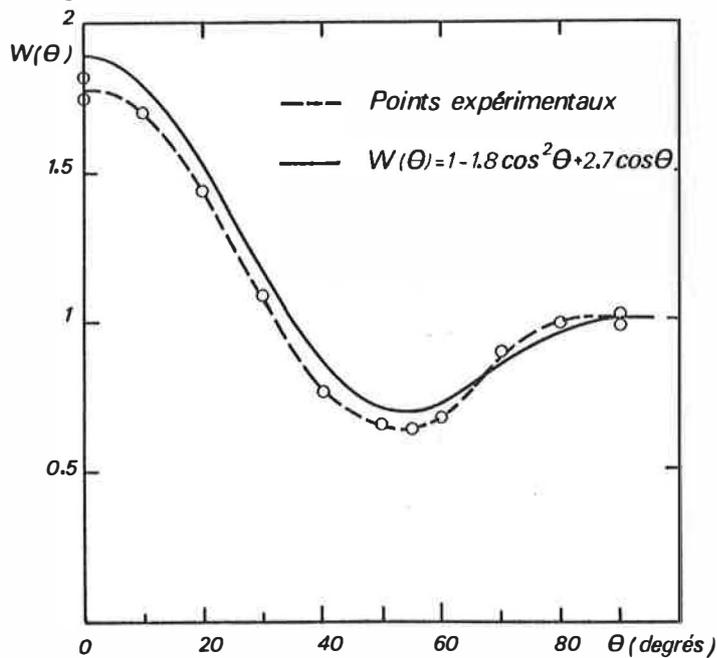


Figure 4 - Comparaison des résultats expérimentaux (pointillés) à la distribution angulaire théorique de KRAUS et al. (71).

En ce qui concerne la largeur de la résonance, il y a un consensus entre les différents auteurs pour la situer à moins de 1 keV, la valeur la plus rapportée étant de 0,9 keV (soit 15 keV pour $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$). Cette valeur correspond effectivement à ce qu'on détermine expérimentalement à partir d'une cible qu'on sait obtenir très pure pour l'hydrogène interne, mais avec une couche de contamination superficielle naturelle : c'est le cas du silicium. La figure 5 représente ainsi la fonction d'excitation expérimentale de la réaction $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ obtenue dans les conditions de vide standard définies aux paragraphes suivants. Il revient à LANFORD (3) d'avoir fait remarquer que la forme de la résonance appelle quelques remarques. En effet, cette courbe résultant de la convolution d'une lorentzienne avec la distribution de

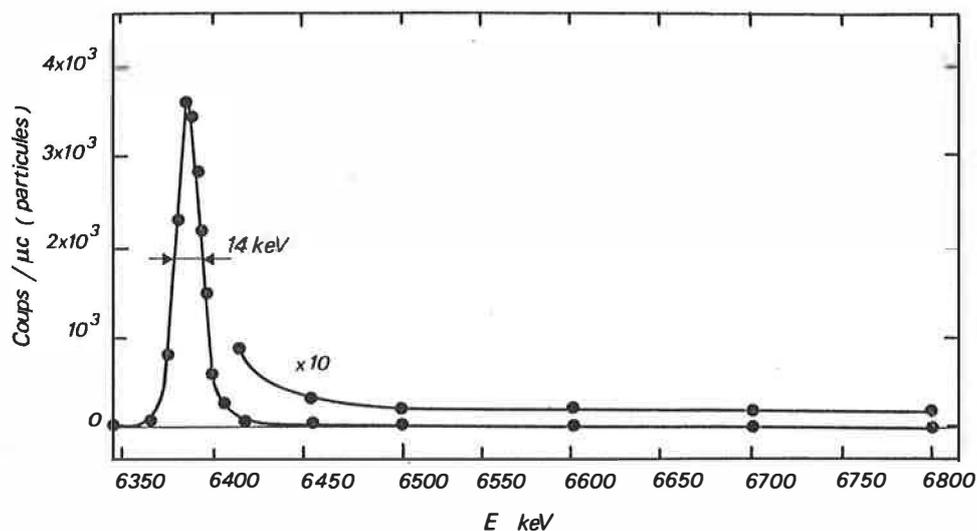


Figure 5 - Fonction d'excitation de la réaction ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N}, \alpha \gamma){}^{12}\text{C}$ obtenue expérimentalement à partir d'une cible de silicium ultra-pur (condition d'analyse : vide classique et détection avec le cristal puits).

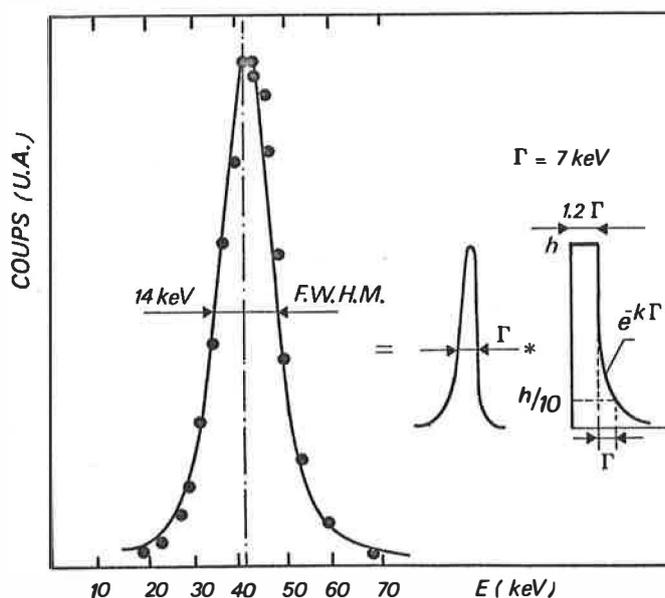


Figure 6 - Reconstitution de la distribution expérimentale de l'hydrogène de surface (points cerclés) par convolution d'une lorentzienne de $\Gamma = 7 \text{ keV}$ et du profil indiqué (courbe en traits pleins).

l'hydrogène de contamination, il ne faut pas s'étonner de sa dissymétrie : au $1/10^{\text{ème}}$ de la hauteur on trouve expérimentalement 30 keV au lieu des 42 keV théoriquement attendus. Notre analyse diffère cependant de celle de LANFORD en ce qui concerne l'hypothèse d'une distribution uniforme en hydrogène de contamination. Le meilleur ajustement possible doit tenir compte en plus d'une distribution superficielle uniforme plausible (au sens de l'épaisseur d'une couche hydrogénée de contamination), d'une incorporation d'hydrogène dans le matériau lui-même. Cette nécessité physique apparaîtra particulièrement justifiée dans la deuxième partie quand on traitera de l'analyse de surface. La reconstitution de LANFORD qui fait état d'une couche uniforme en surface d'épaisseur équivalente à une perte d'énergie de 12 keV n'aboutit pas à une bonne reconstitution vers les énergies décroissantes (profondeur) et nécessite une contamination très importante

en hydrocarbures pour intégrer les 10^{16} atomes $\times \text{cm}^{-2}$ d'hydrogène dosés en surface. Nous avons pour notre part simplement essayé de combiner une distribution uniforme de largeur Γ_x et une distribution décroissant exponentiellement sur une largeur Γ de la hauteur H correspondant à la distribution uniforme à $H/10$. Dans ces conditions la meilleure convolution apparaît être pour une lorentzienne de largeur 7 keV et une distribution uniforme où $x = 1, 2$ ($\Gamma_x \approx 8$ keV). Cette reconstitution, présentée figure 6, n'est bien sûr qu'une indication physique en l'absence d'informations sur la nature de la couche de surface, mais elle a surtout le mérite de faire apparaître la nécessité physique d'une incorporation d'hydrogène dans le matériau. Cette valeur de 7 keV est cependant assez proche de celle de LANFORD justifiant une valeur nettement plus faible que celle trouvée expérimentalement.

La dernière caractéristique très importante de la fonction d'excitation concerne le fond hors résonance puisqu'il conditionnera la limite de détection de la méthode. A la suite de ROLFS et al ⁽⁷⁰⁾ pour la réaction $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$, LANFORD l'estime à trois ordres de grandeur plus faible que la section efficace à l'énergie de résonance. Sa détermination n'est pas immédiate car expérimentalement le nombre de coups hors résonance intègre à la fois un bruit de fond sans rapport avec l'émission caractéristique, la contribution possible d'autres rayonnements liés à la présence d'hydrogène et la contribution même de la surface par l'intermédiaire de cette section efficace hors résonance à déterminer. Le bruit de fond indépendant de la réaction elle-même, f , peut être facilement déterminé expérimentalement. La composante Compton de l'émission γ de 5 à 7 MeV induite par la réaction $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \gamma)^{16}\text{O}$ est la plus probable en ce qui concerne la contribution d'une autre réaction sur l'hydrogène. C'est surtout aux énergies voisines mais inférieures à l'énergie de résonance qu'elle peut être relativement importante (pas plus d'un ordre de grandeur pour les sections efficaces $(p, \alpha\gamma)$ et (p, γ) sur ^{15}N d'après ROLFS et al. ⁽⁷⁰⁾). Notre approche a finalement consisté à estimer le rapport σ_F/σ_R des sections efficaces hors résonance et à l'énergie de résonance, de manière expérimentale. Considérons pour cela le schéma de la figure 7 montrant la variation du rendement γ au cours de l'analyse d'une couche hydrogénée mince d'épaisseur Δx , dans laquelle la perte d'énergie ΔE des ions ^{15}N est de $n\Gamma$, où $n \approx \Delta x \frac{dE/dx}{\Gamma}$ dans la mesure où dE/dx , le pouvoir d'arrêt, est constant sur l'intervalle d'énergie ΔE .

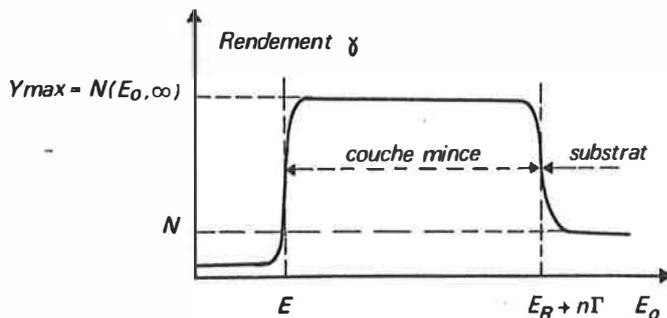


Figure 7 - Représentation schématique de la variation du rendement γ lors de l'analyse d'une couche mince hydrogénée uniforme déposée sur un substrat.

A $E_0 < E_R$ et $E_0 > E_R$ le rendement N est caractéristique de la contribution de la section efficace hors résonance, d'après la relation $N = k Q C \sigma_F \Delta x$ où k représente l'efficacité de la détection, Q le flux incident, C la concentration d'hydrogène constante dans la cible et Δx l'épaisseur de la

cible. Le rendement Y_{Max} dans l'épaisseur de la cible est donné par la relation :

$$Y_{Max} = N(E_o, \infty) = \frac{k Q \sigma_R \Gamma C}{dE/dx} \arctg n \quad (\text{c. f. paragraphe II. 3. 2.})$$

et

$$N = N(E_o, \infty) \frac{\sigma_F}{\sigma_R} = \frac{n}{\arctg n}$$

On choisira évidemment des couches de concentrations suffisamment élevées en hydrogène pour pouvoir négliger la contribution de la section efficace hors résonance dans la détermination de $N(E_o, \infty)$. Expérimentalement $N = F - f$, le rendement global pour $E_o < E_R$ ou $E_o > E_R + n\Gamma$ moins le fond d'ambiance f .

Pour $E_o < E_R$, F est déterminé sans ambiguïté et une valeur moyenne obtenue sur un nombre important d'échantillons de silicium amorphe hydrogéné d'environ 5000 \AA ($n \approx 100$) où C variait de 10 at. % à 25 at. % est $\frac{N}{N(E_o, \infty)} \approx \frac{1}{100}$. Ceci correspond typiquement avec $f = C^{te} = 5 \text{ cps}/\mu C$ à :

- pour $C = 25 \text{ at. \%}$ $N(E_o, \infty) = 1200 \text{ coups}/\mu C$ et $F = 17 \text{ cps}/\mu C$
- pour $C = 10 \text{ at. \%}$ $N(E_o, \infty) = 500 \text{ cps}/\mu C$ et $F = 10 \text{ cps}/\mu C$

D'où une estimation de $\frac{\sigma_F}{\sigma_R} \approx \frac{1}{5000}$ pour $E_o < E_R$.

Pour $E_o > E_R$ la détermination de F est plus délicate si on opère, comme dans notre cas sur des échantillons massifs (faisceau arrêté dans le substrat). Il faut s'assurer que l'hydrogène est présent uniquement dans la couche. Nous avons donc sélectionné des substrats où l'hydrogène interne est indétectable et dans lesquels la diffusion de l'hydrogène de la couche déposée est négligeable. Ce dernier point peut être vérifié à partir du dépôt d'une couche très mince. Dans ces conditions $\frac{\sigma_F}{\sigma_R}$ est environ deux fois plus élevé que pour $E < E_R$.

On retiendra donc comme caractéristiques essentielles de la réaction ${}^1_0\text{H}({}^{15}_7\text{N}, \alpha \gamma){}^{12}_6\text{C}$ dans les conditions expérimentales décrites au paragraphe suivant ($\theta = 90^\circ$) celles mentionnées sur le schéma de la figure 8 :

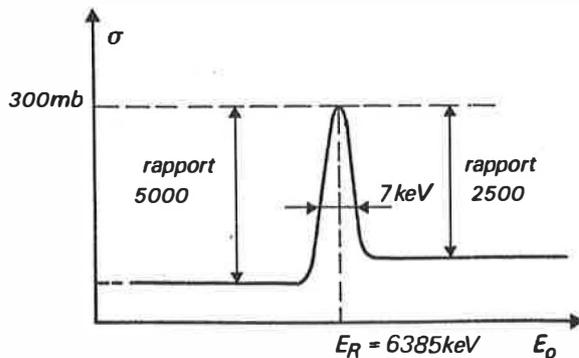


Figure 8 - Caractéristiques de la résonance à 6,385 MeV de la réaction ${}^1_0\text{H}({}^{15}_7\text{N}, \alpha \gamma){}^{12}_6\text{C}$

II. 2. MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE

Le principe du tracé d'un profil d'hydrogène dans une cible consiste à "enfoncer" progressivement la résonance nucléaire en augmentant progressivement l'énergie des ions azote 15 incidents et à détecter pour chacun de ces points les γ de 4,43 MeV émis pendant une

durée fixée par la statistique de la mesure.

Le tracé de profils se fait donc point par point. Les valeurs de l'énergie incidente fixent l'échelle de profondeur, grâce aux valeurs connues des pouvoirs d'arrêt dE/dx et les taux de comptage fixent les teneurs en hydrogène d'après des relations de simple proportionnalité que nous démontrerons plus loin.

La mise en oeuvre expérimentale d'un tel dosage comprend donc essentiellement trois phases :

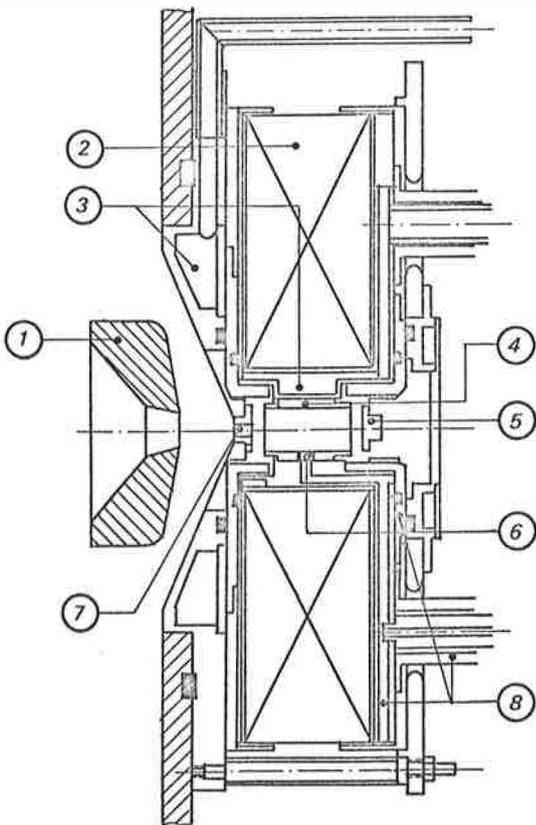
a) l'obtention d'un faisceau collimaté d'ions ^{15}N , de caractéristiques souhaitées en intensité et en énergie.

b) la réalisation d'une chambre de réaction avec un porte-cibles, et un système de pompage.

c) la détection, dans les meilleures conditions d'efficacité et de rapport signal sur bruit, du γ de 4,43 MeV.

II. 2. 1. La source et la voie de faisceau

La source est du type "Penning à cathode froide". C'est une source à décharge (comme les sources radiofréquence et duoplasmatron). Elle a été mise au point à Heidelberg ⁽⁷²⁾ et expérimentée initialement sur un accélérateur à Strasbourg ⁽⁷³⁾. Elle a subi d'intéressants perfectionnements à Lyon grâce à Ferrari.



- (1) électrode d'extraction
- (2) bobine magnétique
- (3) système de refroidissement
- (4) anode cylindrique
- (5) anti-cathode
- (6) entrée du gaz
- (7) cathode -(trou d'extraction)
- (8) isolants

Figure 9 - Vue en coupe de la source Penning (d'après (72))

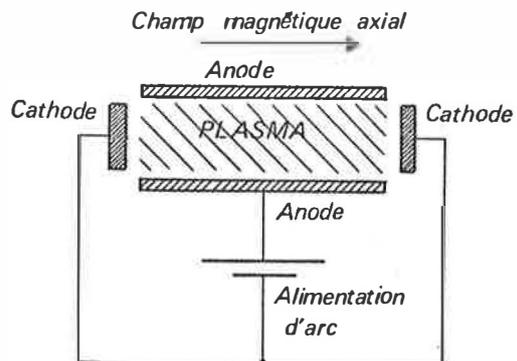


Figure 10 - Schéma de principe de la source

La source représentée figure 9 est schématisée figure 10. Elle comporte une anode cylindrique et deux cathodes planes circulaires, parallèles aux extrémités de l'anode. Un champ magnétique solénoïdal est créé dans l'axe du cylindre. Pour une pression suffisante de gaz, une décharge plus ou moins intense s'établit, fonction des valeurs des champs électrique et magnétique. Plusieurs processus contribuent à l'émission électronique à partir des cathodes. Ces électrons primaires, lorsque leur énergie est suffisante, ionisent le gaz injecté dans la source, créant des ions et des électrons secondaires qui, à leur tour, participent à l'ionisation. Le champ magnétique et les deux cathodes en opposition augmentent le rendement d'ionisation en obligeant les électrons à osciller dans la source. Il se crée ainsi un plasma plus ou moins intense dont on extrait des ions à travers une des cathodes.

Le champ magnétique est de l'ordre de 600 à 800 Gauss. La tension d'arc peut aller jusqu'à 5 kV et son débit jusqu'à 10 mA. Des valeurs typiques de fonctionnement sur l'accélérateur sont actuellement : 2 kV et 2 à 3 mA pour la tension et le courant d'arc; 0,5 mA de courant extrait à 12 kV d'extraction. En ce qui concerne le débit de gaz, il s'est avéré que le débit minimal avant extinction de la décharge donnait le meilleur rendement en ions multichargés. Ce débit est de l'ordre de quelques $\text{cm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{heure}^{-1}$ et dépend du diamètre (quelques mm) de trou d'extraction.

Sur un banc d'essais, dans des conditions de fonctionnement un peu différentes (en particulier tension d'extraction plus élevée) Ferrari a pu extraire 500 nA de $^{15}\text{N}^{2+}$ et 30 nA de $^{15}\text{N}^{3+}$ sur 500 μA de faisceau total extrait. Cette source a été choisie, car elle devait permettre l'obtention d'ions multichargés à des taux assez élevés. En fait il semble que l'azote soit un gaz particulièrement difficile à ioniser. On peut illustrer ceci par la comparaison argon-azote publiée par BAUMANN (72) :

$$\begin{array}{ll} \text{Argon : } I^{2+} / I^{+} \approx 0,100 & \text{et } I^{3+} / I^{+} \approx 0,0120 \\ \text{Azote : } I^{2+} / I^{+} \approx 0,032 & \text{et } I^{3+} / I^{+} \approx 0,0004 \end{array}$$

Le système d'extraction et de tri du faisceau est schématisé figure 11 :

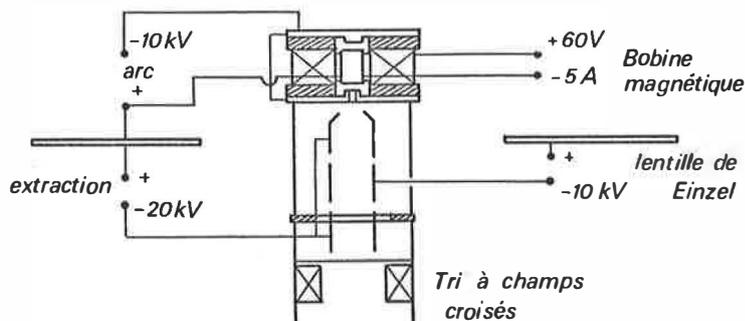


Figure 11 - Représentation schématique du système d'extraction et de tri.

La version définitive de la source utilisée ne présente pas de coupelle d'expansion entre la chambre et la première électrode d'extraction, cette coupelle semblant à la base d'une mauvaise focalisation par une trop grande divergence du faisceau. Le faisceau extrait est focalisé à l'aide d'une lentille de Einzel, la première électrode de cette lentille servant d'électrode d'extraction. Il faut alors trier le faisceau. Il est en effet inutile, voire dangereux pour le tube, d'accélérer tout le faisceau extrait alors que seule la fraction faible de multichargés peut acquérir l'énergie suffisante. Le tri n'est toutefois pas suffisant pour éliminer totalement

le faisceau principal d'ions moléculaires. C'est d'autant plus gênant que par dissociation après accélération $^{15}\text{N}_2^+ \rightarrow ^{15}\text{N} + ^{15}\text{N}^+$, les nouveaux ions $^{15}\text{N}^+$ formés ont la même trajectoire que les ions $^{15}\text{N}_2^{2+}$ utilisables et ne sont donc pas séparés par l'aimant. Le tri est à "champs croisés" c'est-à-dire qu'il comporte un champ magnétique (aimant permanent) et un champ électrique (plaques électrostatiques) perpendiculaires et agissant dans le même plan mais de façon opposée. Un blindage magnétique entre le tri et la lentille de Einzel a été nécessaire car le champ de fuite de l'aimant permanent introduisait des aberrations importantes dans la partie de la lentille où les particules sont ralenties. Enfin des plaques électrostatiques sont montées en sortie du tri de façon à pouvoir déplacer le faisceau dans le plan perpendiculaire à celui du tri, pour rechercher la meilleure position d'entrée du faisceau dans le diaphragme situé entre la source et le tube.

Dans une telle configuration cette source est bien adaptée à la production d'ions deux fois chargés : on extrait des faisceaux très bien focalisés sur cible et d'intensité pouvant atteindre 200 à 300 nA. Par contre en ions trois fois chargés les résultats sont plutôt décevants pour le moment : faisceau sur cible d'intensité de 5 à 10 nA mais très mal focalisé donc non exploitable. Il semble que ces faibles résultats soient en partie imputables à la mauvaise focalisation au niveau de la source ainsi qu'au mauvais vide au voisinage immédiat de la source (10^{-2} à 10^{-3} Torr), le vide ayant une influence sur le taux de multichargés. Il n'a pas été possible d'améliorer ce vide, faute de place pour un pompage sur le plateau terminal.

La voie de faisceau :

L'accélérateur utilisé est le Van de Graaff de 4 MV de l'I. P. N. de Lyon. C'est un accélérateur vertical avec un aimant d'analyse à 90° monté sur châssis tournant de façon à disposer de plusieurs voies d'analyses.

Les principaux paramètres du transport du faisceau jusqu'à la chambre d'analyse sont la focalisation dont dépendent la dimension et l'intensité du faisceau et l'aimant d'analyse qui définit l'unicité et l'énergie du faisceau. Les moyens de focalisation sont :

- au niveau de la source, la lentille de Einzel
- au niveau du tube vertical, la première électrode (en haut du tube) qui est utilisée comme électrode de focalisation et les lentilles quadrupolaires à la base du tube.
- après l'aimant, en faisceau horizontal, les deuxièmes lentilles quadrupolaires. On dispose de plus de lèvres réglables verticales et horizontales ainsi que de petites bobines horizontales pour déplacer le faisceau.

En principe le jeu de lentilles quadrupolaires permet de focaliser correctement sur la cible. Il suffit quand on change d'énergie de régler l'intensité des lentilles proportionnellement à l'énergie. Par contre, le fait que le faisceau bouge en sortie de machine quand on change d'énergie, a pour conséquence au niveau de la cible que l'intensité reçue dépend de la focalisation et des diaphragmes utilisés. On peut même avoir, si on ne prend pas de précautions particulières, apparition d'aberrations pouvant conduire à un faisceau en plusieurs parties. Le fait de choisir un point de focalisation ne supprime pas ces aberrations, imputables vraisemblablement à une partie du faisceau qui "lèche" les quadrupoles. Le seul moyen de s'en débarrasser a été de

placer des diaphragmes : un de dimension réglable ($\varnothing = 10, 8, 6$ ou 4 mm), 50 cm derrière les lentilles, et un anti-halo, 50 cm devant la cible.

Comme on l'a dit précédemment, l'aimant d'analyse ne permet pas une parfaite séparation des ions produits par la source. En effet pour une valeur B du champ dans l'aimant de rayon $R = 0,5$ m, toutes les particules telles que $\frac{MV}{q} = \frac{ME}{q^2} = \frac{(BR)^2}{2} = C^{te}$ ont même trajectoire. Donc pour une tension d'accélération V , les ions $^{15}\text{N}^{2+}$ seront correctement déviés par un champ B tel que $\frac{(BR)^2}{2} = \frac{ME}{q^2} = \frac{15 \times 2V}{4} = \frac{15V}{2}$.

Or si l'on considère les ions moléculaires $^{15}\text{N}_2^+$, accélérés sous cette tension V et qui se cassent à l'entrée de l'aimant, on obtient des ions $^{15}\text{N}^+$ d'énergie $\frac{V}{2}$ qui présentent le même rapport $\frac{(BR)^2}{2} = \frac{ME}{q^2} = \frac{15 \times V/2}{1} = \frac{15V}{2}$.

Ainsi à chaque tension V , le faisceau sur cible est composé d'ions $^{15}\text{N}^{2+}$ d'énergie $2V$ et d'ions $^{15}\text{N}^+$ d'énergie $V/2$. C'est ce que l'on constate sur les spectres de rétrodiffusion de particules ^{15}N , obtenus à partir d'une cible escamotable d'or déposé sur carbone et d'un détecteur silicium disposé à 160° par rapport à cette cible. (L'ensemble cible - détecteur est placé sur la voie devant la chambre d'analyse). Les spectres obtenus (figure 12) montrent bien deux pics correspondant aux énergies incidentes E et $E/4$. L'intégration de ces deux pics donne un rapport 10 environ, ce qui correspond à un rapport $\frac{\text{nombre de particules } ^{15}\text{N}^{2+}}{\text{nombre de particules } ^{15}\text{N}^+} \approx 160$, les sections efficaces de rétrodiffusion variant en $1/E^2$. Bien que le nombre de particules $^{15}\text{N}^+$ soit faible, nous avons voulu nous en affranchir complètement pour ne pas fausser les mesures de courant et risquer d'éventuels dommages des cibles d'autant plus probables que l'énergie est basse. Un nouveau tri à champs croisés a donc été monté après l'aimant d'analyse permettant une totale séparation.

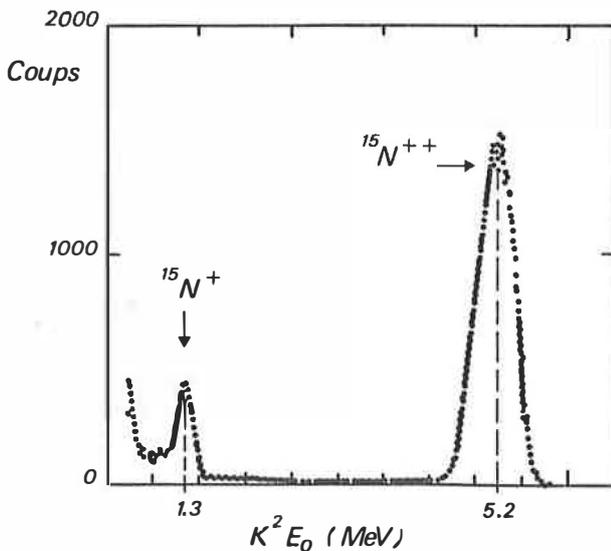


Figure 12 - Spectre de rétrodiffusion sur une couche mince d'or des ions azote résultant d'une accélération à $3,5$ MV.

Remarque :

Au départ l'aimant dont on disposait n'avait qu'un produit $\frac{(B_{\max} \cdot R)^2}{2}$ égal à 16. On ne pouvait donc dépasser l'énergie de résonnance qu'avec des ions trois fois chargés puisque l'énergie maximale des particules deux fois chargés était de $4,3$ MeV. Or devant la difficulté de production d'ions trois fois chargés, il a fallu augmenter le champ maximum B_{\max} . Ceci implique un refroidissement très énergique de l'aimant par une alimentation en eau surpressée et refroidie à 10°C . On peut alors travailler avec des ions deux fois chargés jusqu'à 8 MeV. En

fait on reste limité à 7, 6 MeV par l'échauffement de l'aimant, bien qu'un groupe frigorifique (compresseur et circuit à alcool) ait été monté pour refroidir au maximum l'eau en circulation dans l'aimant.

II. 2. 2. La chambre de détection

Le schéma général de la voie d'accélérateur utilisée est représenté sur la figure 13 a.

La voie est équipée juste avant la chambre d'analyse d'une pompe à diffusion d'huile (avec baffle à azote liquide) ainsi que d'un tube cylindrique de 30 cm environ refroidi à l'azote liquide assurant un vide de l'ordre de 2×10^{-7} Torr.

Chambre pour le cristal puits :

Cette chambre d'analyse représentée figure 13 b est équipée d'une pompe ionique de 25 litres par seconde. Le vide limite atteint est de 6×10^{-7} Torr. Le pompage primaire, après chargement de l'échantillon est assuré par des zéolites refroidies à l'azote liquide. Pour la mesure du courant le porte-cibles est isolé par une bague en nitrure de bore. La cible de diamètre 15 mm est maintenue dans une pièce métallique par un clips, cette pièce étant introduite au fond du porte-cibles. Celui-ci s'encastre dans l'extrémité de la voie et est maintenu uniquement par l'effet du vide. Les dimensions du cristal puits sont celles données au paragraphe II. 2. 3. Le château de plomb mobile (pour le changement de l'échantillon) a une épaisseur de 5 cm et a pour dimensions 30 x 40 x 50 cm.

L'avantage de ce montage réside dans l'utilisation d'un cristal puits qui procure une grande sensibilité. Par contre elle entraîne certains inconvénients : petite taille de l'échantillon qui impose une rentrée d'air dans la chambre chaque fois que l'on veut changer d'échantillon ou même de point d'impact; pompage insuffisant et de mauvaise qualité (pas de piégeage à l'azote liquide) au niveau de la cible.

L'influence de la pression résiduelle se manifeste à l'évidence lors du dosage des couches d'hydrogène superficiel. Comme nous le verrons au paragraphe I de la deuxième partie, ces couches de contamination peuvent être réduites d'un facteur 10 en améliorant le vide, surtout du point de vue de la qualité, en utilisant un piège à azote liquide proche des cibles. Ce point est d'autant plus important que dans certains cas ces couches de surface peuvent exercer une influence sur la limite de détection de l'hydrogène dans la masse (c. f. II. 3. 3.).

Aussi avons-nous installé une seconde chambre de réaction avec piège à azote liquide et introduction d'azote gazeux à chaque changement de porte-cibles. La pression résiduelle s'abaisse à 6×10^{-8} Torr et la qualité du vide est très améliorée.

Chambre pour le cristal plan :

Cette deuxième chambre d'analyse est schématisée figure 13 c.

La surface disponible pour les cibles est de 110 mm x 15 mm. On peut ainsi monter plusieurs cibles, de relativement grandes dimensions ce qui permet soit de comparer ces cibles dans les mêmes conditions (sans casser le vide) soit de faire plusieurs impacts sur une même cible, la taille des impacts étant en général de 1 mm de large par 2 mm de haut. Un quartz en

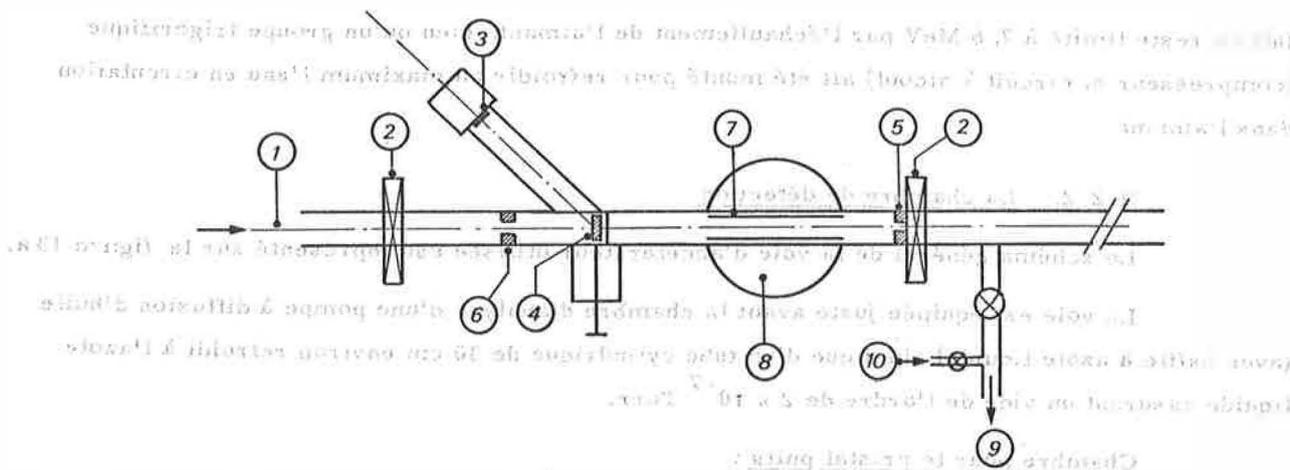


Figure 13-a - Voie commune aux deux chambres

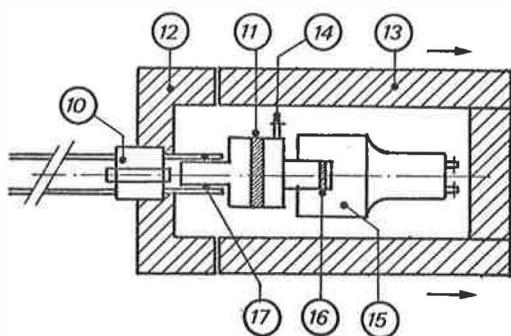


Figure 13-b - Chambre d'analyse utilisant un cristal puits

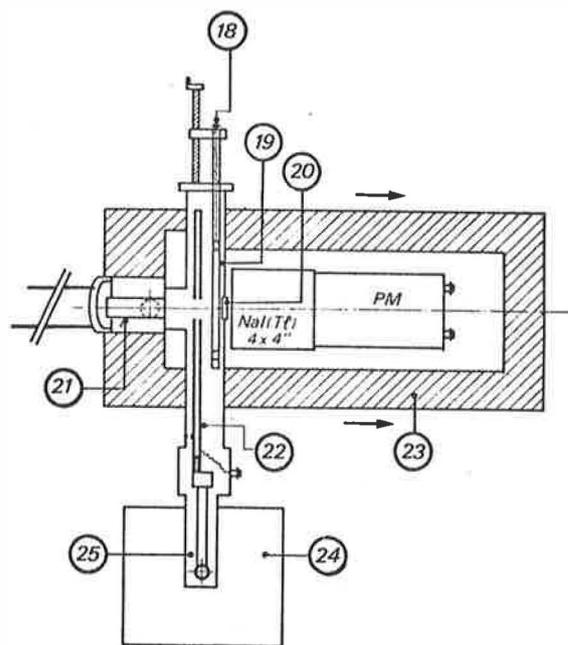


Figure 13-c - chambre d'analyse utilisant un cristal plan

- | | |
|-------------------------------|-----------------------------------------|
| (1) Machine | (15) cristal puits |
| (2) vanne | (16) cible |
| (3) détecteur silicium | (17) joint |
| (4) cible d'or escamotable | (18) mesure de courant |
| (5) diaphragme anti-halo | (19) porte-cibles mobile |
| (6) diaphragme réglable | (20) quartz pour visualiser le faisceau |
| (7) piège à azote liquide | (21) pompe ionique de 25 l/s |
| (8) pompe à diffusion d'huile | (22) plaques refroidies et polarisées |
| (9) pompage primaire | (23) partie du château de plomb mobile |
| (10) air ou azote gazeux | (24) dewar d'azote liquide |
| (10) pompe ionique 25 l/s | (25) doigt froid |
| (11) isolant | |
| (12) partie fixe } du château | |
| (13) partie mobile } de plomb | |
| (14) mesure de courant | |

Figure 13 - Représentation schématique de la voie de faisceau et des chambres de réactions

bout permet de visualiser le faisceau à tout instant. Les deux plaques de cuivre refroidies à l'azote sont distantes de 5 mm et la plus près de la cible est à 10 mm de celle-ci. Les cibles sont à 11 mm du cristal plan. ($\varnothing = 101,6$ mm et $l = 150$ mm). Le blindage en plomb est amélioré grâce à un anneau cylindrique entourant le cristal. Pour la mesure du courant la plaque la plus près des cibles est polarisée à - 540 volts par rapport au porte-cibles afin de repousser les électrons secondaires créés au niveau de la cible. L'isolant est en nitrure de bore.

Quelques améliorations sont prévues. En particulier, pour le déplacement des cibles un positionneur a déjà été acquis par le laboratoire. Le porte-cibles pourra être chauffé pour le traitement des cibles in situ. Il sera toujours entouré par un piège refroidi à l'azote liquide et polarisé négativement. On dispose enfin depuis peu d'une pompe à sublimation de titane avec une grande ouverture de pompage; un sas permettra de changer d'échantillons sans casser le vide dans la chambre, ce qui devrait assurer un vide de l'ordre de 10^{-9} Torr.

Remarque sur le contact des échantillons :

Un mauvais contact électrique entre la cible et son support a pour conséquence néfaste une montée en potentiel de la cible sous faisceau, entraînant des claquages très gênants et allant jusqu'à ralentir de façon notable les ions incidents. Les claquages peuvent être très importants et très nombreux. Il est alors quasiment impossible de réaliser une expérience, surtout pour l'étude du pic de surface qui est constamment déplacé en énergie. On peut ainsi constater un quasi effondrement du rendement d'une cible mince mal isolée (voir figure 14), les fluctuations de potentiel ayant probablement pour conséquence un élargissement considérable de la résonance apparente.

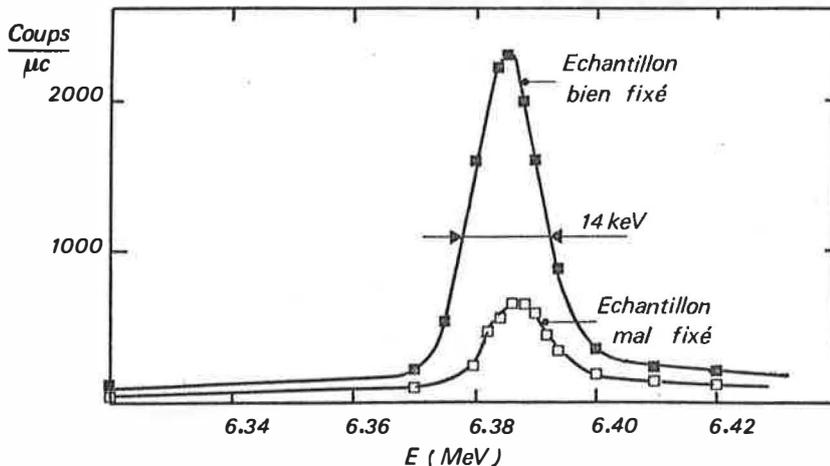


Figure 14 - Illustration de l'effet d'un mauvais contact électrique entre un échantillon semi-conducteur et le porte-cibles

Parfois ces claquages se produisent tout au début de l'analyse et le courant se stabilise ensuite après quelques microcoulombs. On peut alors analyser ces échantillons mais dans tous les cas l'énergie de surface est décalée de l'énergie de résonance de quelques dizaines de keV. Ce phénomène a été constaté (figure 15) sur les mica, kapton, tourmaline, ainsi que sur les couches de silicium amorphe hydrogéné déposées sur des substrats isolants tels que saphir ou certains verres. En vide classique on a constaté quelquefois une atténuation du déplacement au cours de la manipulation, comme si le dépôt de contamination rendait l'échantillon plus

conducteur (figure 15 b).

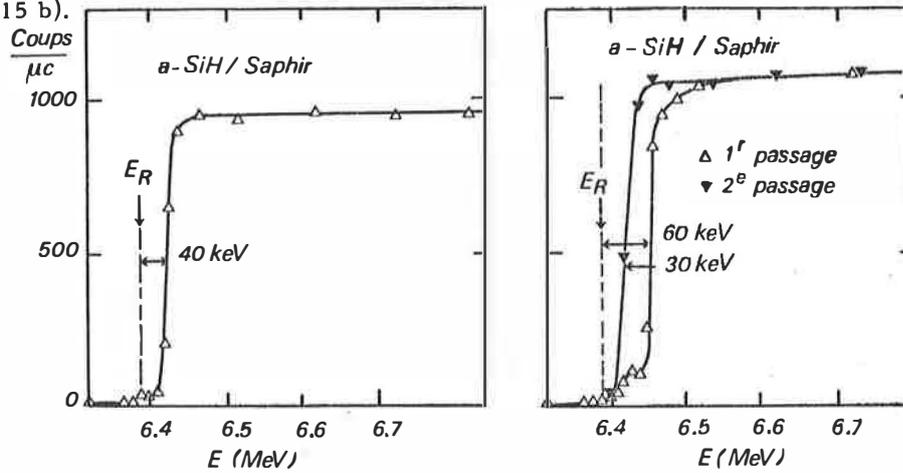


Figure 15 - Phénomène observé avec les couches minces déposées sur substrat isolant : déplacement de l'énergie de surface, qui peut être réduit en cours d'analyse (15 b) par le dépôt dû au vide.

Ce problème de contacts a été partiellement résolu par l'utilisation de laque à l'argent et de joints d'indium. On peut s'en affranchir totalement en déposant une mince couche de carbone (quelques 100 Å) sur l'échantillon, mais alors l'analyse de la zone superficielle est impossible.

II. 2. 3. La détection

Dans un cristal d'iodure de sodium activé au thallium de dimension moyenne, le γ de 4,43 MeV, dont l'interaction dominante est le phénomène de matérialisation, donne naissance à une structure comprenant trois pics (voir figure 16) : le pic d'absorption totale à 4,43 MeV, le pic de premier échappement d'un γ d'annihilation de 511 keV à 3,92 MeV et le pic de double échappement à 3,41 MeV.

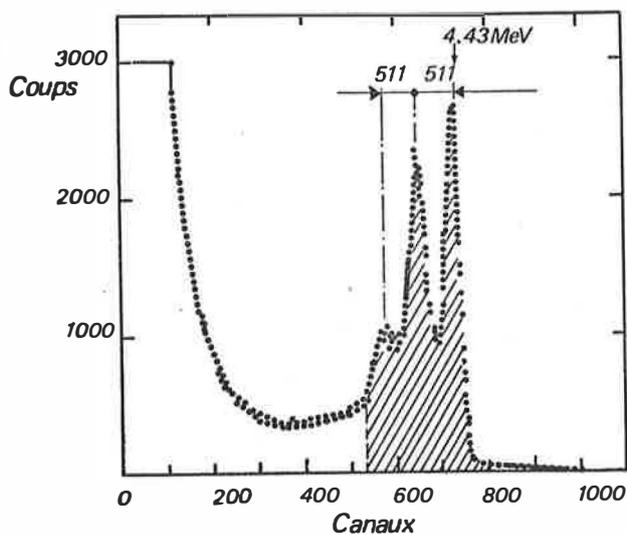


Figure 16 - Spectre gamma obtenu avec le cristal plan 4" x 4" (4,43 MeV et pics d'échappements). La zone hachurée correspond aux événements détectés.

La forme de cette structure (intensités relatives des trois pics, résolution, bruit de fond . . .) dépend beaucoup du cristal utilisé. Le bruit de fond est très fortement diminué, d'un ordre de grandeur, par un blindage de plomb adéquat. Le réglage de la fenêtre d'intégration dans le spectre est assez délicat, le rapport signal/fond en dépend fortement donc aussi la limite de détection.

Les signaux analogiques délivrés par le photomultiplicateur couplé au cristal sont dirigés (figure 17) après amplification (amplificateur de constante de temps $\tau = 1 \mu s$) soit sur le calculateur, soit sur un monocanal dont la fenêtre a été réglée sur la structure γ . Le monocanal délivre alors des signaux logiques aiguillés sur une échelle de comptage. Cette échelle est commandée par un intégrateur ($\tau = 0,1 s$) relié à la mesure du courant sur la cible. D'autre part on peut envoyer le signal du monocanal sur le calculateur en coïncidence avec le spectre et ne prendre en compte que la fenêtre γ .

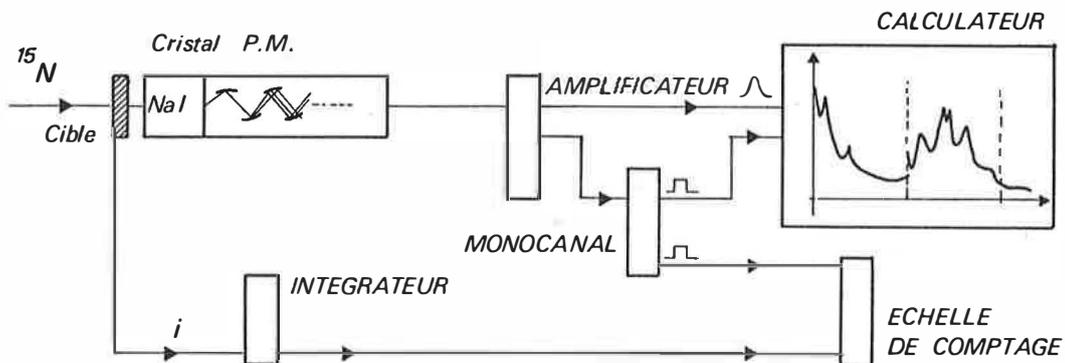


Figure 17 - Schéma de principe de la chaîne de détection

Plusieurs cristaux NaI (Tl) ont été utilisés. La première chambre a été équipée d'un cristal puits pour disposer en premier lieu d'une bonne efficacité. Puis d'autres exigences sont apparues : vide, grandeur des cibles, déplacement de celles-ci On a alors eu recours à différents cristaux plans. Enfin, une troisième chambre est en oeuvre, encore plus élaborée (positionneur, traitements thermiques en particulier) et un type de cristal cylindrique en anneau est envisagé. Pour toutes ces raisons nous avons voulu comparer les efficacités de ces différents cristaux : :

Soit I_0 l'intensité totale du rayonnement émis au niveau de la cible.

Soit $W(\theta)$ la distribution angulaire de l'émission γ .

Soit $f(\theta)$ la fonction donnant l'épaisseur x de cristal traversé en fonction de θ .

Soit μ le coefficient d'absorption du cristal pour ce rayonnement γ .

Dans une direction θ on a émission d'une fraction de I_0 , soit :

$$dI_0(\theta) = \frac{I_0}{4\pi} W(\theta) d\Omega$$

Après traversée du cristal cette intensité devient : $dI(\theta) = dI_0(\theta) e^{-\mu f(\theta)}$ c'est-à-dire que l'absorption dans le cristal est :

$$da(\theta) = dI_0(\theta) - dI(\theta) = dI_0(\theta) [1 - e^{-\mu f(\theta)}]$$

Pour tout le cristal l'absorption A sera telle que :

$$A = \int_{\text{cristal}} da(\theta) = \int_{\Omega} dI_0(\theta) [1 - e^{-\mu f(\theta)}] = \int_{\Omega} \frac{I_0}{4\pi} W(\theta) [1 - e^{-\mu f(\theta)}] d\Omega$$

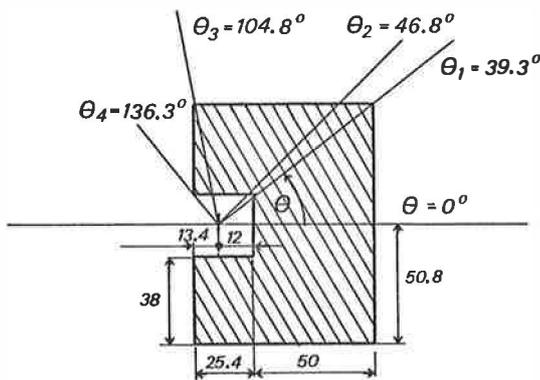
Le cristal présentant une symétrie de révolution autour de la direction $\theta = 0$, A devient :

$$A = \int_0^{\pi} \frac{I_0}{4\pi} W(\theta) [1 - e^{-\mu f(\theta)}] 2\pi \sin \theta d\theta = \frac{I_0}{2} \int_0^{\pi} \sin \theta W(\theta) [1 - e^{-\mu f(\theta)}] d\theta$$

La comparaison des efficacités des différents cristaux peut s'effectuer en comparant les rapports A/I soit pratiquement $B = \int_0^{180} \sin \theta \cdot W(\theta) [1 - e^{-\mu f(\theta)}] d\theta$, θ en degré.

Pour un rayonnement γ de 4,43 MeV traversant un cristal NaI (Tl) on a $\mu = 0,013 \text{ mm}^{-1}$. D'autre part comme on l'a vu précédemment, la fonction $W(\theta)$ peut avoir différentes formulations. Les calculs ont été réalisés en prenant une forme atténuée, $W(\theta) = (1 - 1,14 \cos^2 \theta + 1,66 \cos^4 \theta) k$, k étant un facteur de normalisation. Les fonctions $f(\theta)$ se déduisent facilement des données géométriques des cristaux. Nous nous bornons à présenter ici uniquement $f(\theta)$ pour le cristal puits (figure 18).

Nous présentons dans le tableau 6, les résultats du calcul de $\frac{B}{k}$ pour le comparaison de différents cristaux, utilisés ou envisagés.



$$\begin{aligned} 0 \leq \theta < \theta_1 & f(\theta) = \frac{50}{\cos \theta} \\ \theta_1 \leq \theta < \theta_2 & f(\theta) = \frac{50,8}{\sin \theta} - \frac{12}{\cos \theta} \\ \theta_2 \leq \theta < \theta_3 & f(\theta) = \frac{38}{\sin \theta} \\ \theta_3 \leq \theta < \theta_4 & f(\theta) = \frac{13,4}{|\cos \theta|} - \frac{12,8}{\sin \theta} \\ \theta_4 \leq \theta \leq 180^\circ & f(\theta) = 0 \end{aligned}$$

Figure 18 -

Type de cristal	Puits	Plan (4" 4")	Plan (4" 6")				Cylindre	
dimensions (mm)	$\phi_e = 101,6$ $l = 75,4$	$\phi = 101,6$ $l = 101,6$	$\phi = 101,6$ $l = 152,4$				$\phi_e = 201,8$ $\phi_i = 100,2$	$\phi_e = 201,8$ $\phi_i = 50,1$
volume (cm ³)	puits $\phi_i = 25,6$ $l = 25,4$ $v = 600 \text{ cm}^3$	$v = 810 \text{ cm}^3$	$v = 1200 \text{ cm}^3$				$l = 150$ $v = 3620 \text{ cm}^3$	$l = 150$ $v = 4420 \text{ cm}^3$
Position de la cible sur la direction $\theta = 0$	à 12 mm du fond du puits	à 17 mm	à 12 mm	à 17 mm	à 25 mm	à 60 mm	au centre	au centre
$\frac{B}{k} \int_0^{180} \sin \theta \cdot W(\theta) [1 - e^{-\mu f(\theta)}] d\theta$	34,3	16,9	20,2	17,5	14,4	7,	38,8	58,2

Tableau 6 - Comparaison des efficacités des différents cristaux Na I (Tl) utilisés ou envisagés pour la détection γ

Il ressort de ces comparaisons, exception faite des cristaux cylindriques, que c'est le cristal puits qui a la meilleure efficacité, comme on pouvait en fait s'en douter. Pour les différents cristaux plans, on remarque qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser le plus gros cristal disponible. En effet, à même position de la cible par rapport au détecteur, les absorptions sont peu différentes (16,9 et 17,5), ce qui a été vérifié expérimentalement en trouvant dans les deux cas un rapport environ égal à deux quand on compare au cristal puits. Par contre pour l'efficacité du cristal, le volume intervient, étant donné que le bruit lui est sensiblement proportionnel. Ainsi le petit cristal plan (4" . 4") est plus intéressant, l'expérience réalisée sur les bruits de fond l'ayant confirmé. Pour les cristaux plans, on peut remarquer enfin l'importance du positionnement de la cible, ceci constituant un critère essentiel pour la conception de la chambre d'analyse.

Les calculs ont été aussi réalisés pour deux types de cristaux cylindriques, envisagés pour la future chambre. Celui de diamètre intérieur 50,1 mm n'est pratiquement pas utilisable vu ses dimensions. L'autre ($\varnothing_1 = 100,2$ mm) présente une absorption élevée, voisine de celle du cristal puits (38,8 et 34,3) mais son volume est tel que le bruit aurait été très important. Enfin, un critère de base dans le choix d'un système de détection est son prix, et il est évident qu'un tel cristal cylindrique de grande dimension représente un investissement trop important par rapport au gain d'efficacité.

II. 3. LES CARACTERISTIQUES DU DOSAGE

Nous présentons ici, comme il est souhaitable de le faire pour toute méthode, l'aspect quantitatif, c'est-à-dire le mode d'établissement des résultats, ainsi que la sensibilité et la limite de détection. Nous soulignons aussi le côté très sélectif de la méthode. L'obtention de profils est un critère important, surtout quand la résolution en profondeur avec laquelle ces profils sont obtenus est peu commune comme nous le montrons avec cette technique.

II. 3. 1. La sélectivité

Cette réaction est très sélective de l'hydrogène. Expérimentalement, on en a déjà la conviction quand on analyse des cibles présumées vierges d'hydrogène, telles que certains silicium ou aluminium : on n'observe aucune structure gamma sur la totalité du spectre, en particulier vers l'énergie 4,43 MeV correspondant à l'énergie du rayonnement détecté.

Pour s'assurer de l'impossibilité d'avoir des interférences, on peut examiner d'un point de vue théorique, toutes les réactions parasites possibles produisant des atomes de carbone $^{12}\text{C}^*$ excités, pouvant donc donner naissance par désexcitation à un gamma de 4,43 MeV. Deux types de réactions peuvent avoir lieu : des réactions directes avec l'azote 15 incident et des réactions indirectes avec des atomes cibles reculant après collision avec des ions azote incidents.

Le tableau 7 résume les réactions directes les plus probables, avec leur énergie de réaction, éventuellement le seuil de réaction et les barrières coulombiennes :

Réactions	Q (MeV)	Seuil (MeV) (1)	B (MeV) (2)	E _{barrière} (MeV) (3)
$^{12}\text{C} (^{15}\text{N}, ^{15}\text{N}) ^{12}\text{C}^*$	- 4, 43	9, 9	8, 8	19, 9
$^4\text{He} (^{15}\text{N}, ^7\text{Li}) ^{12}\text{C}^*$	- 16, 81	79, 8	3, 5	16, 4
$^6\text{Li} (^{15}\text{N}, ^9\text{Be}) ^{12}\text{C}^*$	- 1, 60	5, 6	4, 9	17, 2
$^7\text{Li} (^{15}\text{N}, ^{10}\text{Be}) ^{12}\text{C}^*$	- 2, 03	6, 4	4, 8	15, 1
$^9\text{Be} (^{15}\text{N}, ^7\text{Li } \alpha) ^{12}\text{C}^*$	- 10, 30	27, 5	6, 2	16, 4
$^{14}\text{N} (^{15}\text{N}, ^{17}\text{O}) ^{12}\text{C}^*$	- 0, 67	1, 4	10, 1	20, 8
$^{16}\text{O} (^{15}\text{N}, ^{19}\text{F}) ^{12}\text{C}^*$	- 7, 58	14, 7	11, 2	21, 8
$^{19}\text{F} (^{15}\text{N}, ^{22}\text{Ne}) ^{12}\text{C}^*$	2, 21		12, 3	21, 9
$^{23}\text{Na} (^{15}\text{N}, ^{26}\text{Mg}) ^{12}\text{C}^*$	2, 36		14, 5	23, 9

$$(1) \text{ Seuil} = - Q \frac{M_1 + M_2}{M_2}$$

$$(2) B \text{ (centre de masse)} = \frac{Z_1 Z_2}{M_1^{1/3} + M_2^{1/3}} \quad (\text{en MeV})$$

$$(3) E = B \frac{M_1 + M_2}{M_2} \quad \text{énergie des azotes 15 correspondant à la barrière coulombienne B.}$$

Tableau 7 - Caractéristiques des principales réactions directes (induites par ^{15}N) pouvant conduire à l'émission d'un γ de 4, 43 MeV.

On constate que pour l'ensemble des réactions présentées, la plage d'énergie utilisée, c'est-à-dire de 6, 4 MeV à 8 MeV, est largement en dessous des énergies correspondant aux barrières coulombiennes et même souvent aux seuils de réactions. Ainsi ces réactions sont soit impossibles, soit très peu probables, la section efficace s'effondrant généralement pour une énergie inférieure à l'énergie correspondant à la barrière coulombienne. On sait de plus que la désexcitation radiative d'un noyau est peu probable si l'émission de particules est possible, ce qui est le cas pour un noyau ^{12}C dès une énergie d'excitation de 7, 65 MeV correspondant au deuxième niveau du noyau ^{12}C . On note, en particulier, que la réaction la plus à craindre, c'est-à-dire la diffusion inélastique sur le noyau ^{12}C , est impossible en dessous de 9, 9 MeV et qu'elle souffre d'une barrière coulombienne déjà bien élevée.

Le deuxième type de réactions, les réactions indirectes (ou en deux étapes), est dû à des éléments (masse M_2) de la cible reculant après collision avec des ions incidents azote (masse M_1) d'énergie E_1 . Pour des collisions élastiques, l'énergie transférée au noyau de recul éjecté, suivant l'angle θ par rapport à la direction des ions azotes incidents, est

$$E_R = \frac{4 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_1 \cos^2 \theta; \text{ la probabilité d'un tel évènement est donnée par la relation}$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{Z_1^2 Z_2^2 e^4}{4 E_1^2 \cos^3 \theta} \frac{(M_1 + M_2)^2}{M_2}$$

L'énergie transférée est évidemment maximale pour $\theta = 0$; ses valeurs sont représentées dans ce

cas sur le tableau 8 concernant quelques unes des réactions possibles :

Réactions	Q (MeV)	Seuil (MeV)	B (MeV)	$E_{\text{barrière}}$ (MeV)	$E_{\text{R Max}}$ (MeV)
${}^6\text{Li} ({}^6\text{Li}, \gamma) {}^{12}\text{C}^*$	23, 73		2, 5	4, 9	6, 5
${}^9\text{Be} ({}^4\text{He}, n) {}^{12}\text{C}^*$	1, 27		2, 2	3, 2	5, 3
${}^9\text{Be} ({}^6\text{Li}, t) {}^{12}\text{C}^*$	6, 05		3, 1	5, 1	6, 9
${}^{11}\text{B} (p, \gamma) {}^{12}\text{C}^*$	11, 51		1, 6	1, 7	1, 9
${}^{11}\text{B} ({}^4\text{He}, t) {}^{12}\text{C}^*$	- 8, 28	11, 3	2, 6	3, 6	5, 3
${}^{12}\text{C} ({}^{12}\text{C}, {}^{12}\text{C}) {}^{12}\text{C}^*$	- 4, 43	8, 9	7, 9	15, 7	7, 9
${}^{13}\text{C} ({}^6\text{Li}, {}^7\text{Li}) {}^{12}\text{C}^*$	- 2, 13	3, 1	4, 3	6, 3	6, 5
${}^{14}\text{N} (p, {}^3\text{He}) {}^{12}\text{C}^*$	- 9, 20	9, 9	2, 1	2, 2	1, 9
${}^{14}\text{N} ({}^4\text{He}, {}^6\text{Li}) {}^{12}\text{C}^*$	- 13, 22	17	3, 5	4, 5	5, 3
${}^{14}\text{N} ({}^{10}\text{B}, {}^{12}\text{C}) {}^{12}\text{C}^*$	10, 48		7, 7	13, 1	7, 7
${}^{14}\text{N} ({}^{12}\text{C}, {}^{14}\text{N}) {}^{12}\text{C}^*$	- 4, 43	8, 2	8, 9	16, 6	7, 9
${}^{14}\text{N} ({}^{14}\text{N}, {}^{16}\text{O}) {}^{12}\text{C}^*$	6, 02		10, 2	20, 3	8, 0

Tableau 8 - Caractéristiques des principales réactions indirectes (induites par différents noyaux de recul) pouvant conduire à l'émission d'un γ de 4, 43 MeV)

Les remarques sont identiques à celles concernant les réactions directes : les énergies maximales des éléments reculant sont généralement, soit inférieures aux seuils de réaction, donc interdisant ces réactions, soit inférieures aux énergies correspondant aux barrières coulombiennes, donc impliquant des sections efficaces très faibles. Pour les autres réactions les énergies sont souvent élevées, notamment supérieures à 7, 65 MeV, la probabilité d'exciter le premier niveau du noyau ${}^{12}\text{C}$ à 4, 43 MeV étant alors très faible. Enfin il faut insister sur le fait que ces réactions sont en deux étapes, c'est-à-dire que les réactions nucléaires font suite à des réactions de diffusion. Les sections efficaces de diffusion vers l'avant pour des éléments légers étant de l'ordre de grandeur du barn (10^{-24} cm^2), on n'a, par exemple dans le cas d'un élément présent en grande concentration telle que 10^{18} atomes/ cm^2 , qu'une diffusion pour 10^6 particules incidentes. Ainsi les réactions directes faisant suite à cette diffusion ne doivent en général guère interférer avec les réactions directes.

II. 3. 2. Aspect quantitatif

a) Formulation analytique

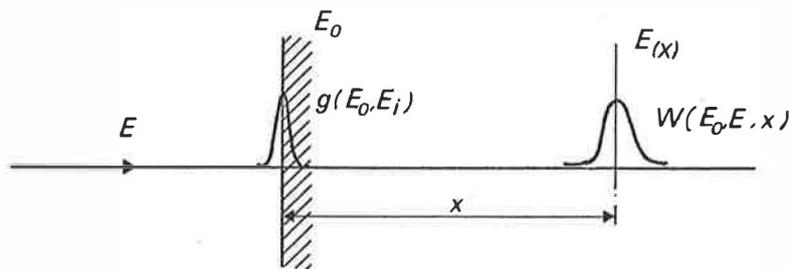


Figure 19 -

La particule incidente d'énergie E_0 possède à la distance x , l'énergie E déduite des relations parcours-énergie. Du rayonnement émis, on peut tirer une équation donnant $N(E_0)$, le nombre total d'événements détectés, en fonction de $C(x)$ concentration de l'élément à doser, à une profondeur donnée :

$$(1) N(E_0) = \Omega Q \epsilon \int_0^{x_0} C(x) dx \int_0^\infty W(E_0, E, x) \frac{d\sigma}{d\Omega}(E) dE \quad \text{réf. (66)}$$

avec : Ω angle solide de détection (en stéradian)

Q nombre de particules incidentes

ϵ efficacité de détection

$C(x)$ concentration de l'élément à doser à la profondeur x (en atomes . cm^{-3})

$\frac{d\sigma}{d\Omega}(E)$ section efficace différentielle, fonction de l'énergie E et de l'angle θ d'observation (en $\text{cm}^2 \cdot \text{stéradian}^{-1}$)

$W(E_0, E, x) dE$ représente la probabilité pour qu'une particule incidente d'énergie moyenne E_0 ait à la profondeur x une énergie comprise entre E et $E + dE$. C'est en fait la combinaison de la distribution énergétique des particules incidentes (probabilité $g(E_0, E_1) dE_1$) et de l'effet de straggling (probabilité $f(E_1, E, x) dE$)

$$W(E_0, E, x) = \int_0^\infty g(E_0, E_1) \cdot f(E_1, E, x) dE_1$$

$N(E_0)$ représente l'aire sous le pic correspondant au rayonnement détecté. Cette équation (1) représente dans tous les cas le terme général d'un système d'équations obtenues pour diverses valeurs de E_0 . La résolution d'un tel système se simplifie dans le cas particulier d'une réaction à résonance étroite et isolée, dont la section efficace peut alors s'exprimer sous la forme d'une relation de dispersion de Breit-Wigner : $\sigma = \sigma_R \frac{(\Gamma/2)^2}{(E - E_R)^2 + (\Gamma/2)^2}$, Γ étant la largeur de la

résonance et σ_R la valeur de la section efficace à l'énergie de résonance E_R . La section efficace différentielle $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ d'émission de la réaction détectée est une fonction de l'angle θ , si bien que la relation (1) devient :

$$N(E_0) = Q \int_0^{x_0} C(x) dx \int_\Omega k(\theta) \epsilon(\theta) d\Omega \int_0^\infty W(E_0, E, x) \frac{\sigma_R (\Gamma/2)^2}{(E - E_R)^2 + (\Gamma/2)^2} dE$$

$k(\theta)$ étant la distribution angulaire normalisée d'émission du γ détecté.

Pour un détecteur donné, dans une géométrie fixée, l'intégrale sur Ω est naturellement une constante.

Si on néglige le straggling et la distribution initiale des particules incidentes et si l'on suppose $C(E)$ constant sur l'intervalle ΔE correspondant à la perte d'énergie lors de la traversée de la cible, l'expression précédente s'écrit :

$$N(E_0) = K Q \sigma_R C_E \int_{E_0 - \Delta E}^{E_0} \frac{(\Gamma/2)^2}{(E - E_R)^2 + (\Gamma/2)^2} \frac{1}{dE/dx} dE$$

L'intégration est possible si le pouvoir d'arrêt dE/dx peut être supposé constant dans ces limites d'intégration. Cette approximation paraît particulièrement justifiée dans notre cas, comme l'indique la figure 20.

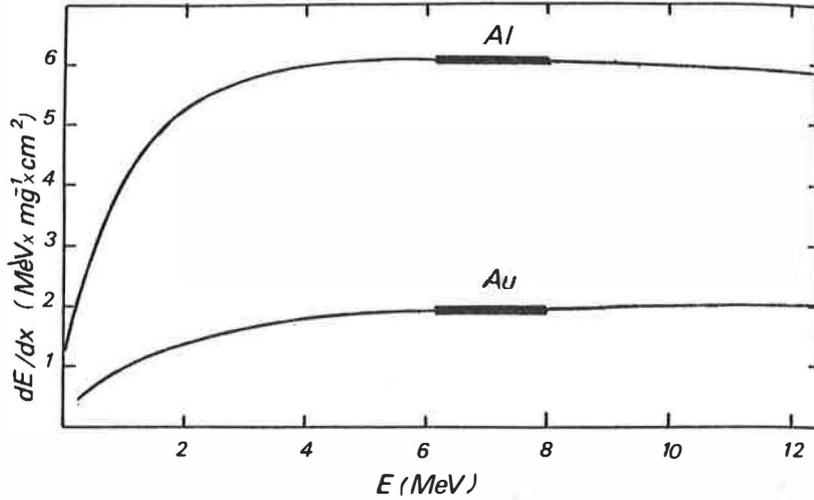


Figure 20 - Variation du pouvoir d'arrêt des ions ^{15}N dans l'aluminium et l'or (d'après (67)). La plage d'énergie 6-8 MeV est surlignée.

Dans ces conditions, l'expression donnant $N(E_o)$ s'écrit :

$$(2) \quad N(E_o) = K Q \sigma_R \frac{C_E}{dE/dx} \frac{\Gamma}{2} \left[\text{Arctg} \left(\frac{E_o - E_R}{\Gamma/2} \right) - \text{Arctg} \left(\frac{E_o - E_R - \Delta E}{\Gamma/2} \right) \right]$$

Remarque :

Si on ne néglige pas le straggling et la distribution énergétique du faisceau, la largeur totale de la résonance à la profondeur x est alors $\Gamma_t = (\Gamma^2 + \Gamma_S^2 + \Gamma_i^2)^{1/2}$ avec Γ_S et Γ_i largeurs à mi-hauteur des distributions dues au straggling et au faisceau incident.

Deux cas pratiques se présentent habituellement : (figure 21)

- a) La cible est mince, correspondant à une perte d'énergie ΔE de l'ordre de grandeur de la largeur Γ . Le rendement $N(E_o)$ passe par un maximum $N(E_o)_{\text{max}}$, donné par :

$$N(E_o)_{\text{max}} = N(E_o, \Delta E) = K Q \sigma_R \frac{C_E}{dE/dx} \Gamma \text{Arctg} \left(\frac{\Delta E}{\Gamma} \right)$$

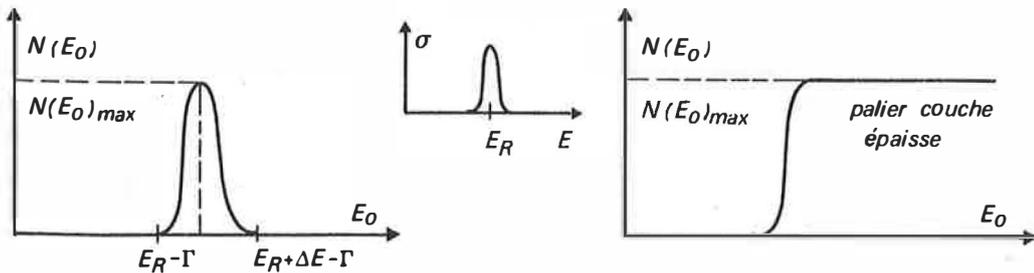
pour une énergie $E_o = E_R + \frac{\Delta E}{2}$

- b) La cible est épaisse, Γ négligeable devant ΔE , l'expression précédente (2) s'écrit :

$$N(E_o) = K Q \sigma_R \frac{C_E}{dE/dx} \frac{\Gamma}{2} \left[\text{Arctg} \left(\frac{E_o - E_R}{\Gamma/2} \right) + \frac{\pi}{2} \right]$$

Ce rendement tend asymptotiquement vers un maximum $N(E_o)_{\text{max}}$, donné par :

$$(3) \quad N(E_o)_{\text{max}} = N(E_o, \infty) = K Q \sigma_R \frac{C_E}{dE/dx} \frac{\Gamma}{2} \pi$$



a) Couche mince

b) Couche épaisse

Figure 21 -

Le rapport de ces rendements maximaux pour deux cibles mince et épaisse de même nature s'exprime :

$$\frac{N(E_0) \text{ max. couche mince}}{N(E_0) \text{ max. couche épaisse}} = \frac{N(E_0, \Delta E)}{N(E_0, \infty)} = \frac{2}{\pi} \text{ Arctg} \left(\frac{\Delta E}{\Gamma} \right)$$

Il peut servir pratiquement à la détermination de ΔE .

L'établissement du spectre $N(E_0)$ en fonction de E_0 (voir figure 22) met en évidence des aires (S), bornées entre deux limites E_{01} et E_{02} (incluant E_R) dont la détermination va permettre le dosage et l'établissement de profils. L'aire $S(\Delta E)$ correspondant à la couche mince résulte de l'intégration sur toutes les valeurs de E_0 , soit :

$$S(\Delta E) = \int_{-\infty}^{+\infty} N(E_0) dE = K Q \sigma_R \frac{C_E}{dE/dx} \frac{\Gamma}{2} \pi \cdot \Delta E = N(E_0, \infty) \cdot \Delta E$$

Dans le cas de la couche épaisse homogène, l'intégration entre les deux limites E_{01} et E_{02} conduit immédiatement à :

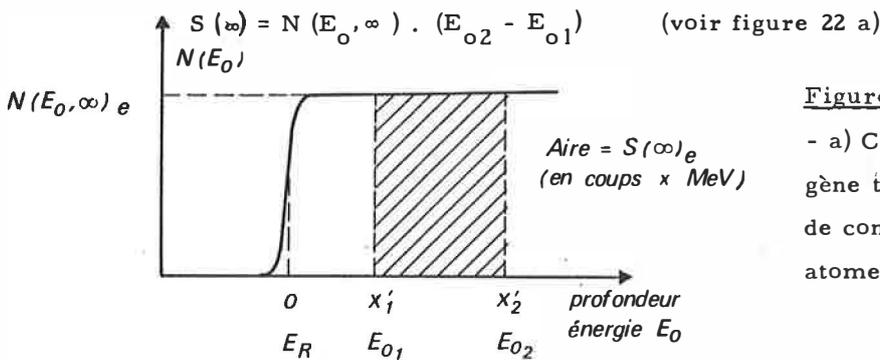
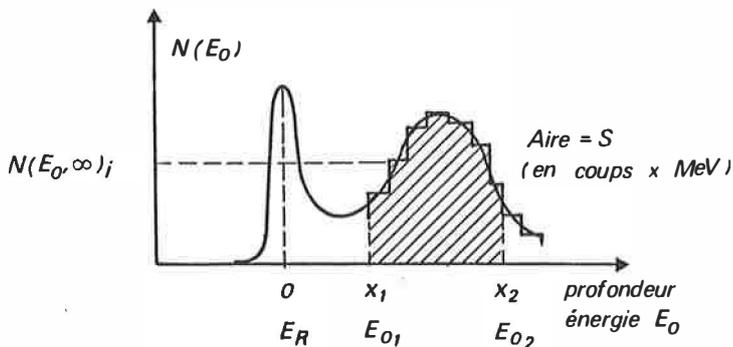


Figure 22 -

- a) Cas de la couche épaisse homogène tel qu'un étalon hydrogéné e, de concentration constante C_E en atomes . cm^{-3}



- b) Cas d'un profil d'un matériau A de concentration globale m en atomes . cm^{-2} et de concentration locale C_i en atomes . cm^{-3} .

Dans le cas pratique du tracé des profils de concentration (figure 22 b) on peut diviser l'intervalle $(E_{02} - E_{01})$ en fractions de concentration constante C_x d'épaisseurs ΔE suffisamment grandes pour que chacun de ces intervalles soit considéré comme une cible épaisse. Chacun des points du profil correspondant à l'énergie E_{0x} est décrit par une expression du type (3) et l'aire totale correspondante s'exprime par :

$$S = \int_{E_{01}}^{E_{02}} K Q \sigma_R \frac{\Gamma}{2} \pi \frac{C_E}{dE/dx} dE$$

c'est-à-dire : $S = (K Q \sigma_R \frac{\Gamma}{2} \pi) \int_{x_1}^{x_2} C_x dx$

$$S = k' m \text{ ou } m = \frac{1}{k'} S = k S$$

en rappelant que m est la teneur globale en atomes $\cdot \text{cm}^{-2}$ dans l'intervalle d'épaisseur $(X_2 - X_1)$ considéré. ($m = \int_{x_1}^{x_2} C_x dx$.)

La comparaison entre cette aire S et l'aire $S(\infty)_e$ obtenue avec les mêmes bornes pour un étalon

épais conduit au rapport :

$$\frac{S}{S(\infty)_e} = \frac{Q}{Q_e} \cdot \frac{m (dE/dx)_e}{C_e (E_{o2} - E_{o1})} \quad \text{avec} \quad \frac{S(\infty)_e}{(E_{o2} - E_{o1})} = N(E_o, \infty)_e$$

d'où
$$m = \frac{Q_e}{Q} \cdot \frac{S}{N(E_o, \infty)_e} \cdot \frac{C_e}{(dE/dx)_e} \quad \text{en atomes} \cdot \text{cm}^{-2}$$

que l'on peut aussi écrire : $= \frac{Q_e}{Q} \cdot \frac{S}{S(\infty)_e} \cdot m_e$

m_e étant la teneur globale de l'étalon en atomes $\cdot \text{cm}^{-2}$ dans l'intervalle d'épaisseur $X'_1 - X'_2$ correspondant à $E_{o2} - E_{o1}$.

Naturellement chacun des points N_x d'un profil correspondant à une concentration C_x liée à la concentration étalon par :

$$C_x = C_e \cdot \frac{N_x}{N_e} \cdot \frac{(dE/dx)}{(dE/dx)_e} \quad \text{en atomes} \cdot \text{cm}^{-3}$$

On peut envisager diverses expressions des concentrations liées entre elles par la relation :

$$C_{(\text{at} \cdot \text{cm}^{-3})} = P_{(\text{at} \cdot \text{g} \cdot \text{g}^{-1})} \cdot d_{(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})} \cdot \mathcal{N} = T_{(\text{at} \cdot \text{at}^{-1})} \cdot \frac{d \cdot \mathcal{N}}{M(\text{g})}$$

$$\mathcal{N} = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ et } M : \text{masse atomique (ou moléculaire) de la matrice.}$$

- b) Les étalons

Comme on a pu le remarquer, les mesures quantitatives nécessitent l'utilisation de cibles étalons de concentrations en hydrogène connues. Deux types d'étalons ont été employés ; des cibles de formule chimique connue (minéraux ou plastiques) et des cibles implantées en hydrogène.

Les minéraux sont :

- le mica type "muscovite" de formule $K Al_3 Si_3 O_{10} (OH)_2$ et de concentration $P_{\text{mica}} = \frac{2}{398}$ (= 0,005 at - g \cdot g $^{-1}$ ou 5000 ppm massique)

- la tourmaline type "schörlite" de formule $Na (Fe, Mn)_3 Al_6 (BO_3)_3 [Si_6 O_{18}] (OH)_4$ et de concentration $P_{\text{tourmaline}} = \frac{4}{1054}$ (= 0,0038 at \cdot g \cdot g $^{-1}$ ou 3800 ppm massique)

Les plastiques sont :

- le kapton de formule $C_{22} H_{10} N_2 O_5$ et de concentration $P_{\text{kapton}} = \frac{10}{382}$ (= 0,026 at - g \cdot g $^{-1}$ ou 26000 ppm massique)

- le mylar de formule $C_{19} H_{16} O_7$ et de concentration $P_{\text{mylar}} = \frac{16}{356}$

(= 0,045 at - g . g⁻¹ ou 45000 ppm massique). En fait, ce dernier étalon n'a pas été utilisé pour le moment par suite de sa faible tenue mécanique. Ce problème a été rencontré aussi avec les micas et kaptons. Même avec un dépôt d'or pour augmenter l'écoulement des charges et des calories, ces cibles ne tenaient pas sous le faisceau. La solution a été d'augmenter les épaisseurs (50 microns pour le mica et pour le kapton) et de travailler avec des faisceaux défocalisés et de faible intensité (10 nA pour le mica, 5 nA pour le kapton). Par contre la tourmaline est parfaitement stable sous le faisceau et c'est le seul étalon qu'on puisse utiliser dans les conditions normales d'analyse (50 à 150 nA bien focalisés).

Des cibles implantées en hydrogène constituent la deuxième série d'étalonnage. Ce sont des disques de silicium polycristallin implantés à 7⁰ par rapport à l'axe < 1, 0, 0 >. Ces cibles réalisées au C. E. N. Grenoble ont été analysées par Ligeon avec la réaction nucléaire $^1_1\text{H} (^{11}\text{B}, \alpha) \alpha$. Elles diffèrent les unes des autres selon la profondeur d'implantation (liée à l'énergie d'implantation) et la dose implantée :

- implantées à $3 \cdot 10^{16}$ atomes . cm⁻² et à E = 1,5 - 3 - 20 - 30 KeV
- implantées à 10^{17} atomes . cm⁻² et à E = 10 KeV.

La comparaison des étalons des deux types permet tout à la fois la vérification de leur cohérence et la détermination du facteur d'étalonnage k défini précédemment.

$$k = \frac{m_i}{s_i} = \frac{C_j}{N_j (dE/dx)_j}$$

En fait la connaissance précise des pouvoirs d'arrêt pose quelques problèmes. Pour le mica, le kapton et la tourmaline des mesures expérimentales sont à priori très délicates. Une des solutions envisagées au laboratoire serait d'amincir suffisamment ces cibles (en particulier pour le mica et le kapton) pour les rendre auto-portantes et mesurer directement la perte d'énergie, en détectant les ions azote à l'arrière des cibles. Pour le moment ces manipulations n'ont pas été réalisées par suite de la difficulté que l'on a à amincir ces cibles jusqu'à des épaisseurs de l'ordre du micron.

La connaissance du pouvoir d'arrêt dans le silicium est primordiale, vu l'importance de ce matériau. La valeur donnée dans la littérature varie de 6⁽⁶⁷⁾ à 6,5⁽⁵¹⁾ MeV . mg⁻¹ . cm². Pour le silicium cristallin une expérience est en cours, les résultats n'étant pas exploitables pour le moment. Elle consiste à implanter des protons ($5 \cdot 10^{16}$ atomes . cm⁻²) à l'interface d'un S. O. S. (silicon on sapphire) et à matérialiser cet interface par une dissymétrie dans le pic d'implantation, soit initialement, soit après des recuits. On pourrait ainsi remonter au pouvoir d'arrêt, étant donné que pour une telle cible, l'épaisseur de la couche de silicium peut être connue très précisément.

Pour le silicium amorphe, on a travaillé sur des couches hydrogénées de 6000 à 8000 Å déposées par pulvérisation. Ces cibles ont été analysées en hydrogène et leurs épaisseurs ont été mesurées en retrodiffusion élastique de particules $^4_2\text{He}^{2+}$ de 3,7 MeV environ, le pouvoir d'arrêt des particules alpha étant assez bien connu. On trouve à 10 % près une valeur de 6,5 MeV . mg⁻¹ . cm² confirmant ainsi la valeur de LANFORD⁽⁵¹⁾. De plus quand on calcule des concentrations d'hydrogène dans le silicium, sur des cibles analysées par d'autres

laboratoires, en particulier par Ligeon avec le bore, le meilleur accord avec les valeurs annoncées par ces laboratoires est obtenu quand on prend 6,5 au lieu de 6 MeV . mg⁻¹ . cm². Une dernière confirmation de cette valeur est la mesure du maximum du pic d'implantation des cibles de silicium implantées, présentée au chapitre II de la deuxième partie.

Les différentes valeurs du pouvoir d'arrêt sont présentées dans le tableau 9 pour l'azote 15 mais aussi pour l'oxygène 16 qui permet la comparaison entre différentes références :

	Mylar	Mica	Kapton	Tourmaline	Silicium	Aluminium
O ¹⁶	(67) 13,04 à 13,12 13,16 ^(a) (74) 11,2 à 11,3	9,27 ^(a) 8,45 ⁽⁷⁴⁾	12,59 ^(a)			
N ¹⁵	10,98 ⁽⁶⁷⁾ 11,02 ^(a)	7,81 ^(a)	10,60 ^(a)	6,7 ^(a)	5,95 ⁽⁶⁷⁾ 6,5 ⁽⁵¹⁾	6,13 ⁽⁶⁷⁾ 7,4 ⁽⁷⁵⁾ 5,95 à 6,48 ⁽⁷⁶⁾

Tableau 9 - Pouvoir d'arrêt électronique des ions N¹⁵ et O¹⁶ en MeV . mg⁻¹ . cm² pour des énergies comprises entre 0,4 et 0,5 MeV . amu⁻¹

(a) Application de la loi de Bragg avec les valeurs de Northcliffe et al. (67)

La comparaison des étalons à l'aide du facteur k est en fait très instructive et nous a permis de constater la fragilité ou l'instabilité de certains d'entre eux sous faisceau, ce qui conduit pour leur utilisation à une procédure particulière. Le tableau 10 illustre cette comparaison. Les valeurs de k sont normalisées à une intégration de 10 µ C.

Etalons	k
Mica	7,35 . 10 ¹⁴ à 6,06 . 10 ¹⁴ (série de 10 mesures)
Kapton	7,53 . 10 ¹⁴ à 5,48 . 10 ¹⁴ (série de 10 mesures)
Tourmaline	8,17 . 10 ¹⁴ à 10,2 . 10 ¹⁴
Implanté 1,5 KeV à 3 . 10 ¹⁶ atom . cm ⁻²	8,22 . 10 ¹⁴
Implanté 20 KeV à 3 . 10 ¹⁶ atom . cm ⁻²	7,12 . 10 ¹⁴
Implanté 30 KeV à 3 . 10 ¹⁶ atom . cm ⁻²	6,46 . 10 ¹⁴
Implanté 10 KeV à 10 ¹⁷ atom . cm ⁻²	7,29 . 10 ¹⁴
	20 %

Tableau 10 - Domaine de variation du facteur d'étalonnage k suivant les étalons utilisés.

Pour les mica, kapton et tourmaline, les résultats sont assez éloignés (jusqu'à 50 %). Or ceci constitue les résultats bruts de tout un ensemble de manipulations avec des conditions différentes : intensité de faisceau, focalisation, durée d'intégration, épaisseurs des cibles. Ces variations nous ont conduit à être prudents pour réaliser ces étalonnages. Toutes ces cibles, selon les conditions d'analyse, peuvent évoluer sous le faisceau jusqu'à se détériorer complètement. Par exemple, le kapton peut perdre jusqu'à 50 % de son hydrogène lorsque l'analyse

est réalisée sur un même point, à une intensité relativement faible pourtant (7 nA.). Pour le mica, plus d'une vingtaine de résultats cohérents (< 10 %) ont été obtenus avec des micas de 18 et 50 microns d'épaisseurs, alors que dans les mêmes conditions d'analyse ($i \approx 5$ nA), un mica de 10 microns d'épaisseur crevait instantanément (après 1 ou 2 μ C).

Pour toutes ces raisons on a cherché à obtenir les profils initiaux, appelés "profils à la dose zéro" (voir deuxième partie), c'est-à-dire à s'affranchir de l'effet du faisceau en intégrant des charges très faibles (0, 2 à 1 μ C) et en changeant de point d'impact à chaque comptage. On trouve alors un très bon accord entre le kapton et le mica et ceci sur un grand nombre de mesures :

$$\begin{aligned} k_{\text{kapton}} &= 7,02 \cdot 10^{14} \\ k_{\text{mica}} &= 7,13 \cdot 10^{14} \end{aligned}$$

Par contre la tourmaline donne $k = 8,17 \cdot 10^{14}$ pour les "doses zéro". Il semble que celle dont nous disposons ait une concentration inférieure à la concentration théorique, conséquence peut-être de son très mauvais état de surface (fissures visibles à l'oeil).

En conclusion, nous soulignons l'importance de s'entourer de toutes les précautions nécessaires pour l'analyse des étalons de façon à ce qu'ils n'évoluent pas sous faisceau.

II. 3. 3. Sensibilité et limite de détection

La sensibilité S d'une méthode est caractérisée par la variation minimale qu'il faut imposer à la grandeur mesurée, c'est-à-dire à la concentration, pour obtenir une variation significative du résultat de la mesure. Les récentes définitions ⁽⁷⁷⁾ donnent pour l'expression de la sensibilité en termes statistiques : $S = \frac{a}{D} k_S \sigma_n$

a est la pente de la droite d'étalonnage en (concentration) (coups)⁻¹ (μ C)

D est la dose intégrée en (μ C)

σ_n est l'écart type sur la mesure. En considérant que les résultats des mesures sont distribués suivant une loi de Poisson on a : $\sigma_n = \sqrt{n \cdot D}$

n est le nombre de coups net par microcoulomb.

Si N est le nombre de coups total par microcoulomb, $n = N - f$.

f représente le blanc de la mesure en coups par microcoulomb. Or le fond total F est pratiquement indépendant du temps de comptage et proportionnel à la charge intégrée, ceci pour des temps pas trop élevés n'excédant pas quelques minutes. On peut écrire $F = f \cdot D$, ce qui a été vérifié en faisant varier les temps de comptage soit en intégrant une dose constante (variation de l'intensité), soit en fixant l'intensité (variation de la dose). Ainsi l'expression de S devient :

$$S = a k_S \sqrt{\frac{n}{D}}$$

k_S est un facteur statistique dépendant des risques α et β que l'on se fixe d'après les définitions statistiques habituelles ⁽⁷⁷⁾. Pour des risques α et β fixés à 10%, on a $k_S \approx 4,5$ donc :

$$S = 4,5 a \sqrt{\frac{n}{D}}$$

Il importe de ne pas confondre la sensibilité de la méthode avec sa limite de détection ou seuil de détection. La limite de détection L est la plus faible valeur de la concentration dont la méthode d'analyse permette d'affirmer qu'elle n'est pas nulle. Toujours en termes statistiques

on définit L par : $L = \frac{a}{D} (k_d \sigma_f + k'_d)$

σ_f est l'écart type sur le fond (ou blanc). En considérant que le fond est distribué comme la mesure, suivant une loi de Poisson et qu'il est comme on vient de le dire proportionnel à la dose, on a : $\sigma_f = \sqrt{f \cdot D}$

k_d et k'_d sont des facteurs statistiques dépendant des risques α et β que l'on se fixe ⁽⁷⁷⁾. Pour $\alpha = \beta = 10\%$ on a $k_d = 4,1$ et $k'_d = 1,9$ et l'expression de L est alors :

$$L = \frac{a}{D} (4,1 \sqrt{f \cdot D} + 1,9)$$

Le fond ou blanc f est obtenu en réalisant des comptages sur une cible ultra-pure de silicium à une énergie incidente supérieure à la résonance. Dans ces conditions $f = 5 \pm 0,5$ coups/ μ C

Application au silicium :

L'étalonnage donne $a = 7,8 \cdot 10^{-6}$ (at - g/g) (coups)⁻¹ (μ C)
 $= 7,8$ (ppm) (coups)⁻¹ (μ C)
 $= 0,0218$ (at %) (coups)⁻¹ (μ C)

La figure 23 montre l'évolution de la sensibilité en fonction de la concentration.

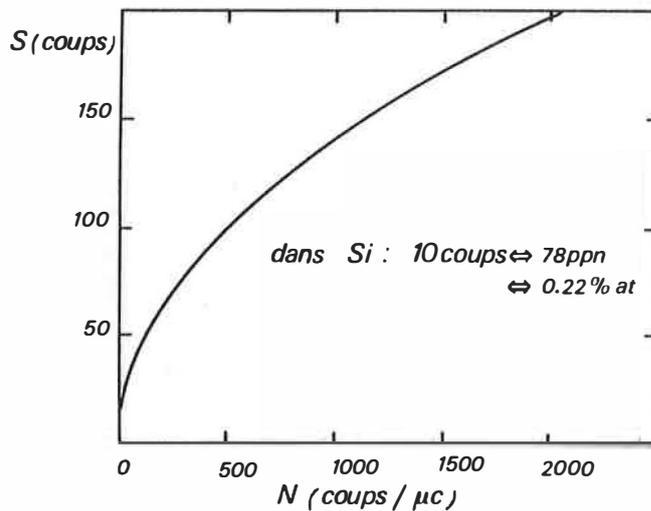


Figure 23 -

Le tableau 11 indique l'influence de la dose intégrée sur la sensibilité et la limite de détection :

D	S (cible à 20 % at)		L	
	ppm	at %	ppm	at %
1 μ C	1100	3,1	80	0,2
10 μ C	350	1	25	0,06

Tableau 11 - Evolution de la sensibilité et de la limite de détection en fonction de la dose intégrée.

Ces résultats sont obtenus avec le cristal plan (4" . 4"). Pour une intensité de 100 nA, l'intégration d'un microcoulomb nécessite 10 secondes. On peut améliorer les valeurs présentées dans le tableau 11 en augmentant l'efficacité de détection, soit en optimisant le réglage de la fenêtre γ de façon à réaliser le meilleur rapport pic/fond, soit en utilisant un

cristal plus performant du point de vue de la géométrie de détection comme c'est le cas avec le cristal puits. En effet l'efficacité est multipliée par un facteur 1,5 par rapport au cristal plan (4" . 4"), alors que le fond est pratiquement inchangé ($f = 5$ coups/ μ C) du fait du faible volume du cristal (600 cm³ contre 800 cm³). Pour le silicium, la sensibilité passe alors de 1100 à 900 ppm pour un échantillon de concentration atomique 20 %, et la limite de détection passe de 80 à 50 ppm.

On peut aussi reculer la limite de détection en abaissant le fond. Le rayonnement gamma étudié étant de relativement haute énergie (4,43 MeV) il est bien séparé du bruit à basse énergie (électronique principalement) et est donc dû aux rayons cosmiques et aux interactions du faisceau le long de la ligne. On agit sur ce bruit en protégeant le cristal le mieux possible d'où l'importance du blindage en plomb, mais aussi en contrôlant parfaitement le faisceau : celui-ci doit être bien stabilisé et focalisé, sous risque de "lècher" certaines pièces métalliques. On constate par exemple que le fond augmente d'un facteur deux ou trois, si le faisceau atteint le bord du diaphragme; cette augmentation n'est pas due aux réactions créées au niveau de ce diaphragme car il est situé à plus d'un mètre du détecteur (fond très faible quand on intercepte entièrement le faisceau à ce niveau), mais à une faible partie du faisceau qui est diffractée et qui frappe l'environnement de la chambre.

Remarque :

Influence de la couche de contamination de surface :

On s'intéresse ici à l'influence de la réanalyse de la surface sur un comptage en profondeur ($E_o > E_R$) donc réanalyse par la section efficace à $E_o > E_R$. En reprenant le même type de calculs que ceux utilisés (I. 2. du chapitre II) pour l'estimation expérimentale des sections efficaces et en prenant la largeur $\Delta x'$ de la couche de surface telle que :

$$\Delta x' = \frac{n' \Gamma}{dE/dx} \quad \text{avec } n' = 1 \text{ ou } 2 \quad \text{on a :}$$

$$\frac{N}{N(E_o, \infty)} = \frac{\sigma_F}{\sigma_R} \cdot \frac{n'}{\text{Arctg } n'}$$

Ayant estimé $\frac{\sigma_F}{\sigma_R}$ à $\frac{1}{2500}$ on doit avoir $\frac{N}{N(E_o, \infty)}$ proche de $\frac{1}{1000}$. C'est bien ce qui est constaté expérimentalement. Les valeurs \bar{F} présentées ci-dessous sont des moyennes réalisées sur une dizaine de comptages à $E_o = 6,6$ MeV sur une cible de silicium ultra-pure :

En vide propre : $N(E_o, \infty) = 200$ coups/ μ C et $\bar{F} = 4,3$ coups/ μ C
(piègage à N₂ liquide)

En vide classique : $N(E_o, \infty) = 1000$ coups/ μ C et $\bar{F} = 5,7$ coups/ μ C

La valeur de \bar{F} en vide propre constitue le blanc f de l'analyse. Ainsi on a en vide classique :

$$\frac{N}{N(E_o, \infty)} = \frac{\bar{F} - f}{N(E_o, \infty)} = \frac{1,4}{1000} \quad \text{donc proche du rapport } \frac{1}{1000} \text{ prévu.}$$

Aux faibles intégrations ($D = 1 \mu$ C) l'augmentation du fond est donc insignifiante pour perturber l'analyse. Par contre, si l'analyse que l'on a à effectuer requiert une haute sensibilité (concentration très faible d'hydrogène) et que l'on est conduit à intégrer des charges beaucoup plus grandes, par exemple 10 μ C, cette influence devient non négligeable. Ainsi un

fond de 50 coups pour 10 μ C en vide propre, peut augmenter de 10, 20, ... coups en vide classique, selon que la surface est 10, 20, ... fois plus grande. On constate alors toute l'importance de travailler en vide propre de façon à réduire les couches de surface.

II. 3.4. Résolution en profondeur - straggling

La résolution en profondeur R_x est liée à la largeur totale Γ_t de la résonance à la profondeur x .
$$R_x = \frac{\Gamma_t}{dE/dx}$$

avec $\Gamma_t = (\Gamma_R^2 + \Gamma_S^2 + \Gamma_i^2)^{1/2}$

Comme on l'a vu au chapitre II, la valeur admise actuellement pour la largeur de la résonance est $\Gamma \approx 6$ à 7 KeV.

Pour la distribution en énergie du faisceau, on peut considérer qu'avec l'accélérateur V. D. G. 4 MeV utilisé, qu'à $E_0 = 6$ MeV on a $\Gamma_i = 6$ KeV (1 %). La distribution due au straggling, Γ_S , est la plus difficile à évaluer. Dans ce domaine d'énergie on peut utiliser la théorie de Bohr⁽⁷⁸⁾.

La distribution énergétique est alors une fonction de Gauss dont la variante est :

$$\Omega_B^2 = 4 \pi e^4 Z_1^2 N Z_2 \Delta x$$

$$\text{et } \Gamma_S = 2,35 \Omega_B \text{ soit } \Gamma_S = 1,2 \cdot 10^{-9} \sqrt{Z_1^2 N Z_2 \Delta x} \text{ en keV}$$

Z_1 et Z_2 sont les numéros atomiques du projectile et de la cible.

N est le nombre d'atomes cibles par cm^3

Δx est l'épaisseur de la cible en cm.

Les calculs donnent pour les 5 éléments C, Al, Si, Fe et Au les résultats présentés à la figure 24.

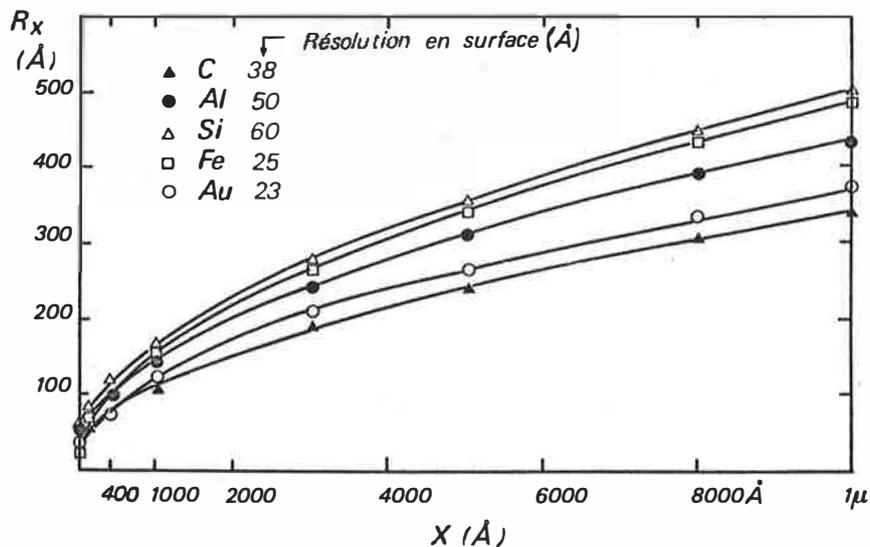


Figure 24 - Evolution de la résolution en profondeur en fonction de l'épaisseur analysée (théorie de Bohr appliquée au straggling).

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE I

ANALYSE DE SURFACE ET INTERPRETATION DE L'EVOLUTIONDE L'HYDROGENE SOUS BOMBARDEMENT D'IONS ^{15}N

La méthode d'analyse étant basée sur l'exploration de l'échantillon par la résonance, l'information obtenue pour une énergie incidente égale à l'énergie de résonance, concerne une zone superficielle d'une cinquantaine d'angströms environ, correspondant bien évidemment à la largeur de la résonance. Il est intéressant de noter que cette épaisseur est typiquement de l'ordre de grandeur des zones concernées par la contamination superficielle. Ainsi on possède un remarquable outil d'étude des phénomènes de surface pour autant que l'hydrogène incorporé se situe à un faible niveau de concentration.

L'observation systématique de ces couches hydrogénées de surface montre que l'hydrogène évolue en fonction de la dose d'ions incidents reçue. Ce phénomène a été signalé quel que soit le type d'ions utilisés, bore (79), fluor (80) ou azote (64). Deux évolutions typiques vers une valeur d'équilibre peuvent se présenter, avec ou sans minima; cette distinction semblant surtout liée à la qualité du vide mais aussi au niveau initial de concentration. La forme exacte des courbes dépend aussi du matériau, comme on peut le constater sur la figure 25.

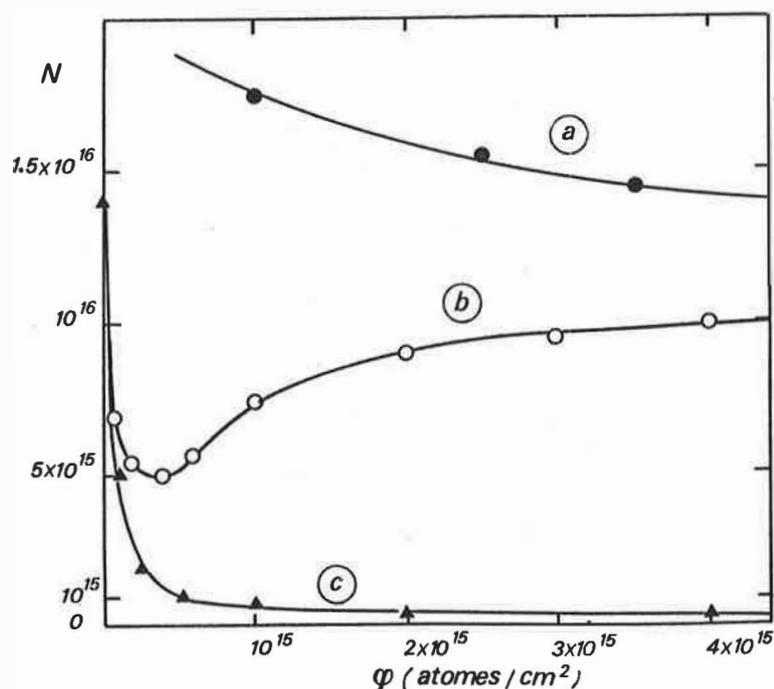


Figure 25 - Evolutions typiques extrêmes observées sur des couches de surface en fonction de la dose d'ions ^{15}N reçue.

- a) Aluminium - vide classique (sans piègeage azote liquide) avec grande concentration initiale.
- b) Aluminium - vide classique (sans piègeage azote liquide).
- c) Alumine amorphe - vide propre.

Il a déjà été rapporté (81) que la qualité du vide (présence d'hydrocarbures ou de vapeur d'eau) influence l'évolution de contaminants tels que oxygène et carbone, même si leur évolution sous bombardement n'est pas identique. Cette évolution avait été interprétée en terme de redéposition à l'impact du faisceau. Ici la forme expérimentale de l'évolution de l'hydrogène, notamment en mauvais vide, suggère une compétition entre départ d'hydrogène sous bombardement et redépôt. Cette compétition est clairement indiquée par la courbe b de la figure 25 où en fonction de la dose reçue, on constate systématiquement une diminution initiale de l'hydrogène superficiel suivie d'une remontée et d'un plateau qui traduit alors un équilibre dynamique dépendant de paramètres qu'on identifiera dans le paragraphe suivant.

I. 1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

I. 1. 1. Influence de la qualité du vide

La pression gazeuse résiduelle est incontestablement le paramètre le plus important des évolutions des couches de surface. Plus que sa valeur limite, c'est sa qualité qui importe. Le passage d'un vide qu'on qualifiera de "classique" c'est-à-dire obtenu sans piègeage à azote liquide, à un vide "propre" résultant de l'utilisation de plaques proches des cibles refroidies à la température de l'azote liquide, n'apporte ici qu'un gain d'une décade (10^{-6} Torr à 10^{-7} Torr); par contre son effet est caractéristique : l'évolution croissante en vide classique devient décroissante en vide propre comme on peut le constater sur la figure 26 (passage de la courbe a à la courbe b). Si l'on enlève le dewar d'azote liquide dans lequel plonge le doigt froid, l'évolution redevient de nouveau croissante (courbe c).

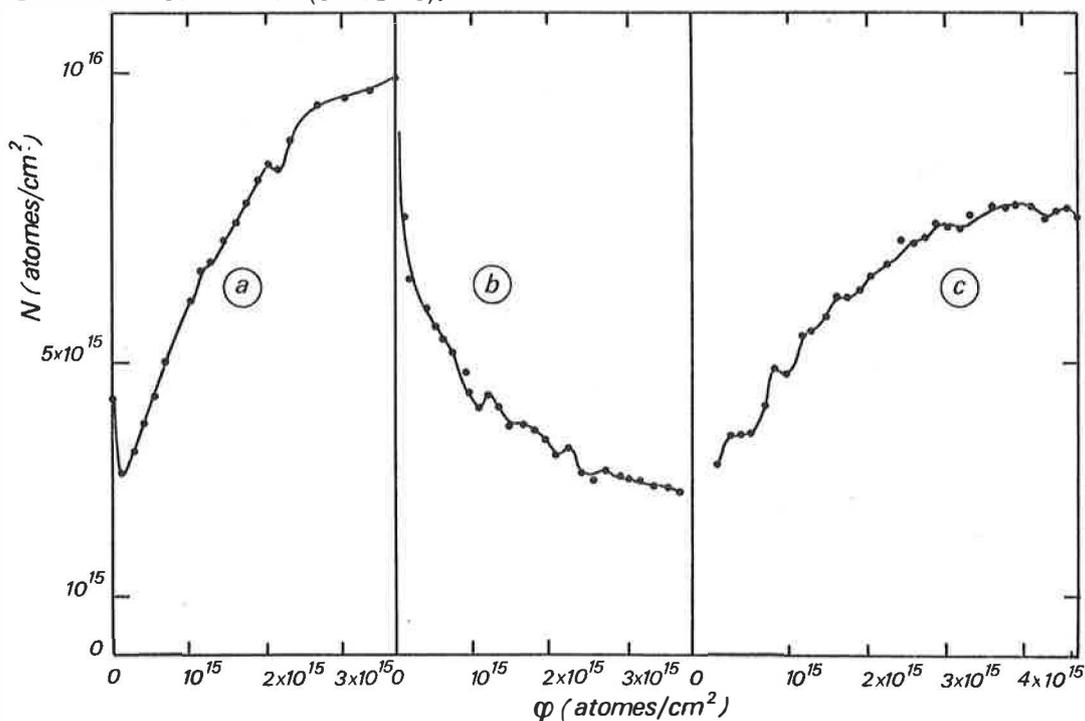


Figure 26 - Influence de la qualité du vide sur l'évolution de la couche de surface d'un

échantillon d'aluminium (même point d'impact)

- a) Vide classique
- b) passage en vide propre
- d) retour à un vide classique

Ce type de courbes a été obtenu pour tous les cas examinés, c'est-à-dire indépendamment de la nature de la cible (silicium, silice, aluminium, alumine) et des conditions d'analyses (intensité du faisceau). Une seule restriction est à faire pour des cibles d'aluminium écroui de concentration initiale très élevée et qui donnaient donc des évolutions déjà décroissantes (courbe a figure 25) en vide classique. Par contre les valeurs d'équilibre en vide classique et en vide propre sont dans tous les cas dans un rapport supérieur à un ordre de grandeur. Ces valeurs sont typiquement de 10^{16} atomes . cm^{-2} en vide classique et 10^{15} à 10^{14} atomes . cm^{-2} en vide propre.

I. 1. 2. Rôle du faisceau d'analyse

Deux types d'effets ont été mis en évidence : un effet de densité de courant en jouant soit sur l'intensité soit sur la focalisation et un effet "d'impact" du faisceau caractérisé par un temps de repos entre chaque mesure (faisceau stoppé) ou par un déplacement de la zone analysée.

a) Influence de la densité de courant

L'évolution de l'hydrogène de surface peut être suivie à intensité constante en faisant varier la focalisation du faisceau (figure 27) ou à focalisation constante en faisant varier l'intensité (figure 28). Les différents niveaux d'équilibre sont fonction de la densité de courant et décroissent avec celle-ci. Ces niveaux sont retrouvés quand on revient aux valeurs antérieures (a' \equiv a et c' \equiv c). Les courbes de la figure 28 montrent de plus que l'évolution de l'hydrogène de surface est différente quand l'intensité augmente et qu'on décrit alternativement l'une ou l'autre courbe (la courbe f ayant été obtenue sur un autre point d'impact).

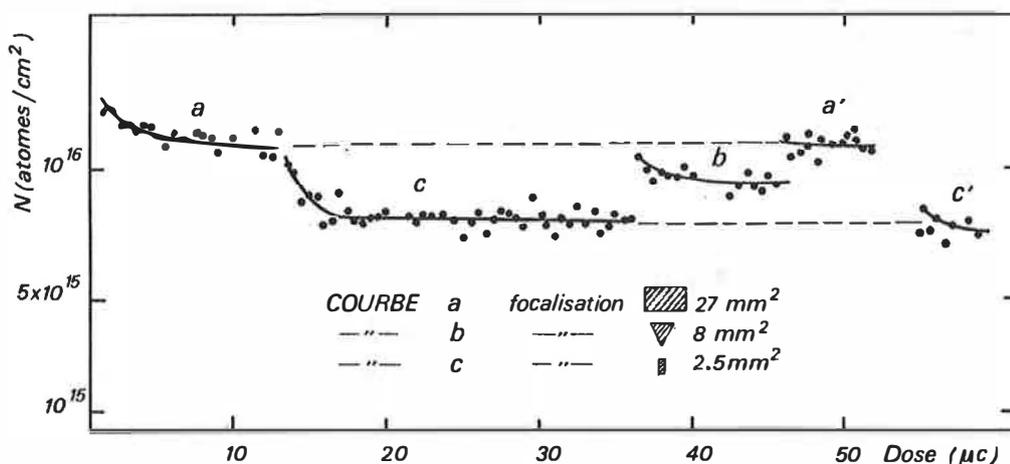


Figure 27 - Influence de la focalisation du faisceau sur l'évolution de la couche de surface d'un échantillon d'aluminium.

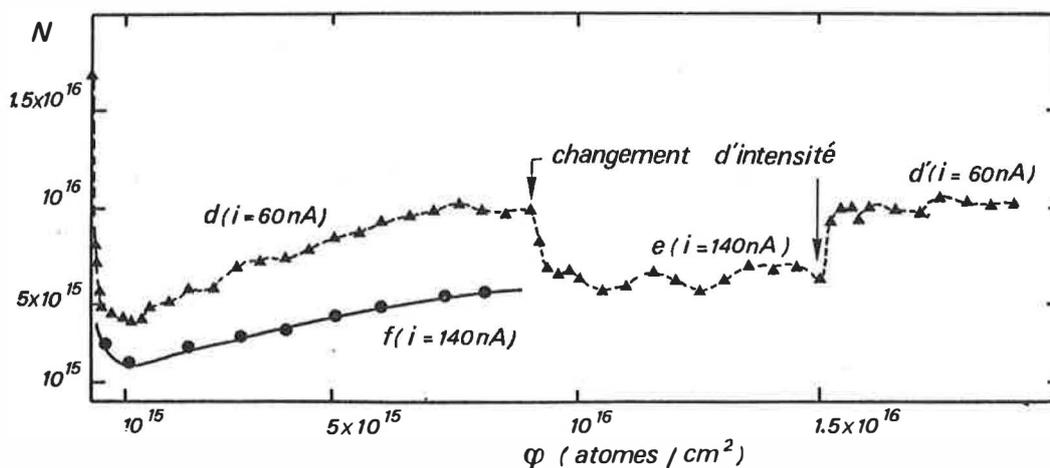


Figure 28 - Influence de l'intensité du courant sur l'évolution de la couche de surface d'un échantillon d'aluminium. (la courbe f est obtenue sur un autre point d'impact).

b) Effets d'impacts

Chaque comptage peut être effectué le faisceau restant en permanence sur la cible, ou bien commandé par l'ouverture et la fermeture automatique d'une plaque d'arrêt. L'évolution des teneurs de surface est alors différente comme le montre la figure 29. Le passage du régime impacts répétés à faisceau en permanence sur la cible (a → a' figure 29) se traduit par une décroissance immédiate de l'évolution et passage à un régime sensiblement différent. Pour mieux cerner ce phénomène, la figure 30 montre la rupture dans l'évolution que produit l'arrêt du faisceau au cours d'une évolution où le faisceau est en permanence sur la cible. Aussi bien en vide classique qu'en vide propre on constate après la réouverture de la plaque d'arrêt une remontée de l'hydrogène de surface, et un retour au niveau de ce qu'aurait dû être l'évolution sans cet arrêt du faisceau. Ainsi chaque comptage dans la courbe a de la figure 29 intègre cette remontée initiale après la fermeture de la plaque d'arrêt. Ceci montre d'ores et déjà que le phénomène de redépôt se poursuit au-delà du temps d'interaction du faisceau suggérant une réactivité particulière de la surface irradiée.

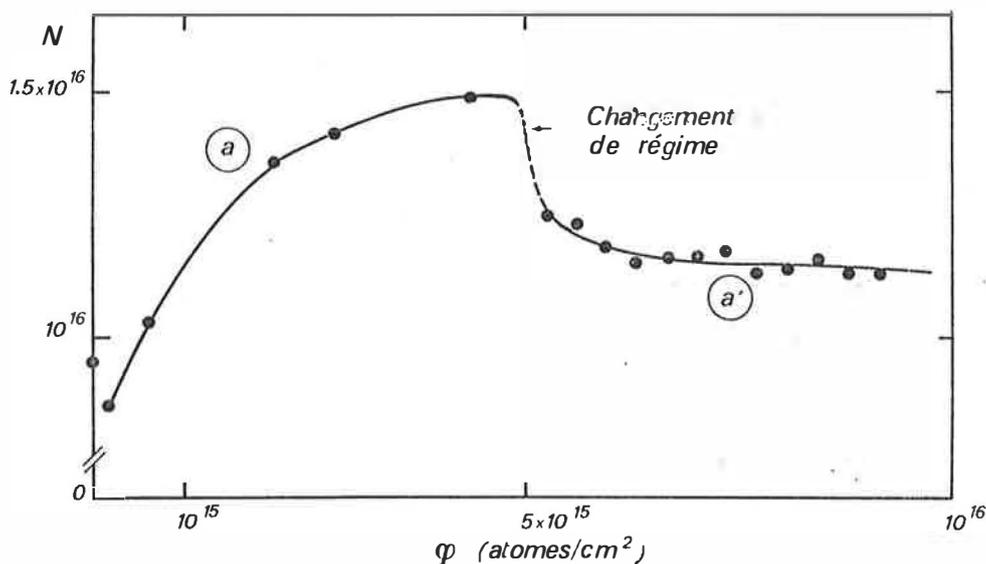


Figure 29 - Mise en évidence de la différence des niveaux de stabilité quand le faisceau est en permanence ou non sur la cible (échantillon d'aluminium en vide classique).

Il est également frappant de constater que, comme le montre la figure 31, l'évolution en vide propre n'est pas la même suivant que la zone analysée n'a jamais été bombardée au préalable (deux points distincts correspondant aux courbes a et b de la figure 31), ou suivant que cette zone a déjà été irradiée en vide classique (courbes c et d de la même figure 31). L'équilibre s'établit alors à un niveau plus élevé et après un temps plus long : ceci constitue la mise en évidence de la formation d'un composé hydrogéné dont la cinétique d'évolution est différente.

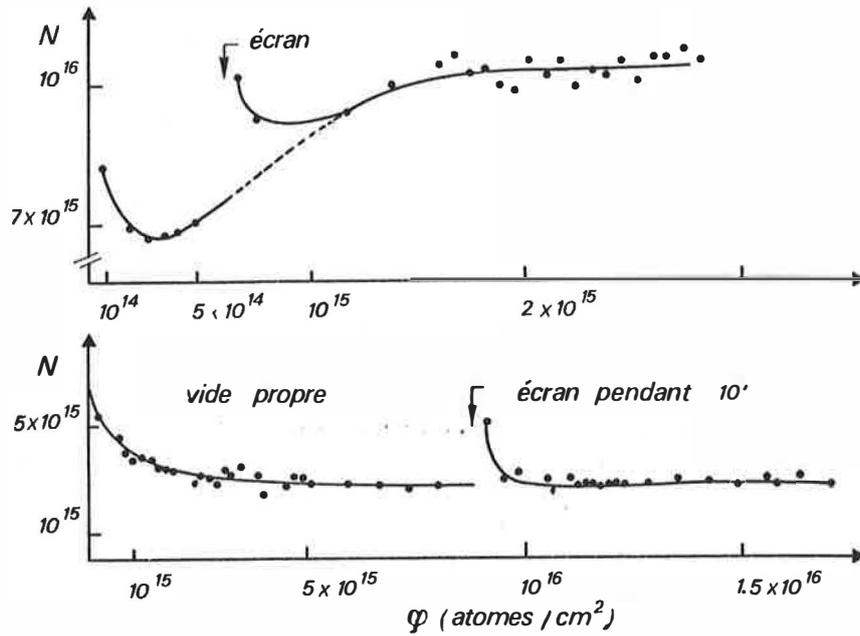


Figure 30 - Effet de l'interruption du faisceau sur une évolution en vide classique (a) et en vide propre (b)

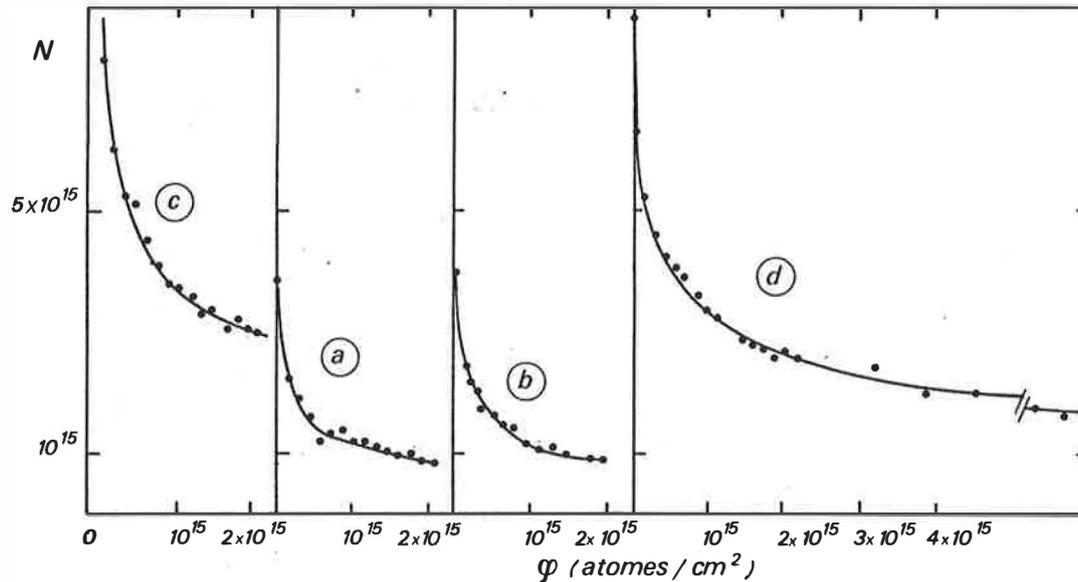


Figure 31 - Effet d'impact : évolution en vide propre (échantillon d'aluminium) sur des zones non encore irradiées (courbes a et b) ou déjà irradiées en vide classique (courbes c et d).

I. 2. INTERPRETATIONS

Nous avons déjà constaté au cours de l'étude de la forme expérimentale de la résonance qu'une distinction semblait nécessaire entre deux types d'atomes d'hydrogène. Une telle situation a été modélisée par TOYA (82) qui propose pour l'hydrogène au voisinage de la surface d'un matériau en équilibre avec le vide résiduel différents états. Deux types d'atomes en rendent compte : les atomes s de type interstitiel mais au voisinage de la surface, ce qui leur confère une énergie de liaisons sensiblement moins importante que ceux répartis en profondeur, et les atomes r simplement adsorbés en surface. A partir de cette représentation simple,

BUGEAT et al. (79) ont développé un modèle d'interaction avec le faisceau d'analyse faisant intervenir un terme d'apport τ par le faisceau, contribuant à l'implantation d'atomes (création d'atomes s), une section efficace d'implantation σ_i des atomes r, une section efficace d'éjection σ_1 des atomes r et une section efficace d'éjection σ_2 des atomes s. Nous avons repris et quelque peu modifié ces concepts de base afin de prendre en compte tous les phénomènes physiques envisageables et de ne faire aucune hypothèse simplificatrice. On remarquera d'abord, qu'il est absolument nécessaire de faire la distinction entre deux types d'atomes. En effet si l'on considère un modèle à un seul type d'atomes et avec uniquement deux mécanismes possibles, c'est-à-dire départ et arrivée d'atomes d'hydrogène, on ne peut obtenir que des courbes monotones. Aussi ce modèle ne rendrait pas compte des courbes avec minima observés expérimentalement. Si nous distinguons donc bien deux types d'atomes d'hydrogène, que nous appellerons ici A et B, nous leur donnons des significations différentes de celles des espèces r et s définies par Bugeat :

- les atomes de type A appartiennent aux espèces issues du vide simplement adsorbées, plus ou moins fortement (molécules d'huile, H_2O , H_2)

- les atomes de type B appartiennent aux espèces principalement produites par radiolyse à partir des espèces A. Ce sont des espèces simples, probablement des ions H^+ , OH^- ou de petites molécules H_2O , CH_4 , ... On peut admettre qu'une partie de ces espèces préexistent dans le solide.

Aucune hypothèse n'est faite sur le lieu et l'énergie de liaisons de ces espèces. On se bornera à dire que la couche superficielle que l'on analyse est formée de deux types d'atomes d'hydrogène A et B.

Bugeat et Ligeon ne font intervenir que des mécanismes physiques de collisions. En effet, τ représente l'apport d'atomes aux collisions entre les atomes du gaz résiduel et les atomes du faisceau incident et les différentes sections efficaces σ_i , σ_1 , σ_2 sont des sections efficaces de collisions entre atomes de types r ou s et atomes du faisceau incident. Pour notre part, si ces différents mécanismes comportent bien des termes de collisions, ils représentent surtout des phénomènes "chimiques" comme de la desorption D_A et D_B pour σ_1 et σ_2 ou de la radiolyse R pour σ_i . En effet on peut remarquer que si pour traduire ce passage d'atomes A vers B on ne considère qu'un mécanisme purement de collision, on peut définir une section efficace de collision

$$\sigma_{i \text{ collision}} = 0,02 \pi \frac{Z_1^2 Z_2^2}{E_1 \cdot E_4 \text{ min}} \cdot \frac{m_1}{m_2}$$

$E_{4 \text{ min}}$ étant pris comme l'énergie de liaison des atomes hydrogènes. On peut alors calculer

$R_{\text{collision}} = \sigma_i \cdot \Phi$. On trouve alors pour des ions incidents azote de 8 MeV et pour une énergie $E_4 = 5 \text{ eV}$.

$\sigma_i = 10^{-18} \text{ cm}^2$ donc pour un flux de $2 \cdot 10^{13} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

$R_{\text{collision}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, valeur très inférieure comme on le verra plus loin à celles trouvées expérimentalement (même en prenant $E_4 \approx 0,5 \text{ eV}$), alors que le mécanisme de radiolyse conduit à des valeurs beaucoup plus proches des valeurs expérimentales.

Toujours dans cette optique "chimique" rajoutons un terme a, d'apport en espèce A, qui s'apparente à de l'adsorption.

Ainsi on peut schématiser ces différents mécanismes figure 32.

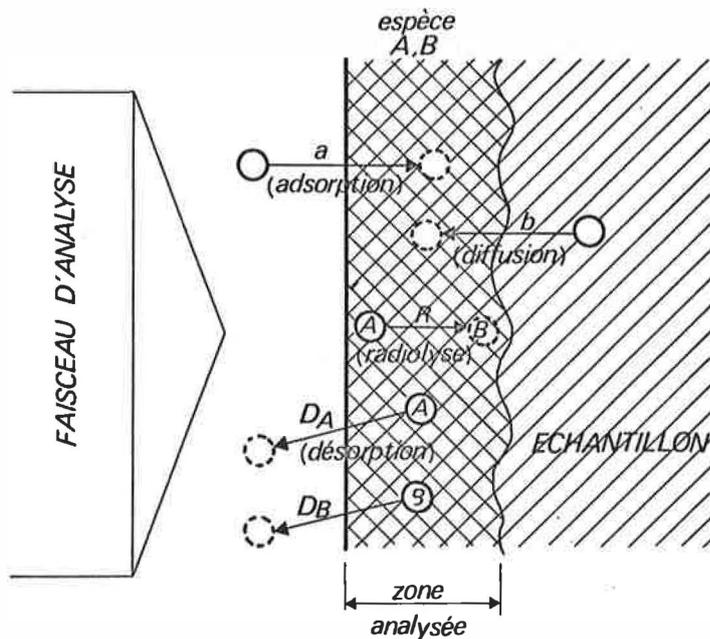


Figure 32 - Représentation schématique des différents types d'interactions entre le faisceau et les atomes d'hydrogène dans la zone superficielle.

Les définitions de ces différents mécanismes ainsi que certains résultats expérimentaux impliquent qu'il est plus judicieux d'étudier ces évolutions des couches de surface en fonction du temps (s) et non de la dose d'ions incidente reçue (atomes $\cdot \text{cm}^{-2}$). Ceci ne veut d'ailleurs pas dire bien sûr que ces évolutions sont indépendantes du faisceau d'analyse, celui-ci intervenant dans les expressions des différents mécanismes par l'intermédiaire de Φ , flux incident en atomes $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot s$.

Nous donnons ici les significations et les expressions des différents mécanismes considérés, de façon assez simple afin de pouvoir en donner des applications numériques.

Terme d'adsorption a :

On considère les espèces A_i , de masse moléculaire M_{A_i} et contenant un nombre n_i d'atomes d'hydrogène.

Le nombre de chocs par seconde et par cm^2 des molécules A_i est :

$$a_i = \frac{p_i}{\sqrt{2\pi M_{A_i} k T}}$$

p_i étant la pression de vapeur des molécules A_i .

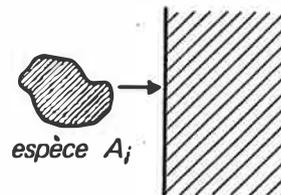
Soit s_i leur coefficient d'attachement sur la surface. Ce s_i peut (doit) être une fonction du recouvrement θ de cette surface (θ et pas θ_i , $\theta = \sum \theta_i$) et du flux Φ du faisceau d'azote. Le nombre de molécules se fixant sur la surface par seconde et par cm^2 pour l'espèce A_i est donc :

$$\frac{p_i \cdot s_i(\theta, \Phi)}{\sqrt{2\pi M_{A_i} k T}}$$

Le nombre d'atomes d'hydrogène associés qui se fixent par seconde et par cm^2 est donc :

$$\left(\frac{d N_A}{d t} \right) \text{ due à l'adsorption des molécules } A_i = + \frac{n_i \cdot p_i \cdot s_i(\theta, \Phi)}{\sqrt{2\pi M_{A_i} k T}}$$

et pour toutes les espèces possibles du vide :



$$\left(\frac{dN_A}{dt} \right)_{\text{due à d'adsorption totale}} = + \sum_i \frac{n_i \cdot p_i \cdot s_i(\theta, \phi)}{\sqrt{2\pi M_{A_i} k T}} = a$$

Terme de désorption des espèces A

Le nombre de molécules qui s'échappent d'une surface par seconde peut être défini à partir de τ_a , la durée de vie de la molécule adsorbée

$$\text{ainsi } \frac{dN}{dt} = - \frac{N}{\tau_a} \quad \text{avec } \tau_a = \frac{1}{\nu_0} e^{Ed/kT} \quad \text{en seconde.}$$

ν_0 étant la constante de fréquence et Ed l'énergie de désorption. Le nombre de molécules qui s'échappent de la surface par seconde et par cm^2 d'une espèce donnée A_i s'écrit donc :

$$\nu_{A_i} e^{-E_{A_i}/kT} \cdot C_i$$

C_i étant le nombre de molécules A_i par cm^2 . Le nombre d'atomes d'hydrogène dN aux molécules A_i est $N_{A_i} = C_i \cdot n_i$.

Quand le faisceau n'est pas sur la cible, cette désorption existe déjà. Mais, les courbes expérimentales font clairement apparaître une décroissance très rapide de la couche de surface dans les premiers instants où l'on irradie la cible, ceci impliquant une forte augmentation de la désorption avec le faisceau. Notre idée est que ν_i est fortement augmenté par le faisceau, notamment par l'introduction de champs électriques, d'effets de charges, de polarisation... donc aussi introduction de changements de nature des sites actifs. On peut aussi penser qu'il y a une augmentation de la température locale. Pour toutes ces raisons (en particulier charges) E_{A_i} subit peut-être aussi une diminution. (cf. abondante littérature sur désorption sous faisceau, sous champ et augmentation des diffusions sous irradiation).

Ainsi le nombre d'atomes d'hydrogène qui s'échappent par cm^2 et par seconde s'écrit :

$$\left(\frac{dN_A}{dt} \right)_{\text{due à la désorption des molécules } A_i} = - \nu_{A_i}(\Phi) \cdot e^{-E_{A_i}(\Phi)/kT} \cdot C_i \cdot n_i$$

$$\text{donc } \left(\frac{dN_A}{dt} \right)_{\text{totale}} \text{ due à la désorption} = - \sum_i n_i C_i \nu_{A_i}(\Phi) e^{-E_{A_i}(\Phi)/kT}$$

On définit une désorption moyenne :

$$D_A = \frac{\sum_i n_i C_i \nu_{A_i}(\Phi) e^{-E_{A_i}(\Phi)/kT}}{\sum_i n_i C_i = N_A}$$

ainsi

$$\left(\frac{dN_A}{dt} \right) = - D_A N_A$$

Terme de radiolyse de A en B : R

On fait intervenir ici le rendement de radiolyse G_i qui correspond au nombre de molécules B_i formées pour 100 eV absorbés. On définit en fait un rendement moyen G de production d'espèces hydrogénées variées, ces espèces contenant un nombre moyen g d'atomes d'hydrogène. On a donc par définition Gg atomes d'hydrogène intéressés par la radiolyse, c'est-à-dire passant de A à B pour 100 eV absorbés.

Si h est l'épaisseur de la couche superficielle (en $g \cdot \text{cm}^{-2}$)

$$h = \sum_i \frac{N_{A_i}}{n_i} \cdot \frac{M_{A_i}}{\mathcal{N}} \quad \mathcal{N} = \text{nombre d'Avogadro}$$

En définissant une fraction massique moyennée d'hydrogène des composés hydrogénés de la couche = $\left(\frac{M_A}{n}\right)$ moyen on a :

$$h = N_A \cdot \frac{1}{\mathcal{N}} \left(\frac{M_A}{n}\right) \text{ moyen}$$

Si on exprime le pouvoir d'arrêt dE/dx de la couche superficielle en $\text{eV} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ et le flux incident Φ en nombre de particules $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}$, l'énergie cédée par le faisceau dans la couche par cm^2 et par seconde est $\Phi \cdot dE/dx \cdot h$.

Le nombre d'atomes d'hydrogène passant de A vers B est donc :

$$\left(\frac{dN_B}{dt}\right) = -\left(\frac{dN_A}{dt}\right) \text{ due à la radiolyse} = \Phi \cdot dE/dx \cdot N_A \cdot \frac{1}{\mathcal{N}} \left(\frac{M_A}{n}\right) \text{ moyen} \cdot \frac{Gg}{100}$$

soit

$$\left(\frac{dN_B}{dt}\right) = -\left(\frac{dN_A}{dt}\right) = R \cdot N_A$$

avec

$$R = \frac{\Phi \cdot G \cdot g}{100 \cdot \mathcal{N}} \cdot dE/dx \cdot \left(\frac{M_A}{n}\right) \text{ moyen}$$

Terme de désorption des espèces B :

Comme pour la désorption des espèces A on peut définir

$$\left(\frac{dN_B}{dt}\right) \text{ due à la désorption} = -\sum_j n_j C_j v_{B_j}(\Phi) e^{-E_{B_j}(\Phi)/kT}$$

soit

$$\left(\frac{dN_B}{dt}\right) = -D_B N_B \text{ avec } D_B = \frac{\sum_j n_j C_j v_{B_j}(\Phi) e^{-E_{B_j}(\Phi)/kT}}{\sum_j n_j C_j = N_B}$$

Mais ici il s'agit de désorption probablement d'ions principalement (espèces B) donc désorption qui peut se faire sous l'effet d'un champ électrique assez intense ou après recombinaison des espèces ioniques ou radicalaires qui auront diffusé.

On peut donc logiquement attendre des énergies de désorption assez élevées en moyenne.

Terme d'apport en B dû au solide : b

Si les espèces B préexistent dans le solide, un mouvement surface \rightleftharpoons volume est possible.

Un gradient de B vers l'intérieur semble généralement exister, mais la radiolyse de A créant des atomes de B, on ne peut logiquement attendre un mouvement de B vers la surface dû à ce gradient de concentration car ça va dans le mauvais sens : $\frac{dN_B}{dt} = -D \frac{dC}{dx}$.

Par contre il semble qu'on constate (voir courbes isodoses Al_2O_3 page 67) que sous le faisceau on voit s'accroître le gradient de concentration, les hydrogènes venant vers la surface. Ce phénomène est peut-être dû en grande partie au champ électrique qui fait migrer vers la surface ces ions H^+ (cf. littérature sur migration H sous bombardement d'ions en sonde ionique). Cet apport sous champ électrique essentiellement est difficile à exprimer, on va l'écrire :

$$\left(\frac{d N_B}{d t}\right)_{\text{volume}} = +k(\Phi) \cdot C_B = b$$

C_B étant la concentration dans le solide au voisinage de la surface et k dépendant bien sûr beaucoup du faisceau et de la nature de l'échantillon.

La variation totale du nombre d'atomes d'hydrogène par cm^2 et par seconde, détectés en surface est donc :

$$\left(\frac{d N}{d t}\right) = \left(\frac{d N_A}{d t}\right) + \left(\frac{d N_B}{d t}\right)$$

avec

$$(1) \left(\frac{d N_A}{d t}\right) = -D_A N_A - R N_A + a$$

$$(2) \left(\frac{d N_B}{d t}\right) = -D_B N_B + R N_A + b$$

$$(1) \text{ s'écrit aussi : } \left(\frac{d N_A}{d t}\right) + (D_A + R) N_A = a$$

Cette équation différentielle conduit, avec la condition initiale $N_A(t=0) = N_{0A}$, à

$$N_A = \frac{a}{D_A + R} + \left[N_{0A} - \frac{a}{D_A + R} \right] e^{-(D_A + R)t}$$

On peut alors reporter N_A dans (2). L'intégration de (2) conduit avec la condition initiale $N_B(t=0) = N_{0B}$, à :

$$\begin{aligned} N_B = & \left[\frac{b}{D_B} + \frac{a}{D_B} \left(\frac{R}{D_A + R} \right) \right] \\ & + e^{-D_B t} \left[N_{0B} - \frac{R N_{0A}}{D_B - (D_A + R)} + \left(\frac{a}{D_A + R} \right) \left(\frac{R}{D_B - (D_A + R)} \right) - \left[\frac{b}{D_B} + \frac{a}{D_B} \left(\frac{R}{D_A + R} \right) \right] \right] \\ & + e^{-(D_A + R)t} \left[\frac{R}{D_B - (D_A + R)} \left(N_{0A} - \frac{a}{D_A + R} \right) \right] \end{aligned}$$

En posant $\epsilon = \frac{1}{(D_A + R) - D_B}$ on obtient :

$$\begin{aligned} N = & \left[\frac{b}{D_B} + \frac{a}{D_B} \left(\frac{D_B + R}{D_A + R} \right) \right] + \left[N_{0B} + \epsilon R N_{0A} + \frac{a}{D_A + R} (1 - \epsilon R) \right] \\ & - \left[\frac{b}{D_B} + \frac{a}{D_B} \left(\frac{D_B + R}{D_A + R} \right) \right] e^{-D_B t} + (1 - \epsilon R) \left(N_{0A} - \frac{a}{D_A + R} \right) e^{-(D_A + R)t} \end{aligned}$$

c'est-à-dire
$$N = A + (B - A) e^{-D_B t} + C e^{-(D_A + R)t}$$

$$\text{avec } \begin{cases} A = \frac{b}{D_B} + \frac{a}{D_B} \left(\frac{D_B + R}{D_A + R} \right) \\ B = N_{0B} + \varepsilon R N_{0A} + \frac{a}{D_A + R} (1 - \varepsilon R) \\ C = (1 - \varepsilon R) \left(N_{0A} - \frac{a}{D_A + R} \right) \end{cases}$$

De par la structure de cette équation, on ne pourra extraire des courbes expérimentales que les cinq paramètres D_B , $D_A + R$, A , B et C ainsi que $N_{0A} + N_{0B}$.

En effet, l'étude mathématique de cette équation conduit aux conclusions suivantes :

- Quand t tend vers zéro, N devient équivalent à

$[N_{0A} + N_{0B}] + t [D_B (A - B) - C (D_A + R)]$, c'est-à-dire que l'ordonnée à l'origine est bien $N_{0A} + N_{0B}$ et la pente à l'origine est $D_B (A - B) - C (D_A + R)$.

- Quand t tend vers l'infini, N tend vers A .

A représente donc la valeur à l'équilibre. De plus, pour t assez grand ($e^{-(D_A + R)t}$ petit devant $e^{-D_B t}$), N devient équivalent à $A + (B - A) e^{-D_B t}$.

Ainsi, en traçant $\text{Log} |N - A|$, on obtient une droite de pente $-D_B$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Log} |B - A|$, qui permet de trouver D_B et $B - A$, donc B (A étant déjà déterminé). D'autre part en remarquant que $B + C = N_{0A} + N_{0B}$, on peut déduire $C = (N_{0A} + N_{0B}) - B$.

- Enfin, pour obtenir $(D_A + R)$ deux possibilités se présentent :

* soit à partir de la pente à l'origine, égale à $D_B (A - B) - C (D_A + R)$ mais l'erreur risque d'être grande étant donnée l'incertitude sur la détermination expérimentale de cette partie.

* soit, pour les courbes présentant un minimum, en remarquant que $\frac{dN}{dt} = 0$ pour une valeur t' telle que :

$$e^{[D_B - (D_A + R)] t'} = \frac{D_B (A - B)}{C (D_A + R)}$$

$$\text{donc } (D_A + R) = D_B - \frac{1}{t'} \text{Log} \left[\frac{D_B (A - B)}{C (D_A + R)} \right]$$

Cette équation permet une meilleure détermination expérimentale de $(D_A + R)$ (solution devant converger).

- Le calcul de la dérivée montre que la condition d'existence d'un minimum est $A - B \geq 0$. Dans le cas contraire, la dérivée est négative quel que soit t . On remarquera donc que l'obtention de courbes sans minima n'est pas uniquement fonction de la qualité du vide et que pour des valeurs importantes de $N_{0A} + N_{0B}$ une évolution comme celle représentée par la courbe a de la figure 25 est possible.

Le schéma de la figure 33 récapitule la signification et l'obtention des divers facteurs. Les valeurs de R , D_A , N_{0A} , N_{0B} , a et b ne peuvent être déduites des paramètres précédents que dans certaines limites qu'on peut cependant fixer.

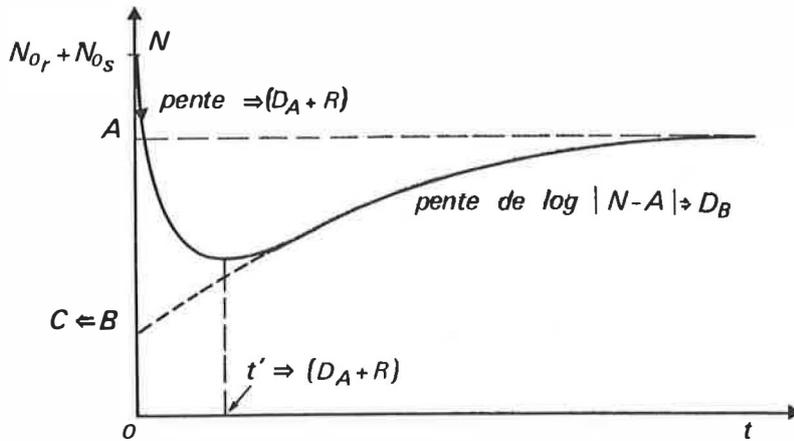


Figure 33 - Obtention des différents paramètres à partir des courbes expérimentales.

En remarquant que l'expression $\frac{a}{D_A + R} = N_{0A} - \frac{C}{1 - \epsilon R}$ est nécessairement positive ou nulle on a la condition : $N_{0A} \geq \frac{C}{1 - \epsilon R}$ avec évidemment $N_{0A} + N_{0B} \geq N_{0A}$. Ainsi la plus grande valeur possible de R est obtenue pour l'égalité $N_{0A} + N_{0B} = \frac{C}{1 - \epsilon R}$, d'où nécessairement :

$$0 \leq R \leq \frac{1}{\epsilon} \left(1 - \frac{C}{N_{0A} + N_{0B}} \right)$$

avec les doubles inégalités qui s'en déduisent :

$$C \leq N_{0A} \leq N_{0A} + N_{0B}$$

$$0 \leq N_{0B} \leq B$$

$$0 \leq a \leq B (D_A + R)$$

$$D_B (A - B) \leq b \leq D_B A$$

$$(D_A + R) - R_{\max} \leq D_A \leq (D_A + R) \text{ avec } R_{\max} = \frac{1}{\epsilon} \left(1 - \frac{C}{N_{0A} + N_{0B}} \right)$$

Comparaison avec les résultats expérimentaux :

Nous présentons dans les figures 34 et 35 quelques courbes d'évolutions obtenues à partir de l'équation $N = A + (B - A) e^{-D_B t} + C e^{-(D_A + R) t}$ après détermination des coefficients A, B, C, D_B , $D_A + R$, $N_{0A} + N_{0B}$ sur des tracés expérimentaux.

Les domaines de variations des différents paramètres de ces évolutions sont regroupés dans le tableau 12.

Les différences selon la nature des échantillons ne sont pas très nettes. En effet il ressort du tableau 12 ainsi que d'autres comparaisons non présentées ici (aluminium écroui, recuit, oxydé et silicium cristallin), que les seules différences significatives portent sur N_{0A} , en général plus élevé pour les aluminium ($> 10^{16}$ atomes . cm^{-2}) que pour les silicium ($< 10^{16}$ atomes . cm^{-2}), ce qui pourrait s'expliquer simplement en fonction des états de surface. Seuls les oxydes semblent avoir un comportement assez différent, allant dans le sens d'une plus faible concentration d'hydrogène en surface, ce qui est particulièrement évident en vide propre. Par exemple la silice amorphe (courbe figure 35) atteint très rapidement sa valeur minimale et celle-ci est très faible (environ 10^{14} atomes . cm^{-2}). Elle correspond à une réduction de la concentration par un facteur 100 lors du passage vide classique - vide propre. Cette faible valeur est certainement due au caractère isolant de SiO_2 entraînant la formation d'un champ

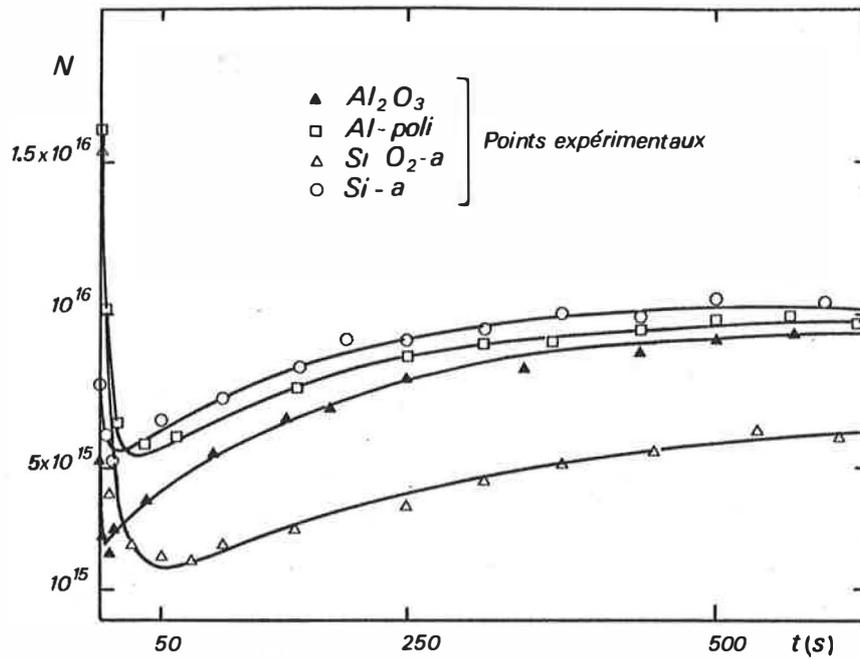


Figure 34 - Courbes d'évolution de l'hydrogène de surface de différents matériaux, déduites du modèle proposé. Evolution en vide classique.

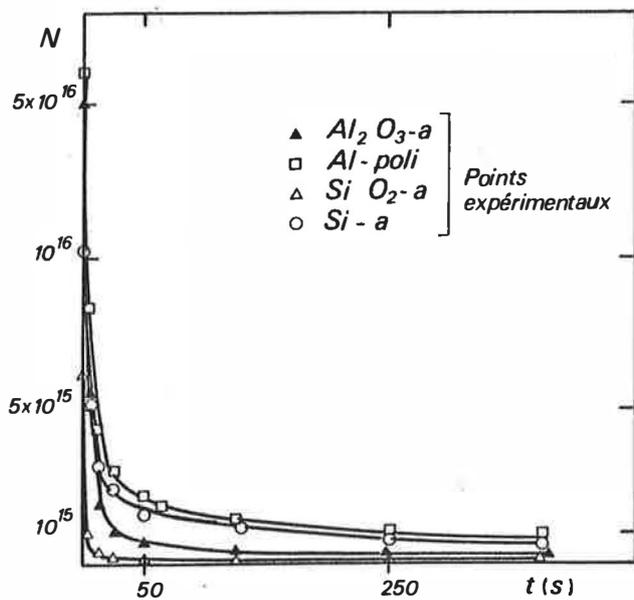


Figure 35 - Courbes d'évolution de l'hydrogène de surface de différents matériaux, déduites du modèle proposé. Evolution en vide propre.

paramètres échantillons	D_B $10^{-2} s^{-1}$	R $10^{-2} s^{-1}$	D_A $10^{-2} s^{-1}$	N_{0A} $10^{15} at.cm^{-2}$	N_{0B} $10^{15} at.cm^{-2}$	b $10^{13} at.cm^{-2} s^{-1}$	a $10^{13} at.cm^{-2} s^{-1}$
vide classique Al_2O_3	0, 28	0 à 0, 28	8, 4 à 8, 6	14, 3 à 14, 8	0 à 0, 54	0 à 4, 6	1, 94 à 2, 1
vide propre	1, 2	0 à 1, 08	15 à 16	14 à 15, 1	0 à 1, 1	0 à 17, 6	0, 24 à 1, 08
vide c. Al	0, 56	0 à 3, 42	10, 2 à 13, 6	11, 8 à 16	0 à 4, 2	0 à 57, 2	3, 2 à 5, 6
vide p.	1	0 à 2, 36	11, 2 à 13, 6	13 à 16	0 à 3, 0	0 à 40, 8	0, 8 à 2, 2
vide c. SiO_2 - a	0, 56	0 à 3, 6	46 à 82	2, 9 à 5, 2	0 à 2, 3	0 à 188	4, 2 à 5, 4
vide p.	1, 2	0 à 3, 9	78 à 82	5, 9 à 6, 2	0 à 0, 3	0 à 24, 6	0, 12 à 0, 24
vide c. Si - a	0, 56	0 à 1, 18	7, 4 à 19, 4	2, 8 à 7, 6	0 à 4, 9	0 à 96	3, 2 à 6
vide p.	1	0 à 5, 0	14, 4 à 19, 4	7, 4 à 10, 2	0 à 2, 8	0 à 54	0, 6 à 2, 2

Tableau 12 - Domaine de variation des paramètres régissant l'évolution des concentrations superficielles pour différents matériaux. Résultats expérimentaux déduits des courbes présentées figures 34 et 35.

électrique à la surface de l'échantillon, suffisamment élevé pour repousser les ions hydrogène, ceci étant parfaitement en accord avec la valeur très élevée trouvée pour D_A dans le cas de SiO_2 . On a d'ailleurs déjà avancé cette hypothèse du champ électrique de surface lors de l'analyse de couches déposées sur des substrats isolants tels que le saphir, comme on a pu le constater au paragraphe II. 2. 2. de la première partie. Une telle hypothèse a également été avancée par Ligeon et Bugeat (79).

Afin de mieux expliquer certains résultats expérimentaux présentés dans le paragraphe I. 1., des évolutions ont aussi été réalisées sur un même échantillon pour des conditions d'analyse différentes. Le tableau 13 est relatif à une couche mince d'aluminium obtenue par

paramètres conditions d'analyse	D_B $(10^{-2} s^{-1})$	R $(10^{-2} s^{-1})$	D_A $(10^{-2} s^{-1})$	N_{0A} $10^{15} at.cm^{-2}$	N_{0B} $10^{15} at.cm^{-2}$	b $10^{13} at.cm^{-2} s^{-1}$	a $10^{13} at.cm^{-2} s^{-1}$
vide classique $i = 140 nA$ $\phi = 1,82 \cdot 10^{13} at.cm^{-2} s^{-1}$	0, 25	0 à 0, 25	7, 6 à 7, 8	14, 3 à 14, 8	0 à 0, 54	0 à 4, 2	1, 8 à 1, 9
vide classique $i = 60 nA$ $\phi = 0,78 \cdot 10^{13} at.cm^{-2} s^{-1}$	0, 20	0 à 0, 26	2, 8 à 3, 0	15, 3 à 16, 8	0 à 1, 5	0 à 4, 7	1, 8 à 2, 1
vide propre $i = 170 nA$ $\phi = 2,21 \cdot 10^{13} at.cm^{-2} s^{-1}$	1, 3	0 à 1, 2	16, 5 à 17, 7	14 à 15	0 à 1, 1	0 à 19, 4	0, 27 à 1, 2
vide propre (1) $i = 170 nA$ $\phi = 2,21 \cdot 10^{13} at.cm^{-2} s^{-1}$	1, 0	0 à 5, 3	12, 4 à 17, 7	10, 3 à 15	0 à 4, 7	0 à 82	1, 0 à 3, 8

(1) impact ayant été irradié préalablement en vide classique

Tableau 13 - Domaine de variation des paramètres régissant l'évolution des concentrations superficielles pour différents matériaux. Résultats expérimentaux déduits des courbes présentées figures 36 et 37

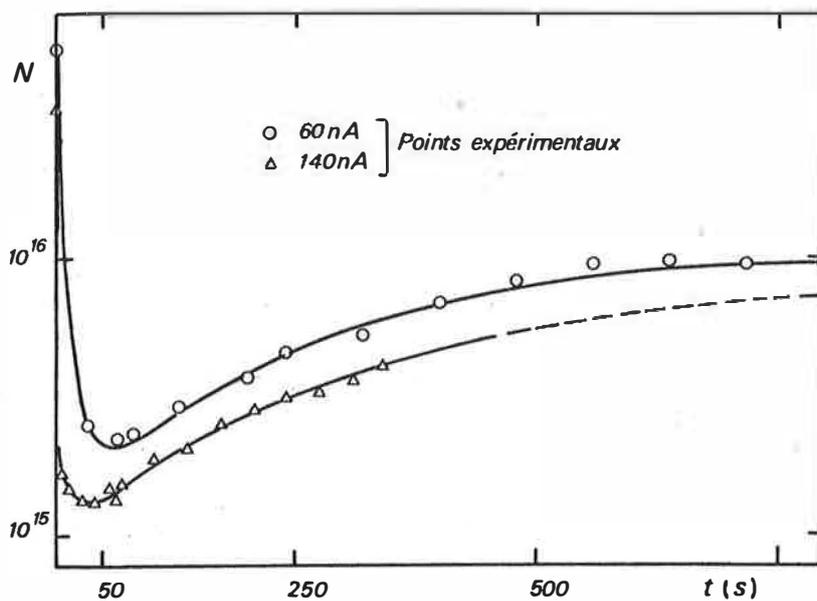


Figure 36 - Courbes d'évolution de l'hydrogène de surface de différents matériaux, déduites du modèle proposé. Evolution en vide classique : influence de l'intensité.

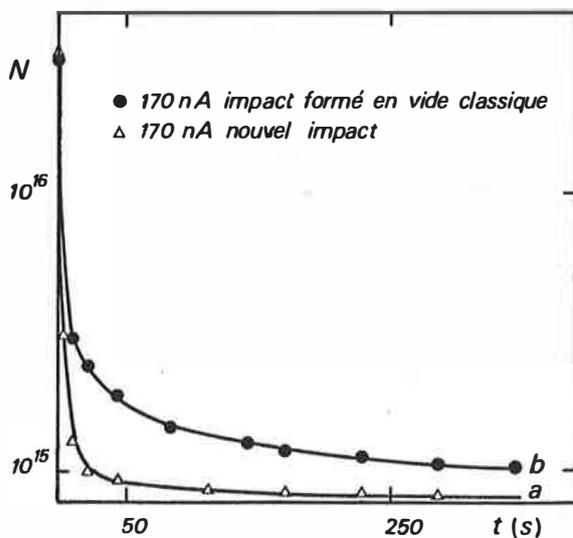


Figure 37 - Courbes d'évolution de l'hydrogène de surface de différents matériaux, déduites du modèle proposé. Evolution en vide propre : influence du point d'impact (courbes a et b).

anodisation d'aluminium. Il regroupe les paramètres issus des figures 36 et 37, relatives à des évolutions à différentes intensités sur un même point d'impact en vide classique (figure 36) et des évolutions en vide propre sur des points d'impacts différents, ayant ou non déjà servi en vide classique (figure 37).

On peut comparer les résultats expérimentaux présentés dans les deux tableaux 12 et 13 et leurs variations en fonction des différentes conditions d'analyse avec les expressions analytiques données à ces différents paramètres.

* Ainsi pour l'adsorption a , expérimentalement on trouve une valeur allant de 10^{13} à 10^{14} $\text{at} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Si l'on considère l'expression donnée à a et que l'on se limite à un cas simple, par exemple une seule espèce comme de l'eau à une pression partielle de 10^{-8} torr et en prenant $s = 1$ et $T = 298^\circ \text{K}$ on obtient :

$$a = 3,5 \cdot 10^{22} \frac{n p s (\theta, \Phi)}{\sqrt{MT}} = \frac{3,5 \cdot 10^{22} \cdot 2 \cdot 10^{-8} \cdot 1}{\sqrt{18 \cdot 298}}$$

$a \approx 10^{13}$ $\text{at} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ donc bien en accord avec les résultats expérimentaux. De plus la diminution de a constatée expérimentalement quand on passe de "vide classique" à "vide propre" (parfois supérieure à un facteur 10) s'explique aisément par la présence de p (pression partielle) au numérateur. De même le facteur s peut rendre compte de l'accroissement cette fois de a constaté (figure 37) quand on analyse en vide propre une zone irradiée préalablement en vide classique.

* Expérimentalement le facteur R traduisant la radiolyse des espèces A en B peut varier de zéro à 10^{-2}s^{-1} .

On a vu qu'un mécanisme de collision ne pouvait pas rendre compte de telles valeurs même avec des énergies de liaison très faibles.

Par contre si l'on considère le mécanisme de radiolyse, comme on l'a défini précédemment une application numérique pour $\frac{M_A}{n} = 9$ (H_2O par exemple), $dE/dx = 6 \cdot 10^{+9} \text{eV} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ correspondant à la perte d'énergie moyenne des ions azote dans une couche formée d'éléments relativement légers ($Z < 15$) et un G de 0,6 ($g = 1$) qui est typiquement le G de production de molécule H_2 à partir de benzène par radiolyse par des noyaux de recul, donne :

$$R = \frac{\phi \cdot G \cdot g}{100 \mathcal{N}} dE/dx \left(\frac{M_A}{n}\right)_{\text{moyen}} = \frac{2 \cdot 10^{13} \cdot 0,6 \cdot 6 \cdot 10^9 \cdot 9}{100 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}$$

$R \approx 10^{-2} \text{s}^{-1}$ donc beaucoup plus en accord avec les valeurs trouvées.

On peut remarquer que cette formule a le mérite de faire intervenir des paramètres dépendant du faisceau ou de la nature de la couche adsorbée tels que dE/dx et G, g . Ceci peut expliquer les différences de un à deux ordres de grandeur entre nos valeurs et celles présentées par Bugeat et al. (79). En fait il n'y a pas que R qui soit différent et tout se passe comme si le faisceau d'azote avait un effet plus important que celui de bore, que ce soit pour le dépôt (a) ou pour l'éjection d'atomes d'hydrogène (D_A, D_B). Cela se traduit de façon visible sur l'état d'équilibre, notamment en vide classique, qui est atteint beaucoup plus rapidement avec les ions azotes.

* Cette remarque nous conduit à nous intéresser aux désorptions d'espèces A et B.
On trouve expérimentalement D_A de l'ordre de 10^{-1} s^{-1} et D_B de l'ordre de 10^{-2} s^{-1} .

Si on se contente de ne faire intervenir qu'un seul type de molécules pour A ou pour B on peut écrire :

$$D (\text{s}^{-1}) = \nu (\phi) e^{-E(\phi)/kT} = \nu (\phi) e^{-\frac{1,16 \cdot 10^4 E(\phi)}{T}}$$

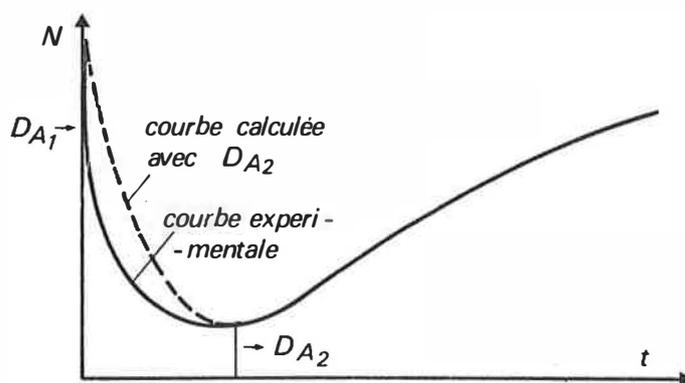
ν étant exprimé en s^{-1} et E en eV.

Pour des températures de l'ordre de 250 à 350°K on sait que cette expression prend des valeurs très différentes suivant l'énergie d'activation (ou de désorption plutôt). Ainsi pour $\nu \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$ et pour $T = 298^\circ \text{K}$ on a :

$D = 2 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$	pour $E = 0,1 \text{ eV}$
$D = 15 \text{ s}^{-1}$	pour $E = 0,7 \text{ eV}$
$D = 0,3 \text{ s}^{-1}$	pour $E = 0,8 \text{ eV}$
$D = 0,6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	pour $E = 0,9 \text{ eV}$

Ces valeurs devenant pour $T = 350^\circ \text{K}$ respectivement : $4 \cdot 10^{11}$, $8,4 \cdot 10^2$; 30 et $1,1 \text{ s}^{-1}$.

Il semblerait donc que l'on puisse attribuer les différences de désorption entre espèces de type A et espèces de type B à des différences d'énergie de désorption. De même on peut admettre que le mauvais ajustement des courbes calculées avec les courbes expérimentales sur la partie fortement décroissante au début des évolutions puisse être attribué à la présence de plusieurs espèces A d'énergies de désorption très différentes. En effet D_A est déterminé généralement à partir du minimum des évolutions, c'est-à-dire qu'il correspond à une espèce A déjà assez "liée" alors que la partie initiale de l'évolution correspond certainement à la désorption rapide d'espèces A faiblement adsorbées.



Il faut enfin bien noter que le paramètre ν peut certainement évoluer en fonction des différentes espèces présentes et des conditions d'analyse.

En conclusion on peut dire que ce modèle qui semble cohérent demande certaines précisions : il faudrait notamment pouvoir identifier les espèces moléculaires en cause et compléter (voir parfaire) l'expérimental concernant ces évolutions en maîtrisant mieux certains paramètres comme température, pressions partielles au niveau de la cible, densité de courant (points chauds...), équilibre électrique, états initiaux de surface, ... et pouvoir analyser en même temps des éléments comme carbone et oxygène.

CHAPITRE II

OBTENTION DE PROFILS DE CONCENTRATION DANS LES MATERIAUX

ASPECTS PARTICULIERS

On a vu au chapitre précédent que l'hydrogène de surface évoluait rapidement au cours des premiers instants du bombardement ionique pour atteindre un état d'équilibre dynamique. Ce phénomène n'est pas seulement associé à la qualité du vide comme dans le cas classique de la contamination par les éléments carbone et oxygène (81) mais montre déjà que l'hydrogène peut présenter un caractère d'instabilité marqué pour certaines liaisons. L'analyse nucléaire tirant par ailleurs un de ses grands avantages de son caractère non-destructif - c'est-à-dire l'absence de perturbations sur les profils de concentration par le faisceau analyseur - on peut se demander si l'analyse de l'hydrogène par bombardement d'ions lourds sauvegarde cet intérêt. Un trait marquant des applications que nous avons développées au cours de ce travail a été d'ailleurs la mise en évidence dans un certain nombre de cas d'une mobilité parfois importante sous le faisceau incident de l'hydrogène incorporé. Ceci étant loin de constituer un phénomène isolé relatif à nos matériaux, nous avons voulu examiner ici quelques caractéristiques de l'interaction faisceau-cible. Ainsi à côté des problèmes généraux où l'analyse ne révèle aucune évolution, nous avons tenté, sinon d'interpréter, du moins de proposer des explications à ce phénomène qui n'a pas, et nous insistons sur ce point, un caractère systématique.

II. 1. DOMAINES D'APPLICATIONS TYPES ET PROBLEMES ASSOCIES

Comme nous l'avons déjà indiqué au niveau des caractéristiques du dosage, le tracé de profils de concentration de l'hydrogène peut s'effectuer pratiquement sans interférences dans n'importe quel matériau. Les épaisseurs concernées par l'analyse étant délimitées par la perte d'énergie du faisceau incident, c'est environ 1600 keV de perte d'énergie (8 MeV - 6,4 MeV) essentiellement dissipée en chocs électroniques qui concernera ces couches. Le maximum de dommages s'effectuera toujours très au-delà de ces couches, en fin de parcours des particules (typiquement plus de 2 μ m dans l'aluminium pour 8 MeV). C'est aussi typiquement 400 mW (à 100 nA environ) qui sont déposés en moyenne dans les échantillons étudiés. On comprend ainsi que la conductivité thermique des échantillons soit un facteur limitatif pour l'analyse. On a rencontré et décrit ce type de problème avec les étalons d'hydrogène, en particulier les films plastiques.

Si l'on suppose cependant résolu le problème du refroidissement des cibles, un des

critères les plus importants pour la sûreté des mesures est la stabilité de l'hydrogène analysé en fonction de la dose d'ions reçue. Ceci explique que tous les profils soient obtenus après plusieurs "déplacements" de l'énergie de résonance pour s'assurer de la reproductibilité des comptages. Des modifications induites par le bombardement dans le matériau analysé lui-même doivent cependant être prises en considérations. Comme l'indique le tableau 14 déduit des tables de SMITH (83) pour le silicium, la perte d'énergie due aux collisions nucléaires est très faible pour les trois types d'ions couramment utilisés dans l'analyse de l'hydrogène (ou du deutérium pour ^3He). Bien évidemment pour des ions plus lourds comme l'argon (ici à 1,5 MeV) sa contribution devient importante.

éléments	^{11}B (2 MeV)	^{15}N (6,5 MeV)	^3He (0,7 MeV)	^{40}Ar (1,5 MeV)
Pertes d'énergie				
(keV . μm^{-1})	$0,846 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^3$ (L)	$0,294 \cdot 10^3$	$0,117 \cdot 10^4$
Electronique (keV . μg^{-1} . cm^2)	3,65	6,47	1,27	5,04
$(dE/dx)_e$ (eV . at^{-1} . cm^2)	$16,95 \cdot 10^{-14}$	$30 \cdot 10^{-14}$	$5,89 \cdot 10^{-14}$	$23,45 \cdot 10^{-14}$
(keV . μm^{-1})	$0,355 \cdot 10^1$	$0,307 \cdot 10^1$	$0,768 \cdot 10^0$	$0,126 \cdot 10^3$
Nucléaire (keV . μg^{-1} . cm^2)	$15,30 \cdot 10^{-3}$	$13,23 \cdot 10^{-3}$	$3,27 \cdot 10^{-3}$	0,56
$(dE/dx)_n$ (eV . at^{-1} . cm^2)	$7,11 \cdot 10^{-16}$	$6,15 \cdot 10^{-16}$	$1,54 \cdot 10^{-16}$	$2,59 \cdot 10^{-14}$

Tableau 14 - Comparaison des pouvoirs d'arrêt nucléaires et électroniques pour les quatre ions ^{11}B , ^{15}N , ^3He , ^{40}Ar dans le silicium.

Si l'on est loin des valeurs conduisant à une pulvérisation significative, il est cependant important de noter que le taux de déplacement linéaire n'est pas totalement négligeable. L'expression du nombre de déplacements par unité de volume peut s'écrire (84) :

$$N_v = K \frac{(dE/dx)_n}{2Ed} \varphi$$

où K est le facteur d'efficacité de déplacement, indépendant de l'énergie et de la température et pris égal à 0,8 (85).

$(dE/dx)_n$ est la perte d'énergie par collisions nucléaires.

Ed, l'énergie seuil de déplacement est prise pour le silicium égale à 14 eV, d'où : $N_v \approx 6 \cdot 10^{21}$ déplacements par cm^3 , dans le cas d'une dose de 50 μC ($6,5 \cdot 10^{15}$ atomes . cm^{-2}) correspondant à une analyse type, soit plusieurs pourcents du matériau.

Ce type de défauts peut être observé visuellement, par exemple sur des échantillons de corindon avec guérison par recuit thermique (1 h à 500^o C). Ceci indique déjà qu'il faut réduire au minimum la dose d'ions incidents si l'on veut éviter l'amorphisation d'échantillons cristallins.

Pour les matériaux où ce type de problème est du second ordre, la qualité des informations extraites des profils de concentration est essentiellement liée à la connaissance du pouvoir d'arrêt des ions azote. Comme on l'a vu au chapitre des caractéristiques du dosage les déterminations expérimentales ne sont pas simples en particulier pour le silicium. On bénéficie cependant pour un tel matériau des résultats comparatifs de nombreux auteurs à partir de profils

d'implantation d'hydrogène (51). Ces derniers ont été obtenus dans du silicium polycristallin pour des énergies d'implantation variant de 1,5 à 70 keV et pour des doses implantées de l'ordre de $3 \cdot 10^{16}$ atomes d'hydrogène par cm^2 . Ces échantillons ont été soit fournis par E. LIGEON du C. E. N. Grenoble (ils avaient été auparavant analysés par la réaction $^1\text{H} (^{11}\text{B}, \alpha)\alpha$), soit réalisés sur l'implanteur de l'I. P. N. de Lyon. Quelques profils typiques sont présentés figure 38 et une comparaison des valeurs des parcours projetés (R_p) avec celles de LIGEON et al. (86) en bore est donnée figure 39.

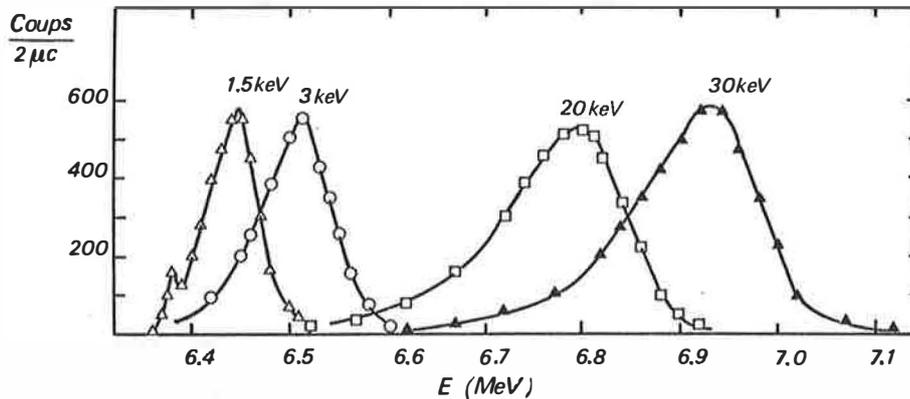


Figure 38 - Profils d'implantation d'hydrogène dans le silicium à différentes énergies.

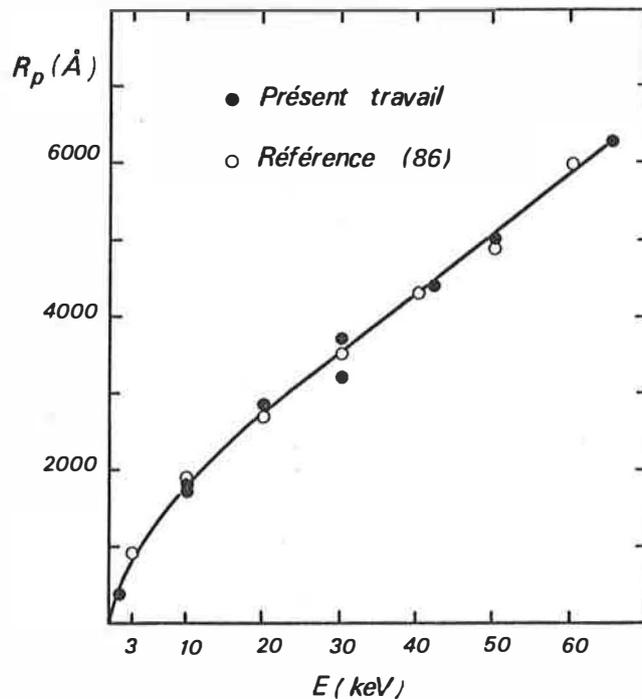


Figure 39 - Parcours projetés de l'hydrogène dans le silicium
● déduits de nos expériences
○ déduits de la référence (86)

L'accord des deux séries de valeurs présentées figure 39 est excellent quand on prend comme valeur du pouvoir d'arrêt celle rapportée par LANFORD de $6,47 \text{ keV} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. On notera d'autre part la très nette mise en évidence d'une dissymétrie dans les profils difficilement détectable en utilisant la réaction $^1\text{H} (^{11}\text{B}, \alpha)\alpha$ (limitation sur la résolution).

En règle plus générale, chaque fois que l'épaisseur des couches pourra être déterminée en rétrodiffusion élastique de particules alpha, on bénéficiera de l'importante et précise tabulation de ZIEGLER et al. (87) pour déterminer le pouvoir d'arrêt des ions ^{15}N connaissant

cette épaisseur. Comme on l'a déjà signalé, une telle détermination a été possible pour des couches de silicium amorphe déposées sur des substrats carbone. Si d'autre part l'épaisseur linéaire de la couche peut être mesurée (interférométrie, ellipsométrie, micropesée, etc...) l'accès à la densité est une des autres possibilités offertes par la méthode d'analyse. On notera toutefois que la présence d'hydrogène en quantités importantes peut modifier de façon substantielle (jusqu'à 10 % dans certains cas) le pouvoir d'arrêt. La teneur exacte en hydrogène d'après les formules décrites au paragraphe II. 3. 2. de la première partie nécessite alors une itération, généralement limitée au 2^{ème} tour compte tenu des incertitudes expérimentales : ceci explique la non-linéarité nombre de coups - teneur aux fortes concentrations en hydrogène.

Même si les pouvoirs d'arrêt des ions ^{15}N dans les matériaux ne sont pas toujours connus avec une grande précision, en particulier dans les composés (déviation à la règle d'additivité de Bragg) il demeure que la présence d'hydrogène aux interfaces des couches est un moyen très aisé de mesures d'épaisseurs comprises entre la centaine d'angströms et le micron. La figure 40 en constitue une illustration avec le profil de répartition de l'hydrogène incorporé au cours de l'oxydation anodique d'une couche d'aluminium dans un électrolyte d'acide adipique à 40 V.

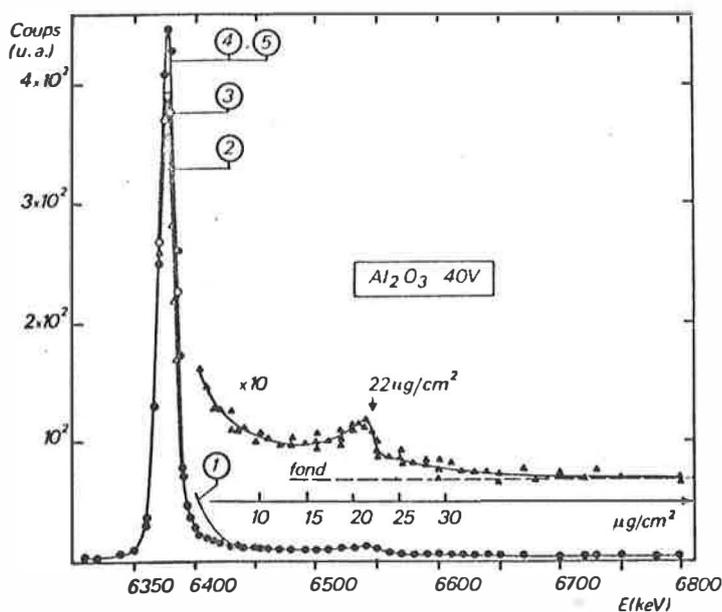


Figure 40 - Profil de répartition d'hydrogène stable sous faisceau dans une couche d'oxydation anodique d'aluminium ($e \approx 22 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$).

L'hydrogène de surface et son évolution en fonction de la dose d'ions incidents est clairement visible et la discontinuité dans la distribution d'hydrogène traduit la présence de l'interface aluminium-aluminium. L'épaisseur d'une telle couche d'alumine a été déterminée par rétrodiffusion élastique d'ions lithium (88) et trouvée égale à $19,3 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$. La cassure du profil d'hydrogène intervient ici à $22 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$, profondeur déduite du pouvoir d'arrêt d'ions ^{15}N dans l'alumine.

II. 2. CAS PARTICULIER DE L'HYDROGENE MOBILE PENDANT L'ANALYSE

Un des aspects marquants du dosage de l'hydrogène par bombardement d'ions ^{15}N est la mise en évidence pour des matériaux à priori de même nature d'un comportement différent de l'hydrogène incorporé en cours d'analyse. Nous avons discuté au paragraphe précédent

d'échantillons pour lesquels la teneur en hydrogène sur tout le profil était constante en fonction de la dose d'ions incidents, alors que pour reprendre le dernier exemple des couches anodiques d'aluminium, on peut assister également à une évolution très importante de l'hydrogène pour des couches plus épaisses avec des évolutions du type montré figure 41.

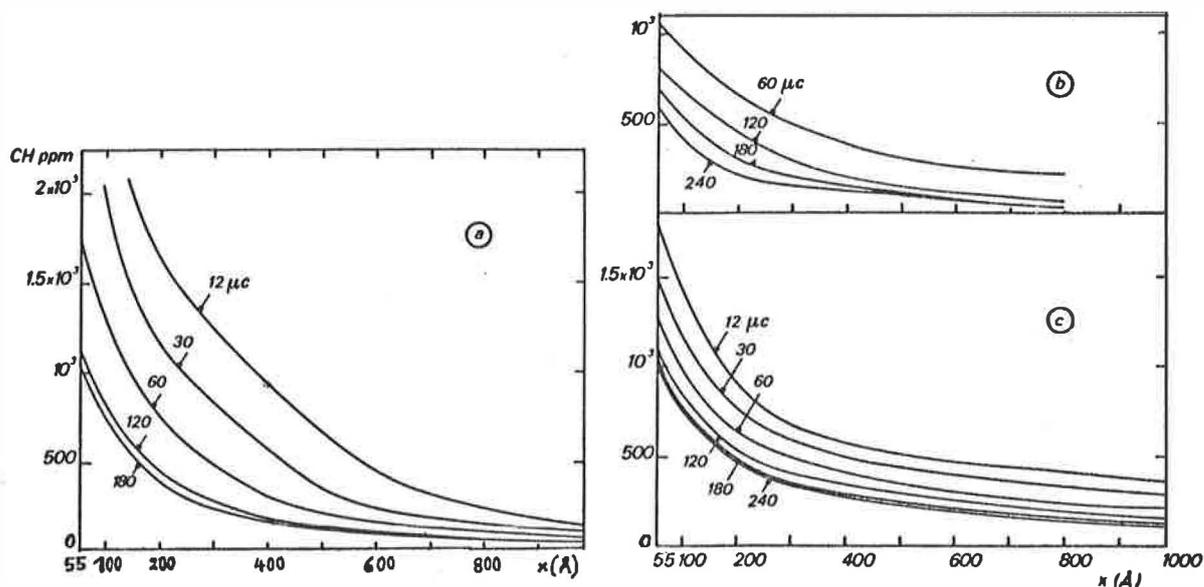


Figure 41 - Mise en évidence de la mobilité de l'hydrogène présent dans des couches anodiques d'aluminium : courbes isodose déduites de l'évolution de la concentration de l'hydrogène interne pour des descriptions successives de la résonance :

- a) formation adipique
- b) formation phosphorique
- c) formation borique.

Cette instabilité de l'hydrogène sous le faisceau d'analyse a pu être étudiée de façon beaucoup plus systématique dans le cadre d'une étude sur l'élaboration du silicium amorphe hydrogéné obtenu par pulvérisation cathodique réactive radiofréquence. Nous rapportons ici les principaux résultats expérimentaux relatifs à cette instabilité, ainsi que diverses comparaisons qui ont pu être faites sur des matériaux de même type (pulvérisation ou décharge lumineuse).

Des paramètres de l'élaboration dont le détail expérimental est donné par ailleurs (89), nous retiendrons essentiellement les caractéristiques suivantes : les dépôts de Si(a) sont obtenus sur différents substrats : Si cristallin, Al_2O_3 cristallin (corindon), verre amorphe (ESCO) et carbone vitreux. Les substrats peuvent être portés à des températures T_s variant entre l'ambiante et $300^\circ C$. Le plasma est obtenu à partir de mélanges préétablis H-Ar dans des rapports typiques H/Ar 8 %, 17 % et 48 %. A l'exception des couches obtenues à $T_s = 300^\circ C$ pour H/Ar = 48 %, toutes les analyses révèlent une instabilité de l'hydrogène pendant l'analyse. Comme on le verra cette évolution est la plus rapide au cours des premiers instants du bombardement. Nous avons donc développé une procédure expérimentale pour être à même d'extrapoler le plus précisément possible à la dose zéro correspondant à la teneur initiale. Le dispositif décrit précédemment (figure 13 c, chapitre II de la 1ère partie) permet le déplacement transver-

sal des échantillons. Chaque point du profil initial sera donc obtenu pour des impacts différents avec la dose minimale compatible avec une statistique de comptage acceptable. Dans le cas du Si(a) hydrogéné cette dose peut être aussi faible que $0,1 \mu\text{C}$. Ce procédé intègre évidemment d'éventuelles inhomogénéités latérales. On constate ainsi, comme sur l'exemple de la figure 42, que les niveaux de stabilisation des profils varient, pour des mêmes conditions de dépôt, avec la nature du substrat; les plus instables étant systématiquement ceux déposés sur substrat verre. De manière générale, les seules différences importantes pour les autres types de substrats concernant l'existence ou non d'hydrogène plus stable dans la région de l'interface.

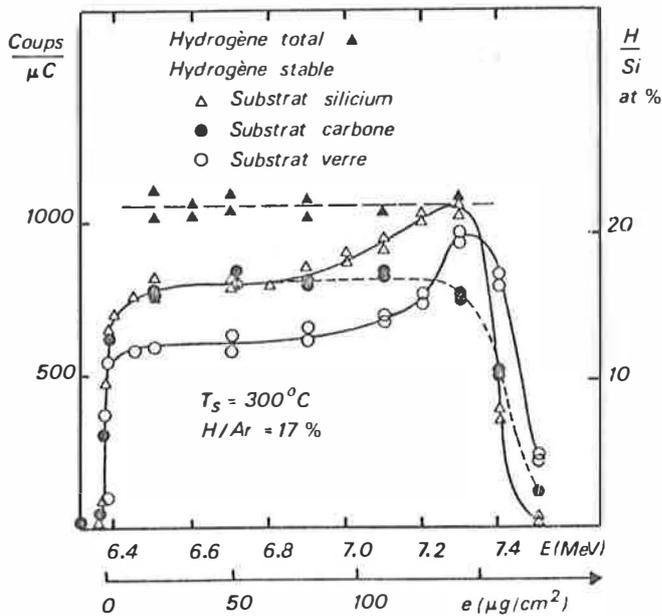


Figure 42 - Profil de concentration en hydrogène total et évolution sous bombardement d'ions $^{15}\text{N}^{2+}$ dans des couches de silicium hydrogéné amorphe déposées sur différents substrats.

En ce qui concerne l'évolution de l'hydrogène en fonction des paramètres de dépôt, il a été montré (89) (90), qu'elle augmentait essentiellement en fonction inverse de la température et du rapport H/Ar et que ceci était corrélé à l'augmentation de l'incorporation d'oxygène dans les couches. Nous ne détaillerons pas ici l'interprétation basée sur le rôle de l'oxygène dans la nature des liaisons entre H, Si et O, susceptibles d'être plus ou moins sensibles à l'action du faisceau (89). Nous soulignons qu'il ne s'agit pas ici d'un phénomène thermique global pour plusieurs raisons : (1) la température du substrat ne dépasse pas une centaine de degrés d'après le changement de couleur de peintures thermosensibles déposées au dos des échantillons; (2) des recuits thermiques aux mêmes températures que celles auxquelles ont été déposées les couches montrent une évolution différente de l'hydrogène (90). Il y a toujours diminution de l'hydrogène incorporé en fonction des temps de recuit, les couches stables sous faisceau restant stables, les couches instables demeurant instables.

Le rôle du substrat sur l'évolution de l'hydrogène instable peut se poser au stade même de l'élaboration du matériau. Il apparaît difficile ici de rendre à nouveau prépondérant le rôle de l'oxygène car alors des contradictions s'établissent. Si l'on admet par exemple qu'une oxydation préférentielle du substrat rend les liaisons Si-H plus stables, on n'explique pas le comportement similaire du silicium et du corindon. De même l'accumulation de l'oxygène à l'interface carbone ne s'accompagne pas d'une augmentation de la distribution d'hydrogène stable.

En fait au vu des derniers résultats constatés, l'effet semble beaucoup plus associé au rôle du substrat pendant l'analyse que préexistant à cause de son rôle pendant l'élaboration. Ceci est particulièrement spectaculaire dans le cas du substrat verre pour lequel l'évolution est toujours de loin la plus importante. Les courbes a et b de la figure 43 révèlent par exemple que pour un dépôt sur substrat verre l'évolution dépend de l'intensité du faisceau incident, alors que ce paramètre est pratiquement sans effet quand le substrat est du carbone, du silicium ou du corindon comme dans l'exemple montré ici. En fait, c'est seulement à très faible courant que les profils sur substrat verre se stabilisent à un niveau d'équilibre comparable à ceux pour les autres substrats. L'effet d'ionisation, puisque c'est essentiellement de ce phénomène qu'il s'agit, semble ainsi fortement dépendant des propriétés électriques et thermiques du substrat sur lequel est déposé le matériau.

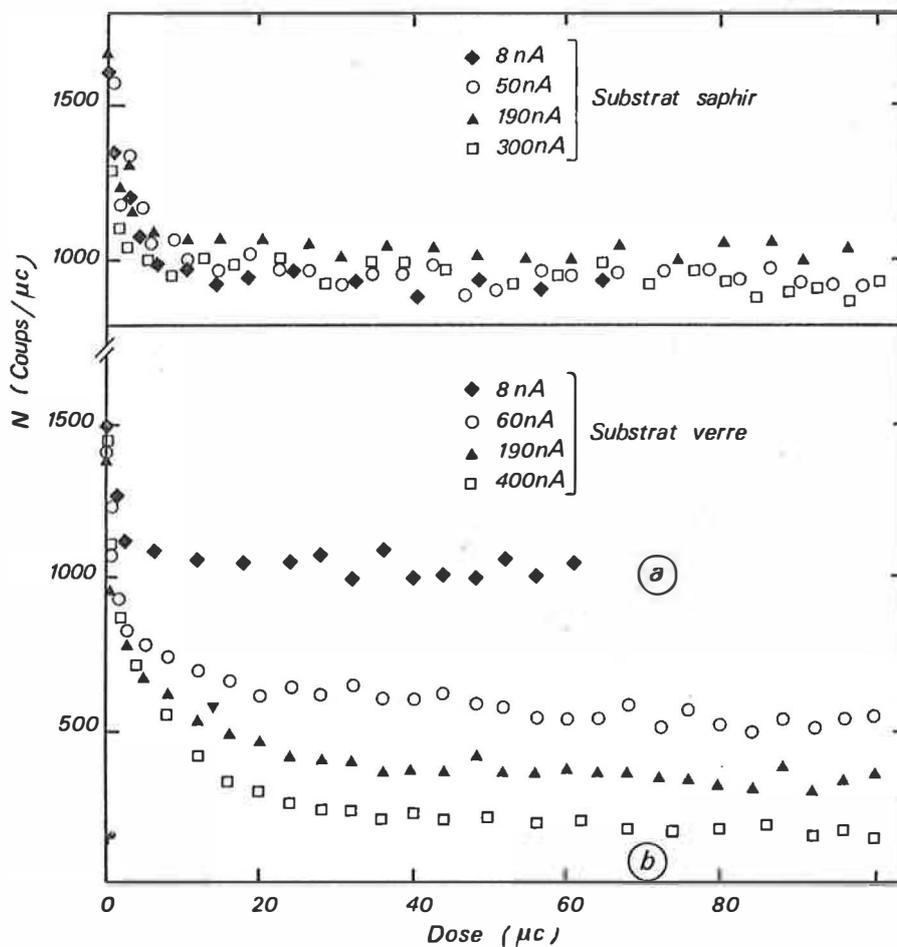


Figure 43 - Evolution de l'hydrogène interne (pris à $\sim 100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ de la surface) dans des couches de silicium amorphe hydrogéné (8 %, RT) déposées sur deux substrats différents. Influence de l'intensité du faisceau d'analyse.

CONCLUSION

Nous avons présenté au cours de ce travail une méthode de dosage de l'hydrogène dans les matériaux en couches minces par la réaction nucléaire ${}^1\text{H} ({}^{15}\text{N}, \alpha \gamma) {}^{12}\text{C}$. Les caractéristiques analytiques essentielles de cette méthode sont sa sélectivité (pratiquement aucune interférence) sa sensibilité élevée en surface ($< 10^{14}$ atomes $\cdot \text{cm}^{-2}$) tout en restant intéressante en profondeur (environ 0,1 at. %). Par ailleurs les profils de concentration obtenus de manière non destructive se caractérisent par une excellente résolution en profondeur ($< 50 \text{ \AA}$ à la surface du silicium ou $< 20 \text{ \AA}$ dans un matériau lourd - de l'ordre de 400 \AA à 8000 \AA de profondeur) et des épaisseurs analysables variant de un à plusieurs microns suivant l'énergie incidente disponible. Ces performances apparaissent actuellement comme les plus compétitives des méthodes utilisant les faisceaux d'ions. La mise en place de cet outil analytique a nécessité le développement d'une source d'ions multichargés et d'un système d'irradiation - détection, tous deux encore perfectibles.

Deux phénomènes physiques apparaissent particulièrement importants dans ce type d'analyse. Le premier concerne l'évolution de l'hydrogène de surface (adsorbé ou lié) en fonction de la dose d'ions incidents. Nous avons essayé d'interpréter cette évolution dans le cadre d'un modèle simple déjà proposé par ailleurs, mais que nous avons tenté de rendre le plus général possible. Nous en avons tiré les sections efficaces de départ et d'incorporation des deux types d'hydrogène évoqués et discutons de l'implication de ces résultats sur les conditions d'analyse et la nature des échantillons. Ce modèle nous apparaît applicable à toutes les méthodes utilisant les faisceaux d'ions. Le second phénomène a trait à la mise en évidence, pour certains échantillons, d'hydrogène mobile sous le faisceau d'analyse. L'interprétation en est moins évidente mais nous présentons un certain nombre de corrélations qui soulignent le caractère ionisant des ions incidents sans cependant qu'on puisse parler de méthode destructive. Ceci nous a cependant conduit à préconiser une procédure expérimentale rigoureuse pour tenir compte de ce phénomène.

Une étude détaillée de ce dernier phénomène nous apparaît une suite logique à ce travail expérimental qui montre d'ores et déjà la versatilité de la méthode, la rapidité et la simplicité de l'obtention des résultats. Les améliorations technologiques nous apparaissent surtout liées aux problèmes des échantillons (traitements thermiques *in-situ* grande facilité de manipulation) plus qu'à l'amélioration des performances analytiques. Pour ce dernier point, c'est surtout l'augmentation de l'épaisseur analysable avec la production d'ions N^{3+} qui nous semble importante. La méthode est appelée à constituer, en couplage avec d'autres méthodes nucléaires, l'outil de caractérisation essentiel des couches minces semiconductrices hydrogénées comme actuellement le silicium amorphe.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. P. S. Study Group., Rev. Mod. Phys. 47, suppl. 3 (1975)
- (2) D. G. WESTLAKE, C. B. SATTERTHWAITTE, J. H. WEAVER, Phys. Today 32, (Nov. 1978)
- (3) W. A. LANFORD, Nucl. Inst. and Meth., 149, 1 (1978)
- (4) J. BUGREAT and W. MAMPE (à paraître dans Z. Physik)
- (5) W. E. SPEAR and P. G. Le COMBER, Solid State Commun, 17, 1193 (1975)
- (6) C. H. SEAGER and D. S. GINLEY, Appl. Phys. Lett., 34, 337 (1979)
- (7) Ecole d'été OTAN 1976 dans "Material Characterization Using Ion Beams" édité par J. P. THOMAS et A. CACHARD, 1978 Plenum Press - New York.
- (8) F. DEGREVE, J. of Metals (1975)
- (9) P. WILLIAMS and C. A. EVANS - M. L. GROSSBECK and H. K. BIRNBAUN, Anal. Chem, 48, 964 (1976)
- (10) I. S. T. TSONG and R. B. LIEBERT, Nucl. Inst. and Meth. , 149, 523 (1978)
- (11) E. F. W. SEYMOUR, R. M. COTTS and W. D. WILLIAMS, Phys. Rev. Lett., 35, 165 (1975)
- (12) M. H. BRODSKY, M. CARDONA and J. J. CUOMA, Phys. Rev. B, 16, 3556 (1977)
- (13) F. DEGREVE, J. C. CARLE and N. GONZALEZ, Metal. Trans. B, 6B, 539 (1975)
- (14) G. BEAU, R. SCHOTT, P. MALHERBE, F. GIRAUD-HERAUD, Analisis, 6, 11 (1978)
- (15) G. L. POWELL, F. N. POSTMA, C. COOK, H. TUCKER, A. L. WILLIAMSON, Anal. Chem., 47, 679 (1975)
- (16) F. DEGREVE, C. JARDIN, Metal. Trans. B, 6B, 545 (1975)
- (17) P. BOILLOT et M. HANIN, Analisis, 3, 65 (1975)
- (18) G. L. POWELL and J. B. CONDON, Anal. Chem., 45, 2349 (1973)
- (19) N. R. DALY and R. E. POWELL, Rev. Sci. Instrum., 48, 1336 (1977)
- (20) P. P. DAVIS, E. F. W. SEYMOUR, D. ZANAIR, W. D. WILLIAMS and R. M. COTTS, J. Less. Common. Met., 49, 159 (1976)
- (21) TARO ITO and TORU KADOWAKI, Jap. J. of Appl. Phys., 14, 1673 (1975)
- (22) G. A. N. CONNELL and J. R. PAWLIK, Phys. Rev. B, 13, 787 (1976)
- (23) J. C. KNIGHTS, G. LUCORSKY and R. T. NEMANICK, Philo. Mag. B, 37, 467 (1978)
- (24) E. C. FREEMAN and W. PAUL, Phys. Rev. B, 18, 4288 (1978)

- (25) M. H. BRODSKY, M. A. FRISCH, J. F. ZIEGLER and W. A. LANFORD, *Appl. Phys. Lett.*, 30, 561 (1977)
- (26) A. ZEILINGER and W. A. POCHMAN, *J. of Appl. Phys.*, 47, 5478 (1976)
- (27) HIROMU ASADA and TOMIYUKI TOYA et al., *J. Chem. Phys.*, 63, 4078 (1975)
- (28) M. M. BEG and D. K. ROSS, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 3, 2487 (1970)
- (29) F. PAVLYAK, L. BORI, J. GIBER and R. BUHL, *Jap. J. of Appl. Phys.*, 16, 335 (1977)
- (30) P. WILLIAMS, R. K. LEWIS, C. A. EVANS and P. R. HANLEY, *Anal. Chem.*, 49, 1399 (1977)
- (31) G. J. CLARK, C. W. WHITE, D. D. ALBRED, B. R. APPLETON, C. W. MAGEE and D. E. CARLSON, *Appl. Phys. Lett.*, 31, 582 (1977).
- (32) C. W. MAGEE and C. P. WU, *Nucl. Inst. and Meth.*, 149, 529 (1978)
- (33) I. S. T. TSONG and A. C. McLAREN, B. E. HOBBS, *Am. Mineral*, 61, 921 (1976)
- (34) I. S. T. TSONG, A. S. BHALLA, *Appl. Phys. Lett.*, 32, 381 (1978)
- (35) R. A. LANGLEY dans "Ion Beam Surface Layer Analysis" édité par O. MEYER, G. LINKER et F. KAPPELER (Plenum Press 1976), Vol 1, page 201
- (36) R. S. BLEWER, *J. Nucl. Mater.*, 53, 268 (1974)
- (37) R. S. BLEWER dans "Application of Ion Beams to Metals" édité par S. T. PICRAUX, E. P. EERNISSE and F. L. VOOK (Plenum Press 1974), page 557
- (38) R. S. BLEWER, *Appl. Phys. Lett.*, 23, 593 (1973)
- (39) R. S. BLEWER, *Nucl. Inst. and Meth.*, 149, 47 (1978)
- (40) B. TERREAULT, J. G. MARTEL and R. G. St JACQUES, J. L'ECUYER, *J. Vac. Sci. Technol.*, 14, 492 (1977)
- (41) B. L. COHEN, C. L. FINK and J. H. DEGMAN, *J. Appl. Phys.*, 43, 19 (1972)
- (42) O. N. JARVIS and A. C. SHERWOOD, *Nucl. Inst. and Meth.*, 115, 271 (1974)
- (43) J. L'ECUYER, C. BRASSARD, C. CARDINAL, J. CHABBAD, L. DESCHENES and J. P. LABRIE; B. TERREAULT, J. G. MARTEL and R. St JACQUES, *J. of Appl. Phys.*, 47, 381 (1976)
- (44) J. L'ECUYER, C. BRASSARD, C. CARDINAL and B. TERRAULT, *Nucl. Inst. and Meth.*, 149, 271 (1978)
- (45) J. C. DAVIS, H. W. LEFEVRE, C. H. POPPE, D. M. DRAKE and L. R. VEESER, *Nucl. Inst. and Meth.*, 149, 41 (1978)
- (46) E. LIGEON, J. P. BUGÉAT and A. C. CHAMI, *Nucl. Inst. and Meth.*, 149, 99 (1978)
- (47) D. DIEUMEGARD, D. DUBREUIL, G. AMSEL, submitted to the "Ion Beam Analysis" Aarhus, June 1979 for publication in *Nucl. Inst. and Meth.*
- (48) J. R. MCGINLEY, L. ZIKOVSKY, E. A. SCHWEIKERT, *J. Radioanal. Chem.*, 37, 275 (1977)
- (49) J. TOUSSET, *Le Vide*, 194, 201 (1978)
- (50) G. PADAWER, P. ALDER, E. KAMYKOWSKI et al., Grumman Research Report, R. E. 464 (1973)

- (51) J. ZIEGLER et al., Nucl. Inst. and Meth., 149, 19 (1978)
- (52) M.D. D'AGOSTINO, E.A. KAMYKOWSKI, F.J. KUCHORE, G.M. PADAWER, E.J. SCHNEID, R.L. SCHULTE, M.C. STAUBER, F.R. SWANSON, J. of Radioanaly. Chem., 43, 421 (1978)
- (53) E. LIGEON, A. GUIVARC'H, Rad. Effects, 22, 101 (1974)
- (54) J.P. BUGEAT, Thèse doctorat d'état - Grenoble (1979)
- (55) J.C. BRUYERE et al., IIIème colloque international sur la pulvérisation et ses applications, (Nice, Septembre 1979)
- (56) A. GUIVARC'H et al. (à paraître dans J. Appl. Phys. 1979)
- (57) C.A. BARNES, J.C. OVERLAY, Z.E. SWITKOWSKI, T.A. TOMBRELLO, Appl. Phys. Lett., 31, 239 (1977)
- (58) G.J. CLARK, C.W. WHITE, D.D. ALLRED, B.R. APPLETON, F.B. KOCK, C.W. MAGEE, Nucl. Inst. and Meth., 149, 9 (1978)
- (59) D.A. LEICH, and T.A. TOMBRELLO, Nucl. Inst. and Meth., 108, 67 (1973)
- (60) W.A. LANFORD, M.P. TRAUTVETTER, J.F. ZIEGLER and T. KELLER, Appl. Phys. Lett., 28, 566 (1976)
- (61) W.A. LANFORD, Science, 196, 975 (1977)
- (62) M. MILLEVILLE, W. FUCKS, F.J. DEMOND, H. MANNSPERGER, G. MULLER. and S. KALBITZER, Appl. Phys. Lett., 34, 173 (1979)
- (63) W.A. LANFORD, M.J. RAND, J. Appl. Phys., 49, 2473 (1978)
- (64) J.P. THOMAS, C. PIJOLAT, M. FALLAVIER, Revue de Physique Appliquée, 13, 433 (1978)
- (65) A. SCHARDT, W.A. FOWLER, C.C. LAURITSEN, Phys. Rev., 86, 527 (1952)
- (66) J.P. THOMAS, Thèse doctorat d'état, Lyon (1974)
- (67) L.C. NORTHCLIFFE and R.F. SCHILLING, Nucl. Data Tables, A7, 233 (1970)
- (68) D.F. HEBBARD, Nucl. Phys. 15, 289 (1960)
- (69) S. GORODETSKY et al., Nucl. Phys., A 113, 221 (1968)
- (70) C. ROLFS and W.S. RODNEY, Nucl. Phys., A 235, 450 (1974)
- (71) A.A. KRAUS, A.P. FRENCH, W.A. FOWLER, C.C. LAURITSEN, Phys. Rev., 89, 299 (1953)
- (72) H. BAUMANN, K. BETHGE, Nucl. Inst. and Meth., 122, 517 (1974)
- (73) E. HEINICKE, T.M. HELLEBOID, A. WEBER, Nucl. Inst. and Meth., 124, 301 (1975)
- (74) R.P. HENKE and E.V. BENTON, National Aeronautique and Space Administration, Rapport N° USNRDL - TR - 1102 (1967)
- (75) H. NAKATA, Canadian J. of Phys., 46, 2765 (1968)
- (76) N. RUD, J. BOTTINGER, P.S. JENSEN, Nucl. Inst. and Meth., 151, 247 (1978)
- (77) "Statistique appliquée à l'exploitation des Mesures", C.E.A. (Masson - Paris 1978)

- (78) N. BOHR, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., 18, N° 8 (1948)
- (79) J. P. BUGÉAT, E. LIGEON, Nucl. Inst. and Meth., 159, 117 (1979)
- (80) Z. E. SWITKOWSKI, R. A. DAYRAS, Nucl. Inst. and Meth., 128, 9 (1975)
- (81) G. WEBER and L. QUAGLIA, J. Radioanal. Chem., 12, 323 (1972)
- (82) F. E. FUJITA, "Hydrogen in metals" (Proc. 2nd Int. Congress, Paris) (Pergamon Press New York 1977) section 2B.
- (83) "Ion Implantation Range Data for Silicon and Germanium Devices Technologies", B. SMITH (Learnel Information Europe Ltd) 1977
- (84) M. J. NORGETT, M. T. ROBINSON and I. M. TORRENS, Rapport C. E. A., R 4389 (1972)
- (85) P. SIGMUND, Rad. Effects, 1, 15 (1969)
- (86) E. LIGEON, A. GUIVARC'H, Rad. Effects, 27, 129 (1976)
- (87) "The Stopping and Ranges of Ions in Matter" edited by J. F. ZIEGLER (Pergamon Press - New York 1978)
- (88) M. FALLAVIER - Thèse 3ème cycle - Lyon (1977)
- (89) M. FALLAVIER, L. JEANNEROT, J. M. MACKOWSKI, C. PIJOLAT et J. P. THOMAS, IIIème colloque international sur la pulvérisation et ses applications (Nice - Septembre 1979)
- (90) M. FALLAVIER, Thèse doctorat d'état à soutenir
- (91) E. LIGEON, A. GUIVARC'H, J. FONTENILLE, M. Le CONTELLEC, R. DANIELOU and J. RICHARD, 4ème conf. Inter. on "Ion Beam Analysis" (Aarhus 1979)

