

REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DES FRÈRES MENTOURI CONSTANTINE 1
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre : 93/DS/2017

Série : 11/Phy/2017

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE
DOCTORAT EN SCIENCES

PHYSIQUE

SPÉCIALITE : SCIENCES DES MATÉRIAUX

THÈME :

ETUDE DE CRÉATION DE CENTRES COLORÉS DANS LE
FLUORURE DE LITHIUM (LiF) IRRADIÉ PAR DES IONS
LOURDS RAPIDES

Présentée par

Hamdani BENHACINE

Soutenue le : 22/05/2017

Devant le jury :

Président :	Boubakeur BOUDINE	Prof. Université Constantine 1
Rapporteur :	Ali MEFTAH	Prof. Université 20 août 1955 - Skikda
Examineurs :	Smail BOUDJADAR	Prof. Université Constantine 1
	Ouahiba HALIMI	Prof. Université Constantine 1
	Abdelkader NOUIRI	Prof. Université d'Oum El-Bouaghi
	Mahmoud IZERROUKEN	Directeur de Recherche CRND, Draria

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été mené en étroite collaboration entre le Laboratoire de Recherche sur la Physico-Chimie des Surfaces et Interfaces (LRPCSI) de l'université 20 août 1955 Skikda et le CIMAP (Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique). Je tiens tout d'abord à exprimer mes sincères remerciements ainsi que ma profonde reconnaissance à Monsieur **Ali MEFTAH**, Professeur au département de physique de l'Université 20 août 1955 - Skikda, de m'avoir accueilli dans son équipe, d'avoir accepté de diriger mes recherches et de réaliser mon travail dans les meilleures conditions. Je lui adresse ma gratitude pour sa disponibilité, ses conseils, son encouragement, sa patience et son amabilité.*

*Je remercie toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail et plus particulièrement Dr **Marcel TOULEMONDE** (Directeur de Recherche Emérite, CIMAP) pour les nombreuses discussions fructueuses.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au Dr **Francis STUDER**, Chercheur au CRI pour le temps qu'il a passé pour me former à l'AFM et, ainsi que le Dr **Serge BOUFFARD** Directeur du CIMAP pour son accueil dans le laboratoire.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur **Boubakeur BOUDINE**, Professeur à l'université des frères Mentouri Constantine 1, qui a bien voulu accepter la présidence du jury de cette thèse.*

*Mes remerciements sont aussi adressés à Madame **Ouahiba HALIMI**, Professeur à l'université des frères Mentouri Constantine 1, qui a acceptée d'honorer par sa présence le jury de cette thèse.*

*J'adresse mes respectueux remerciements à Monsieur **Smail BOUDJADAR**, Professeur à l'université des frères Mentouri Constantine 1, pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.*

*Je tiens aussi à remercier Monsieur **Abdelkader NOURI**, Professeur à l'université Larbi Ben M'hidi de Oum El- Bouaghi, qui a bien voulu faire partie du jury de cette thèse.*

*J'en suis profondément honoré et j'adresse mes remerciements les plus respectueux et les plus sincères à Monsieur **Mahmoud IZERROUKEN**, Directeur de Recherche au Centre de Recherche Nucléaire de Draria, d'avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner ce travail et pour m'avoir aidé à faire les mesures de la photoluminescence.*

Rien de tout cela n'aurait été possible sans le soutien de ma famille et de tous mes amis. Qu'ils sachent simplement qu'ils sont au fond de mon cœur chaque instant et en tout lieu.

Le temps efface la mémoire, et j'ai certainement oublié des personnes qui m'ont aidé pendant les séjours en France. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

*Je remercie aussi mes collègues **Hassan AYADI** et **Hichem SEDRATI** qui m'ont encouragé et assisté lors de la réalisation de cette thèse.*

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	1
Bibliographie introduction générale	3

CHAPITRE I : INTERACTION IONS LOURDS MATIERE

Introduction	4
I.1. Interaction ions lourds matière	6
I.2. Théorie classique de l'interaction	8
I .2.1. Diffusion de Rutherford	9
I.3. Pouvoir d'arrêt nucléaire	11
I.4. Pouvoir d'arrêt électronique ou collisions inélastiques	13
I.4.1. Le régime des grandes vitesses $V_1 \gg Z_1^{2/3} V_0$	13
I.4.2. Le régime des vitesses intermédiaires $V_1 \approx Z_1^{2/3} V_0$	14
I.4.3. Le régime des basses vitesses $V_1 \ll Z_1^{2/3} V_0$	15
I.4.4. Comparaison entre la perte d'énergie électronique et nucléaire	15
Bibliographie chapitre I	18

CHAPITRE II : FLUORURE DE LITHIUM IRRADIÉ PAR DES IONS LOURDS

II.1. Les halogénures d'alcalins	20
II.1.1. La structure cristalline	20
II.1.2. La structure des bandes d'énergie	20
II.2. Processus d'endommagement dus aux irradiations dans les HA	22
II.3. L'endommagement aux ions dans le LiF	24
II.4. Les défauts ponctuels.....	26
II.4.1. Nomenclature des défauts ponctuels	27
II.4.2. Les défauts simples	28
II.4.3. Les centre à électrons	29
II.4.4. Les centres à Trous	30
II.4.5. Les Agrégats	31
II.4.5.1 Les agrégats de centres F	30
II.4.5.2. Les centres chargés	32
II.4.6. Les colloïdes	33

II.5. Création de défauts dans les halogénures alcalins.....	33
II.5.1. Les diverses techniques.....	33
II.6. Mécanismes de création de défauts	34
II.6.1. Modèle de l'explosion coulombienne	34
II.6.2. Modèle de la pointe thermique.....	34
II.6.3. Modèle des potentiels interatomiques modifiés.....	35
Bibliographie chapitre II	36

CHAPITRE III : DISPOSITIFS D'IRRADIATION ET TECHNIQUES

D'ANALYSE

Introduction	39
III.1. Les dispositifs d'irradiation.....	39
III.1.1. GANIL – SME	39
III.1.2. La conduite du faisceau.....	41
III.2. Préparation des cibles de LiF monocristallin	42
III.3. La spectroscopie d'absorption optique	43
III.3.1. Méthode d'analyse des spectres d'absorption.....	43
III.3.2. Identification des différents défauts	43
III.4. Spectroscopie de la photoluminescence	45
III.5. Microscopie à Force Atomique	46
III.5.1 Principe de mesure	47
III.5.2 Les forces intermoléculaires.....	48
III.5.2.1. Introduction	48
III.5.2.2. La force de van der Waals	48
III.5.2.3. La force de répulsion	48
III.5.2.4. La force de capillarité.....	49
III.5.2.5. La force magnétique	49
III.5.2.6. La force électrostatique	50
III.5.2.7. La force de friction.....	50
III.5.3. Les modes de mesure en AFM	50
III.5.3.1. Le Mode CONTACT.....	51
III.5.3.2. Le Mode NON CONTACT.....	52
III.5.3.3. Le Mode TAPPING	52
Bibliographie chapitre III	53

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction	54
IV.1. La spectroscopie optique des défauts ponctuels	54
IV.1.1. Effet de la fluence	54
IV.1.1.1 Faible fluence	54
IV.1.1.2. Haute fluence	58
IV.1.2. Identification des différents défauts	61
IV.1.3. Cinétique de création de défauts	62
IV. 1.3.1. Centre F	62
IV.1.3.2. Modèle de la trace saturée	63
IV.1.3.3. Rendement de création des centres F et agrégat F ₂	67
IV.1.3.4. Agrégats centres F _n	67
IV.1.4. Effet de la perte d'énergie moyenne	70
IV.2. Modèle d'accumulation des défauts	73
IV.2.1. Modélisation des processus qui se produisent dans les cristaux LiF.....	73
IV.2.2. Les équations du modèle	74
IV.3. La Photoluminescence	77
IV.3.1. Effet de la fluence	77
IV.3.2. Effet de l'énergie absorbée	79
IV.3.3. Effet de l'énergie d'irradiation	81
IV.4. La Microscopie à force atomique	82
IV.4.1. Échantillons vierges	82
IV.4.2. Echantillons irradiés	84
IV.4.2.1. Irradiation avec des ions Pb de 840 MeV.....	84
IV.4.2.2. Irradiation avec des ions Pb de 544 MeV.....	85
IV.5. Effet du recuit thermique	87
IV.5.1. L'Energie d'activation.....	90
Bibliographie chapitre IV	92
Conclusion générale	94

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'un des principaux domaines pour le développement de la technologie moderne est l'utilisation de l'irradiation par des ions lourds rapides dans la nanotechnologie, la microélectronique, la médecine, etc... L'avènement des grands accélérateurs ioniques a permis des progrès remarquables, dans la modification de la structure et les propriétés des matériaux par l'application de faisceaux ioniques à haute énergie (MeV-GeV). Les ions rapides peuvent pénétrer dans des couches profondes (jusqu'à $\sim 100 \mu\text{m}$) provoquant ainsi des changements essentiels dans la structure et la topographie de la surface, conduisant à l'amorphisation, et à la formation de traces latentes [1, 2] dans divers matériaux.

L'irradiation avec des ions est largement utilisée dans la modification des matériaux, en particulier leur couche superficielle qui est en relation avec l'amélioration des propriétés optiques, électroniques et mécaniques. Dans la technologie ionique, ils ont obtenu des grands succès, notamment dans les applications de l'implantation ionique, l'utilisation de faisceaux d'ions dans la production des films minces, dans la technologie sous vide et dans les techniques d'analyses de la structure et de la composition de la surface.

Les modifications induites par l'irradiation avec des ions dans les cristaux ioniques à large gap fait l'objet de recherches très intenses. Le LiF considéré matériau modèle, est largement utilisé dans les études de défauts de radiation et dans les processus de dislocation. Le but de ce travail de recherche est d'étudier les processus de formation des défauts dans les cristaux du LiF irradiés par des ions lourds rapide.

Cette thèse est en quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, nous rappelons les principaux aspects de l'interaction ion lourd-matière. Le deuxième chapitre constitue une synthèse bibliographique qui se divise en deux parties : la première est consacrée à l'état de connaissances expérimentales obtenues lors de l'étude des cristaux du LiF irradiés par des ions rapides. La seconde présente l'ensemble des défauts dans les cristaux ioniques et les mécanismes de créations.

Le troisième chapitre est consacré à la description des différents dispositifs expérimentaux. Ceci concerne tout d'abord à l'accélérateur d'ion utilisé qui offrent une large gamme de pouvoirs d'arrêt électronique. Les trois principales techniques de caractérisation employées sont ensuite présentées : la spectroscopie d'absorption optique UV-Visible pour identifier les centres absorbants produits. Elle permet de suivre les modifications de la concentration des centres colorés après irradiation pour les différentes conditions (fluences,

pouvoir d'arrêt électronique). L'activation des défauts est étudiée par l'effet du recuit thermique à différentes températures pour des échantillons de LiF irradiés à haute énergie (6 GeV). La photoluminescence est également utilisée. La microscopie à force atomique est largement utilisée dans l'étude des cristaux irradiés. Avec cette technique de caractérisation, nous déterminons le rayon et la hauteur de la trace de l'impact des ions.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons et nous analysons les résultats obtenus de l'étude du cristal LiF après irradiation par les différentes techniques utilisées. Enfin, nous comparons nos résultats expérimentaux obtenus avec les résultats qui existent déjà dans la littérature. Un modèle d'accumulation des centres F a été utilisé en tenant compte des procédés de recombinaison [3-4].

Bibliographie introduction générale

- [1] D.K. Avasthi, G.K. Mehta, *Swift Heavy Ions for Materials Engineering and Nanostructuring* (2011) Springer Netherlands.
- [2] M. Toulemonde, C. Trautmann, E. Balanzat, K. Hjort, A. Weidlinger, *Nucl. Instr. Meth. B*, 216 (2004) 1.
- [3] H. Benhacine, M.V. Sorokin, K. Schwartz, A. Meftah, *Nucl. Instr. Meth. B* 359 (2015) 57.
- [4] M.V. Sorokin, K. Schwartz, C. Trautmann, A. Dauletbekova, A.S. El-Said, *Nucl. Instr. Meth. B* 326 (2014) 307.

CHAPITRE I

***INTERACTION IONS LOURDS -
MATIÈRE***

Introduction

Ce chapitre établit un bilan sur l'état des connaissances sur la réponse d'un solide au passage d'un ion rapide. Nous ferons des rappels sur l'interaction des particules chargées avec la matière.

L'impact des projectiles atomiques (ions ou atomes) à grande énergie sur des surfaces solides est d'un intérêt réel dans les applications de la physique des matériaux et au développement de la nanostructure. [1-4].

Les interactions ions-surface sont intimement liés au dépôt d'énergie du projectile dans la cible et par conséquent dépendent à la fois de la cinétique et du potentiel (énergie interne) portés par un projectile en direction de la surface [4-6]. Un ion énergétique pénétrant une surface solide peut transférer son énergie cinétique aux électrons de la cible. Ce qui conduit à l'ionisation, l'excitation atomique, ou l'excitation électronique [1, 7, 8].

Cette initiale énergie transférée excite le système électronique de la cible à proximité de la trajectoire de l'ion. En raison de la petite masse de l'électron, comparable à l'ion lourd, des déviations pendant ces collisions sont négligeables. Alternativement, la particule incidente peut interagir avec des noyaux-cible et être dispersés par le potentiel électrostatique de ces noyaux. La particule incidente est ainsi déviée de manière significative. La perte d'énergie cinétique d'un projectile (pouvoir de ralentissement) est donc généralement subdivisé en un pouvoir d'arrêt électronique " (inélastique) et pouvoir d'arrêt nucléaire " (élastique), figure. I.1) [9].

Pour les ions lents, le pouvoir d'arrêt nucléaire est plus dominant et la perte d'énergie est élastique (cas 1 figure.I.1). Ce transfert d'énergie aux noyaux des atomiques de la cible provoque les déplacements et la vibration du réseau (phonon) et peut devenir suffisamment grand pour initier une cascade de collision eux-mêmes contribuent à une excitation électronique et déplacement dans le solide [10]. La faible énergie cinétique du projectile limite le trajet total de l'ion dans la cible et donc la région où l'énergie déposée est proche de la surface [11].

Pour les ions rapides (cas 2 figure.I.1) la diffusion des noyaux cibles devient négligeable, et la perte d'énergie est une perte d'énergie électronique et qui provoque une forte densité d'ionisation autour de la trajectoire d'ions (pratiquement droites) [12, 13].

En outre, les processus d'ionisation interne engendrent des électrons rapides et qui peuvent considérablement s'étendre à des régions de la cible ainsi des excitations électronique/ionisation des atomes.

En plus de leur énergie cinétique, les ions à charge multiple portent une énergie interne, qui devient également utilisable lorsque ceux-ci se recombinent lors de l'impact avec la surface [5,14-16]. Pour les ions très lents (cas 3 sur la figure. 1) cette énergie potentielle peut être similaire à une énergie cinétique. Le transfert d'énergie au système électronique du solide se fait dans une région peu profonde près de la zone d'impact.

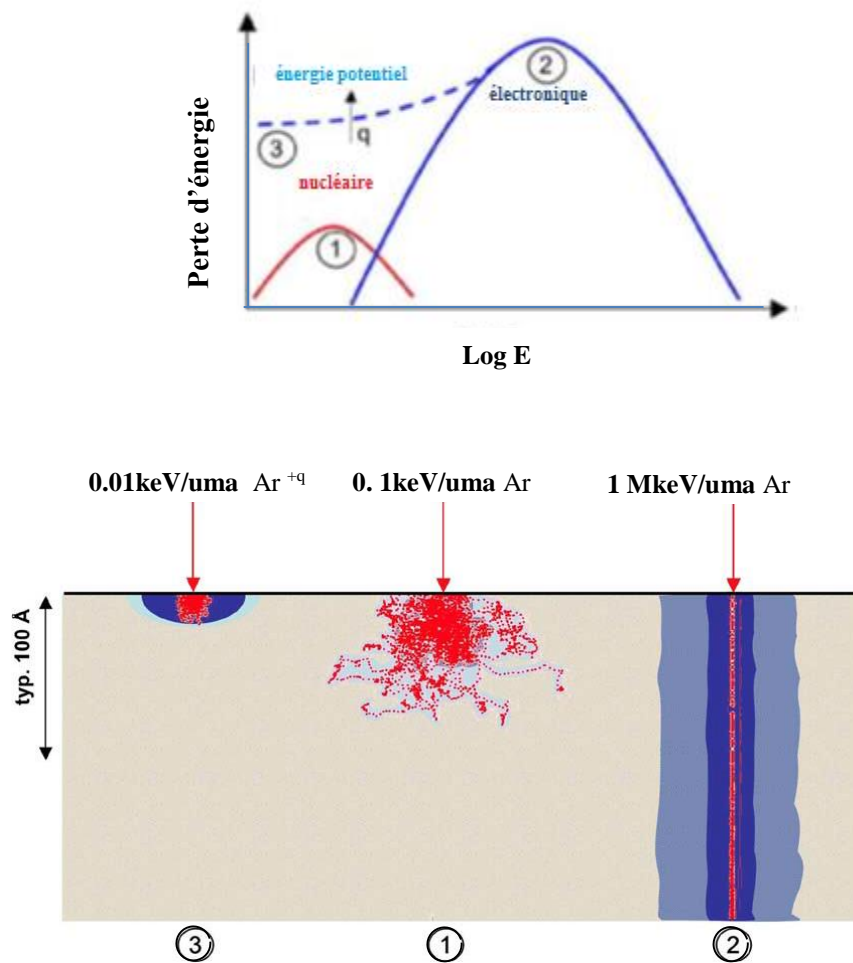


Figure I.1 : Dépôt d'énergie lors de l'interaction des ions d'argon avec une surface solide, cas 1 : ions lents à charge unique ou des atomes neutres, cas 2 : ions rapides, et cas 3 : ions à charge multiple très lents [9].

I.1. Interaction ions lourds-matière

L'interaction des ions énergétiques par irradiation avec la matière se traduit par la perte d'énergie des projectiles incidents dans la cible. Cette perte est définie par le pouvoir d'arrêt $\left(-\frac{dE}{dX}\right)$. Le signe moins indique la diminution d'énergie. En traversant la matière, ces ions chargés interagissent avec les électrons et les noyaux de la cible et dissipent leur énergie essentiellement suivant deux mécanismes quasiment indépendants :

- 1) Par chocs électroniques qui résultent des collisions inélastiques entre l'ion incident et les électrons de la cible et qui donnent lieu au pouvoir d'arrêt électronique $-dE/dx)_e$. Ces interactions sont prédominantes pour des énergies supérieures à la centaine de keV/uma.
- 2) Par chocs nucléaires ou interactions coulombiennes qui sont des collisions élastiques entre le projectile et les noyaux de la cible et qui donnent lieu au pouvoir d'arrêt nucléaire $(-dE/dx)_n$. Ce processus est dominant à basse énergie pour des énergies de quelque keV/uma.

À haute énergie, les collisions nucléaires ne contribuent pas de façon prépondérante à la perte d'énergie de l'ion. En revanche, pour des vitesses faibles, ces collisions ne sont plus négligeables. Selon le processus de collision considéré, les interactions inélastiques ou élastiques, (pouvoir d'arrêt électronique ou pouvoir d'arrêt nucléaire) sont définies, par le pouvoir d'arrêt total obtenu en sommant les pouvoirs d'arrêt nucléaire $\left(-\frac{dE}{dX}\right)_n$ et électronique $\left(-\frac{dE}{dX}\right)_e$, considérés comme indépendants l'un de l'autre d'après J. Lindhard et al. [17, 18] :

$$\left(-\frac{dE}{dX}\right)_t = \left(-\frac{dE}{dX}\right)_{\text{nucléaire}} + \left(-\frac{dE}{dX}\right)_{\text{électronique}} \quad (\text{I.1})$$

Pour une cible polyatomique, il suffit de pondérer les pertes d'énergie induites par chaque type d'atome i selon leur densité atomique N_i et leur masse molaire A_i respectives dans la relation de Bragg :

$$-\frac{dE}{dX} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^n N_i A_i \left(-\frac{dE}{dX}\right)_i \quad (\text{I.2})$$

L'expression de la perte d'énergie totale par unité de parcours peut être exprimée, en mécanique classique, à partir des expressions de section efficace de Rutherford et de celle du paramètre d'impact pour processus de diffusion entre un projectile de charge q_1 , de masse M_1 et d'énergie E_1 , et une particule cible au repos de charge q_2 et de masse M_2 .

$$-\frac{dE}{dx} = 2\pi N \left(\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{M_2 V_1^2} \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} \frac{dT}{T} \quad (\text{I.3})$$

Où N est le nombre d'atomes cible par unité de volume et $T \pm dT$ la quantité d'énergie cinétique transférée de la particule à la particule cible.

Le pouvoir d'arrêt total permet d'évaluer le parcours réel de l'ion projectile dans la matière. Au cours de l'interaction, la vitesse de l'ion incident diminue et, à l'arrêt, l'ion se trouve piégé dans la matière. Il est possible de déterminer le parcours R_p de l'ion le long de sa trajectoire dans la cible, donné par la relation :

$$R_p = \int_0^{E_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad (\text{I.4})$$

E représente l'énergie cinétique initiale de la particule à son entrée dans le milieu. Le parcours projeté représente la projection du parcours de l'ion sur la direction initiale de la particule. Le parcours projeté (R_p) suivant la direction du faisceau incident (figure I.2) est le paramètre le plus fréquemment utilisé.

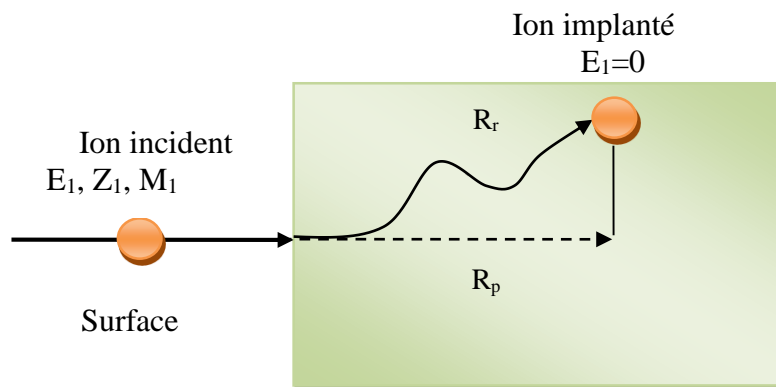


Figure I.2 : Parcours projeté R_p d'un ion dans un solide [19].

La figure I.3 montre l'évolution du parcours projeté de divers ions dans le cristal du LiF en fonction de l'énergie du projectile.

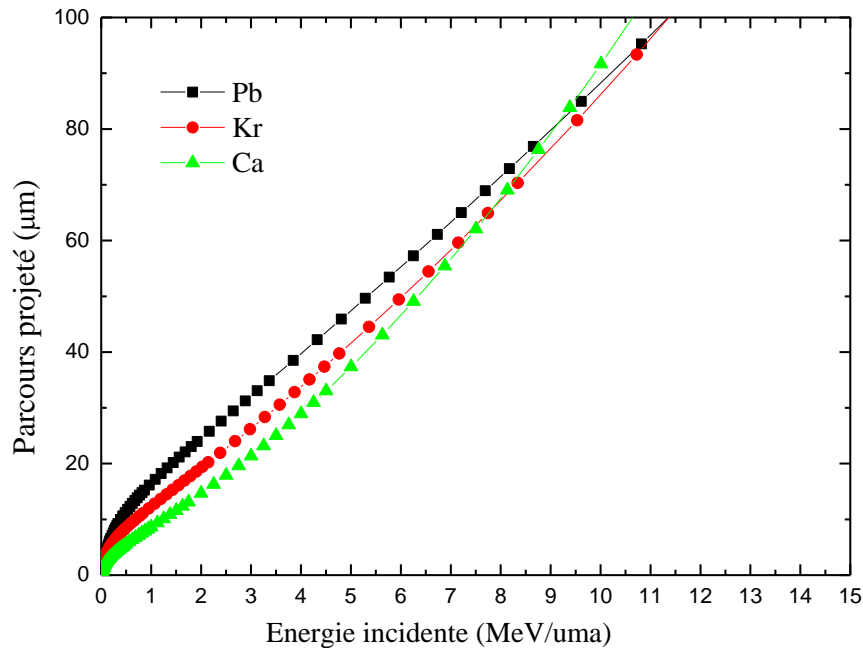


Figure I.3 : Évolution du parcours projeté de divers ions dans une cible de LiF en fonction de l'énergie du projectile. Les courbes ont été calculées avec le code SRIM 2010 (the Stopping and Range of Ions in Matter) [11].

I.2. Théorie classique de l'interaction

Les interactions entre l'ion incident et les atomes de la cible, sont traitées, en général, comme des chocs élastiques de deux particules, régis par les lois de la mécanique classique.

Nous ne considérons ici que le cas où le projectile a une vitesse V_1 très supérieure à celle de la cible V_2 ($V_1 \gg V_2$). Dans le cas de collisions avec les noyaux de la cible, $V_2 = 0$ car les noyaux sont au repos. Pour les collisions avec les électrons de la cible :

$$V_2 = V_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{h} = \frac{c}{137} \quad (\text{I.5})$$

V_0 est la vitesse caractéristique de Bohr, c la vitesse de la lumière, h la constante de Planck, e la charge de l'électron, ϵ_0 la permittivité du vide.

Dans ces conditions, nous pouvons décrire le problème comme une diffusion par un potentiel central $V(r) = \frac{q_1 q_2}{r}$; q_1 et q_2 étant respectivement les charges du projectile et de la cible.

I.2.1. Diffusion de Rutherford

En mécanique classique, lorsqu'un ion (de masse M_1 , de numéro atomique Z_1 , de vitesse V_1) passe au voisinage d'un atome de la cible (M_2, Z_2, V_2), les trajectoires de deux particules après une collision sont bien déterminées par leurs vitesses et leurs paramètres d'impact en supposant une simple interaction coulombienne (figure I.4).

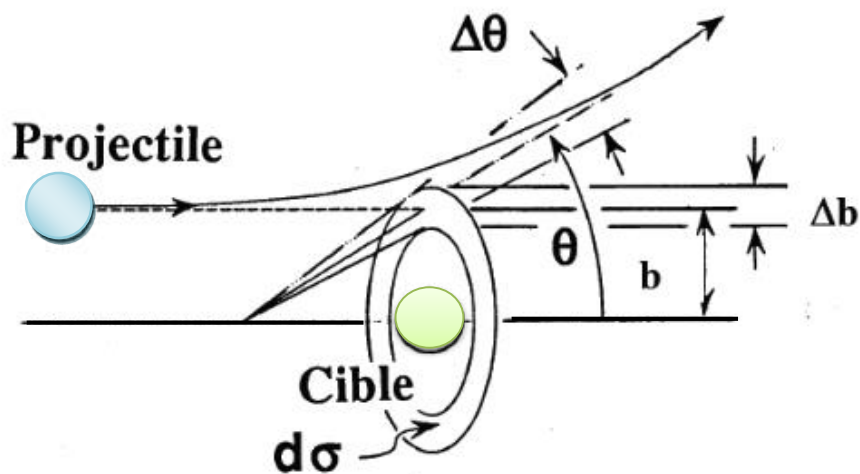


Figure I.4 : Caractérisation classique de l'interaction entre deux corps en fonction du paramètre d'impact b , de l'angle de diffusion θ et de la section efficace différentielle de collision $d\sigma$. Toutes les particules dont le paramètre d'impact est compris dans l'intervalle Δb seront diffusées suivant l'angle compris dans l'intervalle $\Delta\theta$ [20]. .

Pour une interaction coulombienne, l'angle de diffusion θ dans le référentiel du centre de masse est relié au paramètre d'impact b et au diamètre de collision p par la relation :

$$\text{tg}(\theta) = \frac{p}{2b} \quad (\text{I.6})$$

p est la distance minimum d'approche entre la particule incidente et la particule cible, lors d'un choc frontal ($b = 0$). Il est défini par l'expression :

$$\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 P} = \frac{M_0 V_1^2}{2} \quad (\text{I.7})$$

q_1 et q_2 sont respectivement la charge du projectile et de la cible

M_0 : la masse réduite définie par $M_1 M_2 / M_1 + M_2$

M_1 : la masse du projectile d'énergie E et de vitesse V_1

M_2 : la masse de la particule cible, supposée au repos

L'énergie cinétique communiquée à la cible est donnée par :

$$T = \frac{T_{\max}}{1 + \left(\frac{2b}{p}\right)^2} = T_{\max} \sin^2(\theta) \quad (\text{I.8})$$

avec
$$T_{\max} = \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E$$

T_{\max} représente l'énergie maximale transférée dans le cas d'un choc frontal. Dans le cas d'un choc coulombiens ; la section efficace correspondant à un transfert d'énergie T a été calculée par E. Rutherford [19] :

$$d\sigma(E, T) = 2\pi b db = \pi \left(\frac{p}{2}\right)^2 T_{\max} \frac{dT}{T^2} \quad (\text{I.9})$$

La perte d'énergie est donnée par l'expression :

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right) = N \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} T d\sigma(E, T) \quad (\text{I.10})$$

N est la densité atomique

En remplaçant $d\sigma(E, T)$ par l'expression (I.9) ainsi que T_{\max} par (I.7) nous obtenons :

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right) = N (Z_1 Z_2 e^2)^2 \frac{2\pi}{M_2 V_1^2} \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} \frac{dT}{T}$$

Soit

$$\begin{aligned} \left(-\frac{dE}{dx}\right) &= N (Z_1 Z_2 e^2)^2 \frac{2\pi}{M_2 V_1^2} \ln\left(\frac{T_{\max}}{T_{\min}}\right) \\ \left(-\frac{dE}{dx}\right)_n &= 2\pi N \frac{M_1 Z_1^2 Z_2^2}{M_2 E_1} e^4 \ln\left(\frac{T_{\max}}{T_{\min}}\right) \end{aligned} \quad (\text{I.11})$$

La borne inférieure T_{\min} est nécessaire pour éviter la divergence de l'intégrale et se justifie physiquement par les effets d'écran à grande distance.

I.3. Pouvoir d'arrêt nucléaire

Dans une expérience d'irradiation aux ions, si l'on veut calculer, même de façon très grossière, la perte d'énergie élastique due aux chocs nucléaires, on ne peut utiliser l'expression classique de la section efficace de diffusion coulombienne, valable pour des ions nus. Il faut prendre en compte l'effet d'écran par le nuage électronique de l'atome cible. Ce qui complique l'expression du potentiel d'interaction ion projectile - ion cible, puis le calcul de la section efficace de diffusion, et celui de l'énergie moyenne transférée à la cible. Au potentiel purement coulombien, on préfère un potentiel de Thomas - Fermi qui décrit approximativement les effets d'écran :

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \psi\left(\frac{r}{a}\right) \quad (\text{I.12})$$

$\psi\left(\frac{r}{a}\right)$: Indique la fonction d'écran et a le rayon d'écran.

La première partie $\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}$ correspond à l'interaction avec la charge du noyau. La deuxième partie $\psi\left(\frac{r}{a}\right)$ correspond à l'effet d'écran du nuage électronique. Plusieurs expressions approximatives (non analytiques) de a et $\psi\left(\frac{r}{a}\right)$ ont été proposées. Ces potentiels sont utilisés pour décrire l'interaction ion-atome, et exprimer θ en fonction de b . Cette relation (θ en fonction de b) n'est exacte que pour un vrai potentiel coulombien. Pour tous les autres cas, $\theta(b)$ est calculée via une estimation du transfert d'impulsion Δb pour les petits angles θ de diffusion, en supposant que la trajectoire de la particule est une droite, approximation valable pour les ions. En choisissant a et $\psi(x)$ proposés par Lindhard [22] :

$$a = \frac{0.8853 a_0}{[Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}]^{1/2}} \quad (\text{I.13})$$

a est le rayon d'écran du potentiel de Thomas - Fermi et a_0 est le rayon de l'atome de Bohr avec $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$

où :

$$\psi\left(\frac{r}{a}\right) = 1 - \frac{r/a}{\sqrt{(r/a)^2 + 3}} \quad (\text{I.14})$$

L'expression suivante du pouvoir d'arrêt nucléaire est donnée par Breisach [23, 24] :

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_n = 4\pi N a^2 \frac{M_1}{(M_1+M_2)} Z_1 Z_2 e^2 \frac{\ln \varepsilon}{2\varepsilon (1 - \varepsilon^{-1.49})} \quad (\text{I.15})$$

$$\text{où :} \quad \varepsilon = \frac{M_2}{(M_1+M_2)} \frac{a}{Z_1 Z_2 e^2} E \quad (\text{I.16})$$

N est le nombre d'atomes - cible par unité de volume ;

M_1 , M_2 , Z_1 et Z_2 sont respectivement les masses et charges du projectile et de la cible.

À l'aide des expressions ci-dessus, il est possible de reproduire de façon satisfaisante la perte d'énergie nucléaire sur toute la trajectoire du projectile, y compris à haute énergie où elle s'écrit sous la forme $(\ln \varepsilon)/\varepsilon$.

La figure I.5 présente l'évolution du pouvoir d'arrêt nucléaire dans le LiF en fonction de l'énergie de la particule incidente de différents ions.

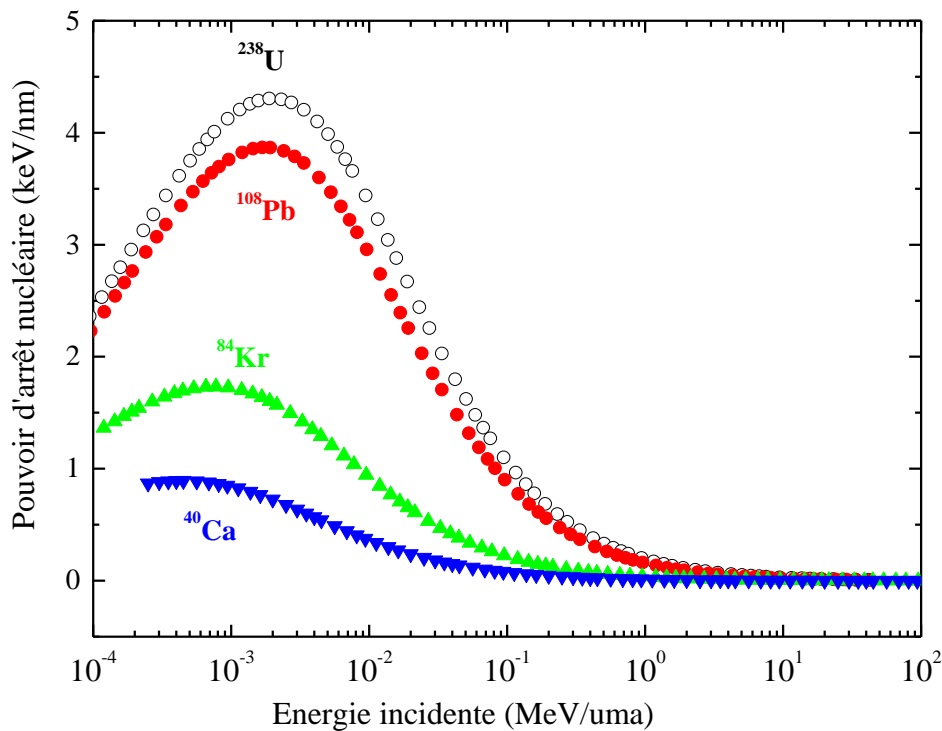


Figure I.5 : Pouvoir d'arrêt nucléaire en fonction de l'énergie de l'ion incident pour différents ions dans le LiF. Les courbes ont été déduites du code de calcul SRIM 2010[11] (Stopping and Range of Ions in Matter). La perte d'énergie est calculée avec une précision d'environ 15%.

I.4. Pouvoir d'arrêt électronique ou collisions inélastiques

Les collisions inélastiques, dominant à hautes vitesses ($V_1 \gg e^2/h$), correspondent aux collisions entre l'ion incident et les électrons de la cible. La description des interactions est complexe, l'ion projectile interagit avec plusieurs électrons de la cible simultanément, eux-mêmes liés aux noyaux. L'ion incident transfère son énergie aux électrons, entraînant des ionisations et des excitations des atomes tout au long de son trajet. Les électrons dont la vitesse orbitale est inférieure à celle de l'ion sont éjectés. Puis, les électrons libres transfèrent à leur tour une partie de l'énergie déposée dans le système électronique au réseau atomique et génère une cascade électronique. Lorsque la vitesse de l'ion incident est inférieure à la vitesse orbitale des électrons les moins liés, l'ion cesse d'interagir majoritairement avec les électrons de la cible et commence à interagir avec les atomes de la cible via des potentiels écrantés. La perte d'énergie totale calculée à haute énergie est composée principalement par la perte d'énergie électronique et est décrit par la formule de Bethe-Bloch [25-29].

L'expression du pouvoir d'arrêt électronique est différente selon la vitesse V_1 de l'ion projectile.

Trois domaines de vitesses de l'ion sont à distinguer pour évaluer la perte d'énergie électronique, définis par rapport à la quantité $V_e = Z_1^{2/3} V_0$ où Z_1 est le numéro atomique de l'ion incident, et V_0 est la vitesse de l'électron dans l'atome d'hydrogène, soit la vitesse de Bohr ($V_0 = 2.2 \cdot 10^6 \frac{m}{s}$)

- (a) Le régime des grandes vitesses lorsque $V_1 \gg Z_1^{2/3} V_0$
- (b) Le régime des vitesses intermédiaires lorsque $V_1 \approx Z_1^{2/3} V_0$ (pic de Bragg)
- (c) Le régime des basses vitesses lorsque $V_1 \ll Z_1^{2/3} V_0$

I.4.1. Le régime des grandes vitesses $V_1 \gg Z_1^{2/3} V_0$

L'ion incident est complètement épluché de ses électrons et peut donc être considéré comme un ion de charge ponctuelle égale à $Z_1 e$. Il interagit à travers un potentiel coulombien (Rutherford) avec les électrons de la cible. L'expression utilisée dans ce cas est donnée par la formule de Bethe [30].

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_e = \frac{4\pi e^4 Z_{\text{eff}}^2}{m_e V_1^2} N Z_2 \ln\left(\frac{2m_e V_1^2}{\hat{I}}\right) \quad (\text{I.17})$$

Où Z_{eff} est la charge effective du projectile, $N.Z_2$ est la densité électronique de la cible, Z_2 le numéro atomique, m_e la masse de l'électron et \hat{I} l'énergie d'ionisation moyenne des électrons dans la cible.

Le calcul de \hat{I} est complexe. Mais il existe des formules semi-empiriques, comme $\hat{I} \text{ (eV)} = 10 Z_2$, qui donnent une bonne estimation [3] (figure I.6).

Dans ce domaine, la perte d'énergie est proportionnelle à $Z_{\text{eff}}^2 \frac{\ln(E_1)}{E_1} \approx \frac{Z_{\text{eff}}^2}{V_1^2} \ln(V_1^2)$. E_1 est l'énergie initiale du projectile et $\frac{Z_{\text{eff}}^2}{V_1^2}$ le paramètre de Sommerfeld, appelé aussi paramètre de perturbation. Cela signifie que la perte d'énergie diminue lorsque l'énergie de la particule augmente. Cette formule est valable pour les ions de très grande vitesse.

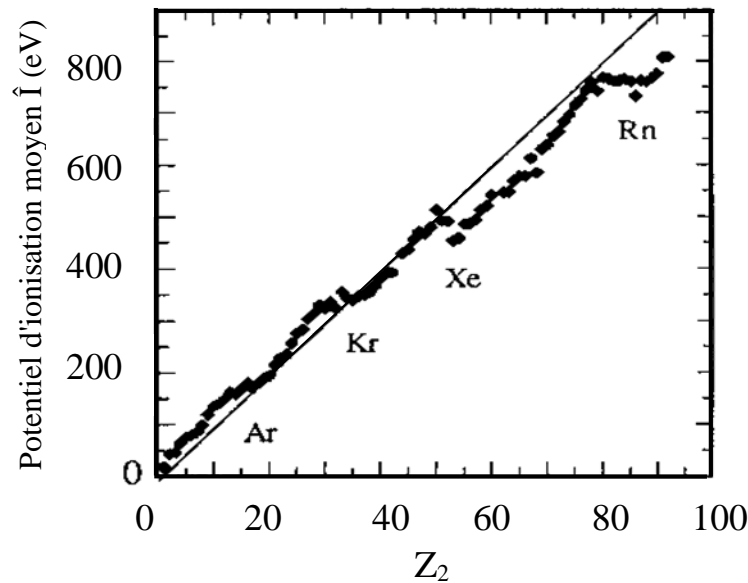


Figure I.6 : Potentiel d'ionisation moyen \hat{I} en fonction du numéro atomique de la cible. La droite correspond à $\hat{I} = 10 Z_2$ [19].

I.4.2. Le régime des vitesses intermédiaires $V_1 \approx Z_1^{2/3} V_0$

Lorsque la vitesse du projectile diminue, le processus de capture entre en concurrence avec celui de l'ionisation. Dans ce domaine, l'ion projectile n'est alors plus totalement épluché : il capture des électrons de la cible et son état de charge diminue. Sa charge électrique moyenne devient inférieure à Z_e , et le pouvoir d'arrêt électronique devient ainsi plus faible que ne le prévoit la formule de Bethe. Le domaine de validité de cette dernière peut alors être étendu en introduisant une charge effective Z_{eff} . Ainsi, aux vitesses intermédiaires, dû aux effets

antagonistes entre la variation de la vitesse et de la charge effective (capture et perte des électrons), le dépôt d'énergie passe par un maximum, appelé pic de Bragg. Ce pic dépend de Z_1 et se situe à 0.15 MeV/uma pour les protons et à 5 MeV/uma pour l'uranium. Ainsi des corrections ont été apportées à la formule de Bethe qui devient alors :

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_e = \frac{4\pi e^4 Z_{\text{eff}}^2}{m_e V_1^2} N Z_2 \left[\ln \frac{2m_e V_1^2}{\hat{I}} - \frac{C}{Z_2} \right] \quad (\text{I.18})$$

Le terme correctif $\frac{C}{Z_2}$ a été calculé en détail par Anderson et al. [31].

I.4.3. Le régime des basses vitesses $V_1 \ll Z_1^{2/3} V_0$

À faible vitesse, l'ion possède la plus grande partie de ses électrons. Au cours de la collision entre l'ion et un atome cible, les nuages électroniques des deux partenaires se recouvrent, un réarrangement des niveaux électroniques a lieu au cours de l'interaction, engendrant la formation d'une quasi molécule possédant ses propres états électroniques. Seuls les électrons faiblement liés de la cible contribuent à la perte d'énergie de l'ion. Lindhard et al [18] ont montré que le pouvoir d'arrêt électronique est proportionnel à la vitesse de l'ion dans ce domaine de vitesse [5].

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_e = \xi_\varepsilon \times 8\pi e^2 a_0 \frac{Z_1 Z_2}{[Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}]^{3/2}} \frac{V_1}{V_0} \quad (\text{I.19})$$

Cette équation est caractérisée par une vitesse de projectile V_1 plus petite que la vitesse de ses électrons V_e , avec $a_0 = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{cm}$ et V_e la vitesse de l'électron.

ξ_ε varie entre 1 et 2 et est approximé par $NZ_1^{1/6}$.

La figure I.7 montre l'évolution du pouvoir d'arrêt électronique dans le LiF en fonction de l'énergie de la particule incidente de différents ions.

I.4.4. Comparaison entre pouvoir d'arrêt électronique et nucléaire

Dans le domaine des vitesses $V_1 \gg V_0$, si nous négligeons la variation logarithmique des relations (I.11) et (I.13), le rapport entre la perte d'énergie nucléaire et la perte d'énergie électronique peut s'écrire :

$$\frac{\left(-\frac{dE}{dx}\right)_n}{\left(-\frac{dE}{dx}\right)_e} = \frac{Z_2 m_e}{M_2} \quad \text{proche de} \quad \frac{m_e}{2m_p} \approx \frac{1}{3500} \quad (\text{I.20})$$

La perte d'énergie par collision Rutherford avec les noyaux de la cible est donc négligeable devant la perte d'énergie électronique, pour des énergies incidentes supérieures à 0.1 MeV/uma (figure I.7). Compte tenu que cette étude concerne les ions lourds de grande énergie, supérieurs à quelques MeV/uma, le transfert d'énergie se fait majoritairement par collisions inélastiques.

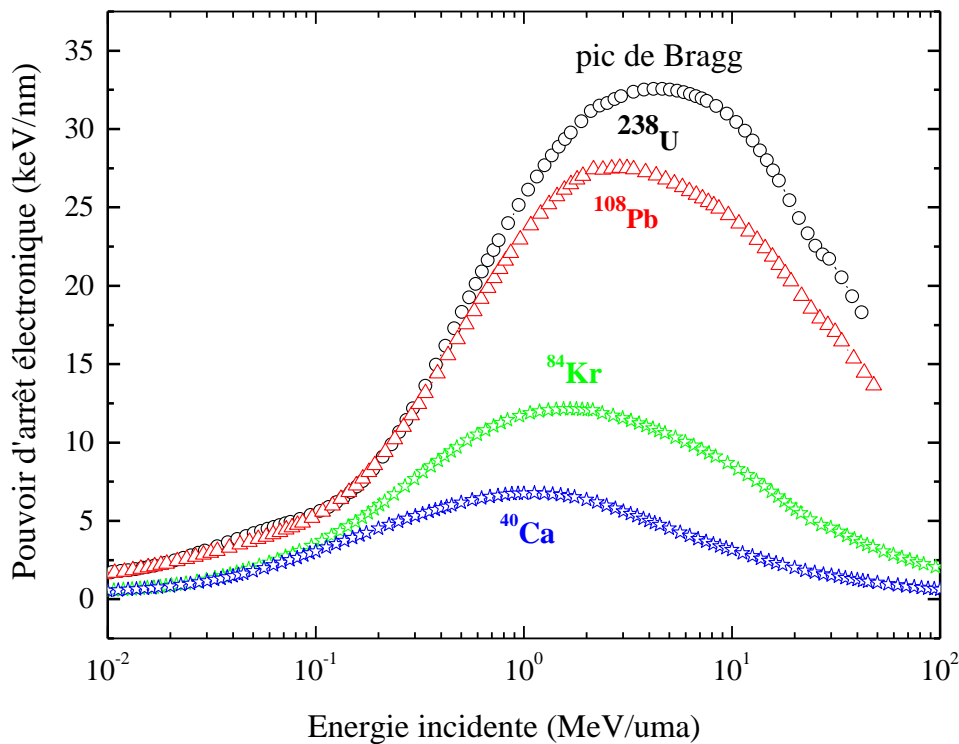


Figure I.7 : Évolution de la perte d'énergie électronique en fonction de l'énergie des différents ions incidents dans le LiF, calculée avec le code SRIM 2010 [11].

En observant les courbes de la figure I.8, il apparaît clairement que le pouvoir d'arrêt nucléaire est largement supérieur à basse énergie et le pouvoir d'arrêt électronique est dominant à haute énergie. L'énergie comprise entre 1 et 100 MeV/uma correspond au domaine d'énergie cinétique dans lequel ont été menées nos expériences. Aux alentours de 900 MeV, les ions Pb sont très proches du maximum du ralentissement électronique dans LiF. Entre 1 et 100 keV, le calcul du pouvoir d'arrêt dépend fortement de la prise en compte de l'écrantage de la charge des noyaux cibles.

On remarque également que le programme SRIM donne pour la plage d'énergie, entre 100 et 900 MeV, une estimation du pouvoir d'arrêt électronique plus de cent fois supérieure à celle du pouvoir d'arrêt nucléaire dans le cas des ions de Plomb dans le LiF.

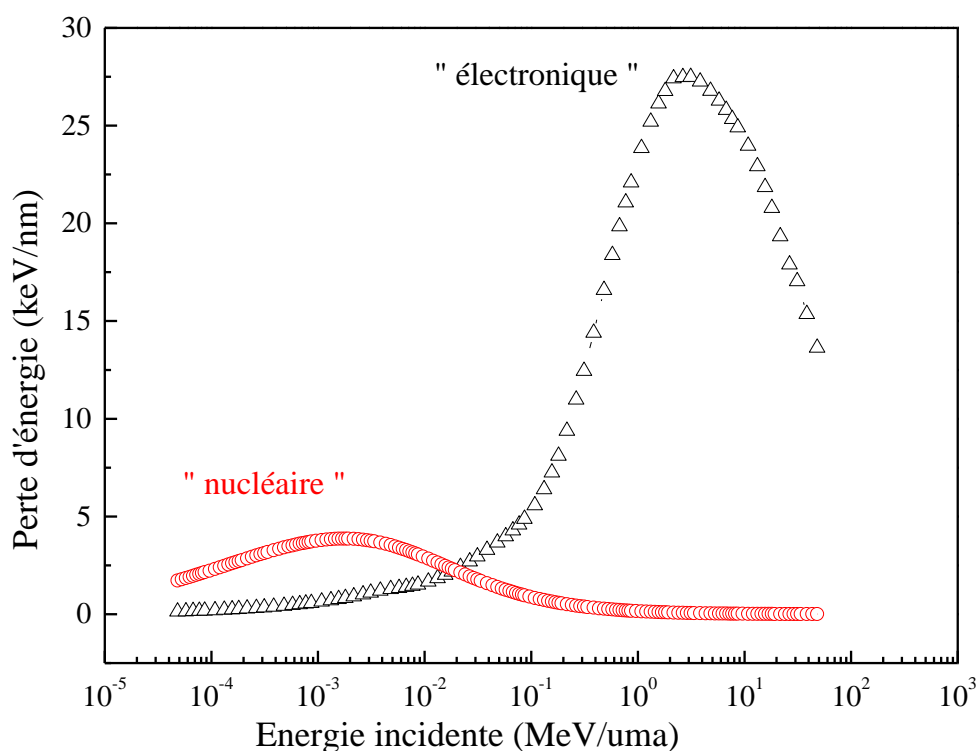


Figure I.8 : Comparaison entre la perte d'énergie nucléaire et électronique dans le cas des ions Plomb dans le LiF, calculée avec le code SRIM 2010 [11].

Bibliographie Chapitre I

- [1] D. Hasselkamp, in: G. Höhler (Ed.), Particle Induced Electron Emission II, Vol. 123, Springer, Heidelberg, (1992) 1.
- [2] D.E. Post, R. Behrisch, Physics of Plasma Wall Interactions in Controlled Fusion, Plenum Press, New York, 1986.
- [3] J. Roth, K. Ertl, C. Linsmeier, J. Nucl. Mater. 29 (2001) 1.
- [4] H. Gnaser, Low-energy Ion Irradiation of Solid Surfaces, Springer, Berlin, 1999.
- [5] A. Arnau a, F. Aumayr, P.M. Echenique, M. Grether, W. Heiland, J. Limburg, R. Morgenstern, P. Roncin, S. Schippers, R. Schuch, N. Stolterfohff, P. Varga, T.J.M. Zouros, HP. Winter, Surf. Sci. Rep. 229 (1997) 113.
- [6] H. Winter, Phys. Rep. 367 (2002) 387.
- [7] H. Rothard, K.O. Groeneveld, J. Kemmler, in: G Höhler (Ed.), Particle Induced Electron Emission II, Vol. 123, Springer, Heidelberg, (1992) 97.
- [8] R. Baragiola, in: J.W. Rabalais (Ed.), Chapter IV in Low Energy Ion–surface Interactions, Wiley, 1993.
- [9] F. Aumayr, HP. Winter. Nucl.Instr. Meth. B 233 (2005) 111
- [10] P. Sigmund, Mater. Fys. Medd. Copenhagen 43 (1993) 2.
- [11] J.F. Ziegler, P. Biersack, U. Littmark, The Stopping and Range of Ions in Matter (1985) Ed. J.F. Ziegler. Pergamon, New York.
- [12] G. Schiewietz, E. Luderer, G. Xiao, P.L. Grande, Nucl.Instr. and Meth. B 175 (2001) 1.
- [13] W.M. Arnoldbik, N. Tomozeiu, F.H.P.M. Habraken, Nucl. Instr. and Meth. B 203 (2003) 151.
- [14] HP. Winter, F. Aumayr, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 32 (1999) R39.
- [15] HP. Winter, F. Aumayr, Euro. Phys. News 33 (2002) 215.
- [16] F. Aumayr, HP. Winter, Phil. Trans. Roy. Soc. (Lond.) 362 (2004) 77.
- [17] J. Lindhard, V. Nielsen, M. Scharff, P.V. Thomsen, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 3 (1963) 10.
- [18] J. Lindhard, V. Nielsen, M. Scharff, P.V. Thomsen, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 3 (1963) 14.

-
- [19] Smail BOUDJADAR, Thèse de doctorat d'état Université Mentouri – Constantine (2005).
- [20] Hussein HIJAZI, Thèse de doctorat, Universités de Caen Basse-Normandie, (2006).
- [21] E. Rutherford, E. Phil. Mag 21 (1911) 669.
- [22] J. Lindhard and M. Scharff, Phys. Rev 124 (1961) 128.
- [23] J. P. Biersack, Zeit. Für Phys211 (1968) 495.
- [24] J.P. Biersack, L.G. Haggmark, Nucl. Instr.Meth 174 (1980) 257.
- [25] W.R. Leo Techniques for nuclear and particle physics experiments: a how-to approach Springer 1994.
- [26] J.D. Jackson Klassische Elektrodynamik : Walter de Gruyter 2006.
- [27] R. Spohr Ion tracks and microtechnology : principles and applications: Springer, Wiesbaden 1990.
- [28] F. Bloch Zur bremsung rasch bewegter teilchen beim durchgang durch Materie Annalen der Physik 408 (1933) 285.
- [29] H. Bethe Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie Annalen der Physik 397 (1930) 325.
- [30] H. Bethe, Ann. Physik 4 (1930) 443.
- [31] H.H. Anderson et J.F. Ziegler in edited by J.F. Ziegler, Pergamon (1970).

Chapitre II
Fluorure de lithium irradié
par des ions lourds

II.1. LES HALOGENURES D'ALCALINS

II.1.1. La structure cristalline

Les halogénures d'alcalins (HA) appartiennent à la famille des cristaux ioniques. Ce sont des substances stœchiométriques constituées en proportions atomiques égales d'un métal monovalent et d'un halogène. En se liant entre eux par des liaisons ioniques, les atomes perdent ou gagnent un électron et deviennent ainsi des ions négatifs ou positifs (anions ou cations). La liaison ionique qui s'établit est forte et non directionnelle puisqu'elle résulte d'une attraction électrostatique entre charges électriques. L'architecture atomique doit respecter cet équilibre électrostatique et dépend aussi de la taille des ions.

La plupart des HA adoptent la structure NaCl cubique à face centrée (c.f.c). On peut considérer le cristal NaCl comme un réseau c.f.c d'ions Cl^- dans lequel tous les sites octaédriques sont occupés par des ions Na^+ . La bande interdite, entre la bande de valence et la bande de conduction est très large entre 6 et 14 eV. Ce qui explique que les halogénures d'alcalins sont des diélectriques. Le tableau II.1 présente les principales caractéristiques physiques de quelques cristaux ioniques. La figure II.1 montre la structure cristalline du cristal LiF de type du réseau ionique NaCl.

Tableau II.1 : Principales caractéristiques physiques de NaCl, KBr, LiF et KCl [1].

<i>Cristal</i>	<i>Structure</i>	<i>Paramètre de la maille a_0 (Å)</i>	<i>Bande interdite (eV)</i>
LiF	c.f.c	4.03	14.61
KBr	c.f.c	6.60	7.40
NaCl	c.f.c	5.64	8.75
KCl	c.f.c	6.29	8.50

II.1.2. La structure des bandes d'énergie

La structure des bandes d'énergie du LiF est présentée dans la figure II.2. En plus de la bande de valence du fluor ($2P^6$), la bande de valence d'ions lithium ($1S^2$) joue un rôle important dans la création des dommages dus aux irradiations par le mécanisme d'exciton. On distingue deux types d'excitons : les excitons d'anions e_a d'énergie 13,6 eV et les excitons de cations e_c d'énergie 62 eV [2]. Les deux excitons participent à la création d'une paire électron-trou (paires de Frenkel), ou "exciton".

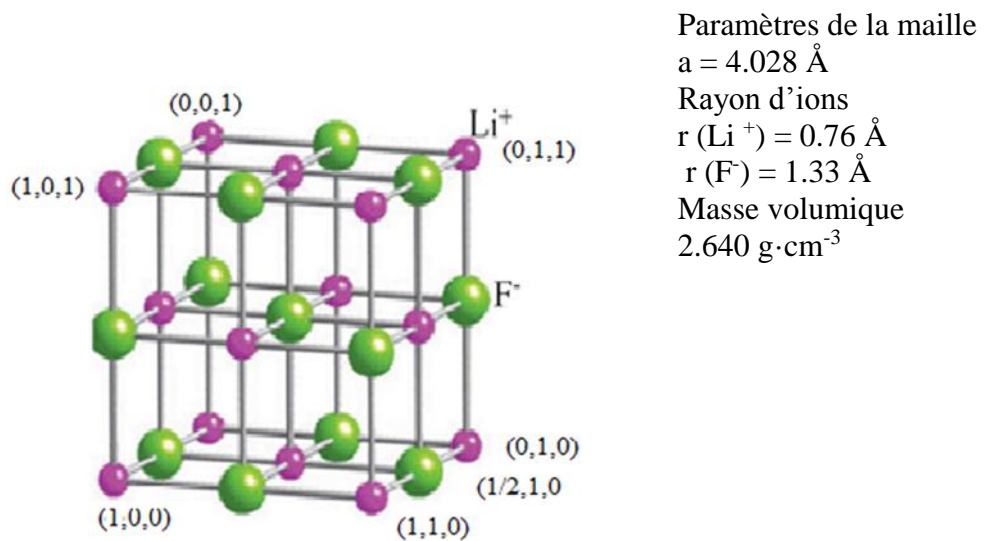


Figure II.1 : La structure cristalline du cristal LiF

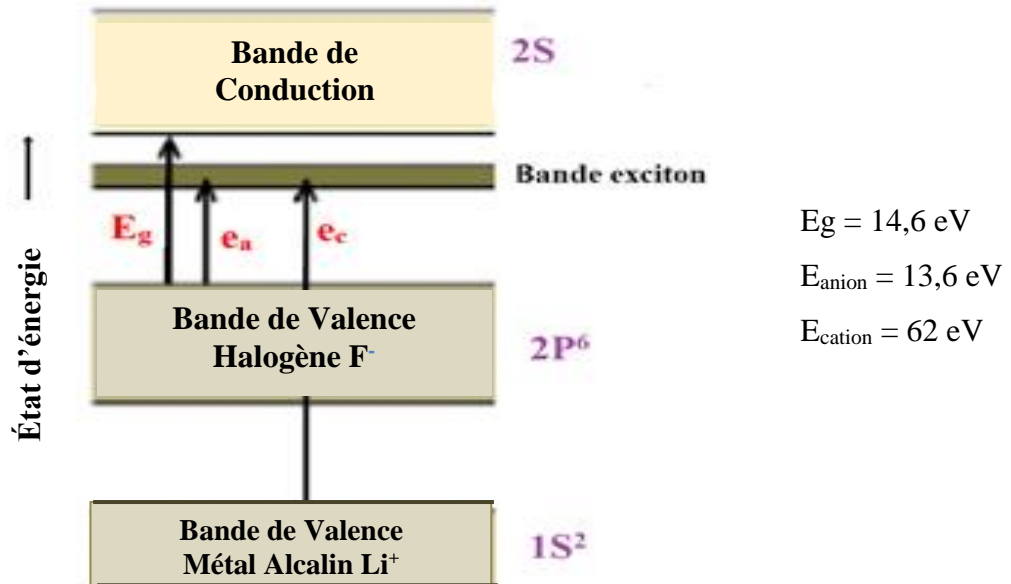
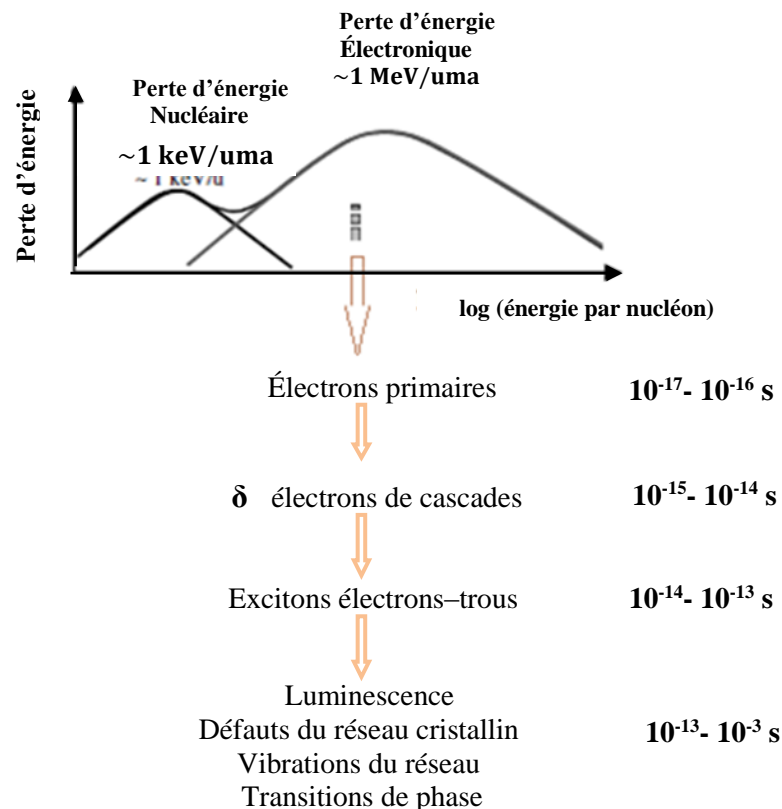


Figure II.2 : Structure électronique des bandes du LiF, $2s$: bande de conduction ; $2P^6$: bande de valence (F^-) ; $1s^2$: bande de valence (Li^+) [2].

II.2. Processus d'endommagement dus aux irradiations dans les HA

La première étape de l'excitation induite par des ions lourds rapides du sous-système électronique d'un solide est l'apparition d'électrons primaires (appelée électrons δ). La diffusion de ces électrons δ et leurs collisions avec les électrons de valence provoquent l'ionisation, et l'excitation électronique, ainsi la formation de défauts aux voisinages de la trajectoire des ions. Après le passage du projectile, une grande partie d'ionisation cascade se termine au moment de 10^{-15} s [3- 5] (figure II.2). Il a été montré que le temps de création des défauts dans le LiF est de l'ordre de 10^{-12} s . Ce temps est plus long par rapport au temps de dépôt d'énergie dans la trace d'ion. Perez et al. [6] et Balanzat et al. [7] ont montré que dans les halogénures alcalins exposés à des ions lourds rapides présentent des défauts de Frenkel créés par le mécanisme d'exciton.



Figures II.3 : Représentation schématique de la perte d'énergie des ions dans les solides. Le diagramme montre les intervalles de temps pour les différents processus [8].

Ces excitations électroniques se relaxe à des états d'auto-piégé (e_s) et produisent des paires de Frenkel (F -H), ((α - I) : centres colorés primaires (figure II.4) [9,10]. Ces centres colorés stables, F et H doivent être séparés par une distance 5 fois supérieure à la distance interatomique (1,4 nm, figure II.2) pour que ces centres ne se recombinent pas ($F + H \rightarrow 0$) [11]. Les électrons éjectés par l'ionisation primaires sont produites en grand nombre dans un cylindre de rayon de quelques nanomètres, nommé cœur de la trace, et les cascades engendrent à leur tour des ionisations formant la zone du halo.

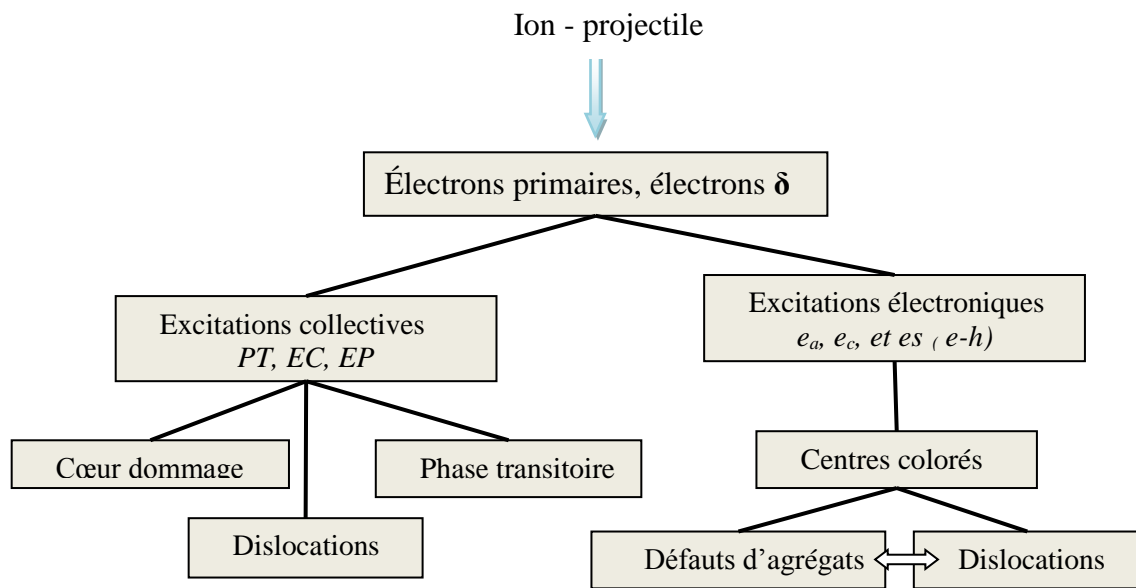


Figure II.4 : Présentation schématique du dépôt d'énergie et de création de dommages dans les diélectriques sous irradiation ionique. e_a , e_c , et e_s : anion, cation et excitons auto-piégés, respectivement ; (e-h) : paire électron-trou ; PT : Pointe Thermique ; EC : Explosion Coulombienne ; EP : Exciton Plasma [12].

L'énergie déposée dans la région frontale autour de la trajectoire d'ions suit une distribution radiale en $1/r^2$ (r est la distance du trajet ionique). Au passage d'un projectile tel qu'un ion lourd, la densité d'énergie déposée au cœur de la trace peut être très importante. Dans le cas du LiF, la densité d'énergie estimée pour une énergie d'irradiation 2,3 GeV par des ions Pb et dans le centre de la trace (rayon ~ 1 nm) est environ 10^{25} eV.cm⁻³, ce qui correspond à une énergie moyenne cumulée 200 eV, par ion (figure II.4) [12, 13].

À hautes fluences, des centres colorés plus complexes (F_n , $n = 2, 3, 4$) et des agrégats de défauts (figures II.4) sont créés. L'irradiation par des ions lourds à des fluences élevées

(énergie absorbée) produit également dans LiF des nano-défauts (cristallites, dislocations, agrégats et des molécules de fluor) [14-19].

Les dommages induits par des ions dans les cristaux de LiF dépendent de la perte d'énergie. L'irradiation avec une perte d'énergie inférieure à un seuil 10 keV/nm conduit essentiellement à la création des centres colorés par la formation des excitons auto-piégés. Par contre, pour des valeurs supérieures à ce seuil, l'irradiation produit une zone spécifique fortement endommagée (cœur de la trace) avec un rayon de 1 à 3 nm [20, 21]. Schwartz et al. [20] ont montré que le rayon du cœur de la trace d'endommagement dépend de la température d'irradiation. Dans le LiF irradié avec une énergie 1,2 GeV par des ions Pb, le rayon du cœur de la trace augmente de 1,22 nm à la température 15 K à 1,5 nm à la température 300 K [22]. Le rayon du cœur de la trace et du halo augmente lorsque la perte d'énergie des ions augmente.

II.3. L'endommagement aux ions dans le LiF

Les halogénures alcalins, en particulier le fluorure de lithium, est souvent employé pour les études de dommage sous irradiation avec des ions lourds. Choisi par ses propriétés, une large bande interdite (14,6 eV) et une bande de conduction vide avant l'irradiation, font du LiF un matériau modèle pour les solides ioniques. Les traces créées sous l'effet des ions lourds ont été observés pour la première fois sur le LiF et d'autres cristaux ioniques par les produits de fission naturels [23]. Les premières études de la création de centres colorés ainsi que les traces d'ions dans le LiF ont été réalisées par Perez et al. [6, 24].

D'autres recherches sur le comportement du fluorure de lithium irradié aux ions lourds ont été effectuées pour comprendre certains phénomènes d'endommagement. À cet effet, différentes techniques d'analyse ont été utilisées. Ainsi la spectroscopie d'absorption optique a permis de mettre en évidence la formation de centres colorés. Les spectres présentent un caractère similaire aux irradiations peu ionisantes aux électrons [25, 26] et aux rayons X [7]. Des défauts simples tels que les centres F (une lacune d'un ion halogénure avec un électron piégé) sont créés et qui peut être estimé à partir de la dépendance de la concentration en fonction de la fluence. Un modèle proposé par Thevenard et al. [27] permet de calculer la concentration de saturation et le rayon r_F autour de la trajectoire d'ions (figure II.5). Une saturation intervient autour de 10^{19} centres F/cm³ et montre que les traces du projectile se chevauchent [28]. Dans une zone plus large « halo » de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, les défauts sont créés [29].

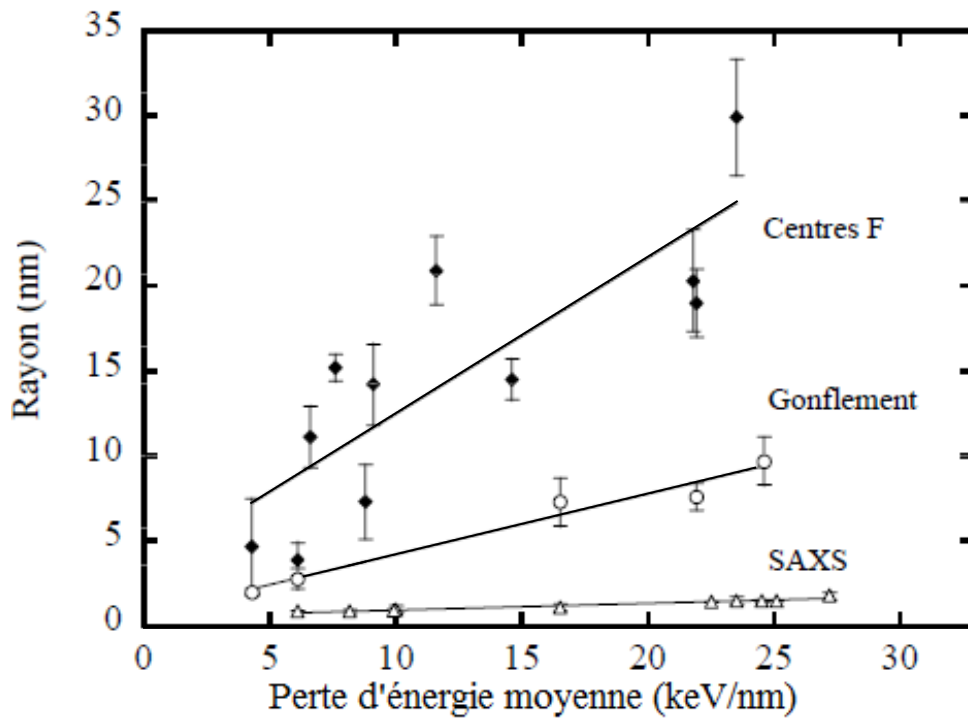


Figure II.5 : Rayons de trace dans le LiF déduits de la spectroscopie d'absorption optique (centres F), la profilométrie (gonflement) et la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) [29].

Les techniques expérimentales telles que, la gravure chimique [30], la diffraction de rayons X aux petits angles (SAXS) [22, 28] et la microscopie à force atomique [31], ont également été employées. Ces résultats montrent que les traces d'ions dans le fluorure de lithium présentent des défauts complexes dans une zone étroite comprise entre 2 et 4 nm de diamètre. Selon Trautmann et al [30], la trace latente se compose d'une partie centrale « cœur », ou un noyau ayant un rayon de quelques nanomètres, une région intermédiaire (rayon de 10 nm) et une zone large « halo », dont les dimensions dépendent des paramètres des ions incidents. La figure II.6 décrit schématiquement la composition de la structure cylindrique de la trace latente dans le LiF.

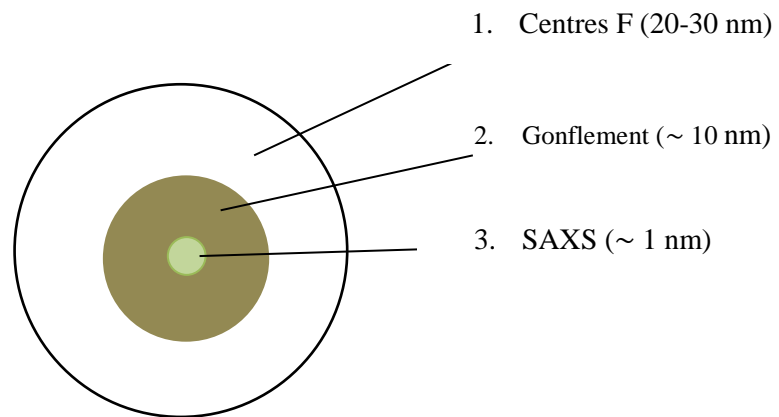


Figure II.6 : La structure des traces dans le LiF est décrite par un large halo constitué principalement de centres F(1), une zone de taille intermédiaire contribuant au gonflement (2), et une petite région de cœur responsable de la révélation de traces et de la diffusion X aux petits angles (3) [30].

II.4. Les défauts ponctuels

Dans les halogénures alcalins, les défauts les mieux connus sont les lacunes et les atomes interstitiels dans le sous-réseau des ions halogènes. Ils constituent respectivement les centres à électrons et les centres à trous et seule la première catégorie de défauts est responsable de l'effet laser découvert dans les halogénures alcalins. Les centres à trous ne sont pas directement liés à l'effet laser, mais contribuent à la formation des centres à électrons.

Dans un HA, un défaut atomique peut avoir différents états de charges stables. La forte interaction entre les porteurs de charge et le réseau induit autour des défauts des phénomènes de relaxation atomique importants. L'autre conséquence est la possibilité de piéger un porteur de charge sur un site du réseau parfait (auto-piégeage), que l'on appelle un défaut électronique intrinsèque. Les défauts peuvent être détectés par différentes techniques, en particulier par absorption optique. Dans ce cas, on observe des bandes d'absorption optiques dans l'infrarouge, le visible ou l'ultraviolet. La présence de bandes dans le visible est responsable de la coloration des cristaux. C'est cet effet qui historiquement a donné lieu au terme "centre coloré" pour nommer les défauts ponctuels dans ces cristaux.

II.4.1. Nomenclature des défauts ponctuels

Les défauts les plus typiques sont représentés sur la figure II.7. La présence de deux réseaux cationiques et anioniques et la multiplicité d'états de charges possibles font que le nombre de défauts simples est bien plus important que dans un métal pur. Une notation spécifique s'impose pour les identifier. Elle n'est hélas pas unique (tableau II.2). Les chimistes utilisent la notation de Kröger-Vink, Les physiciens parlent plutôt de centres colorés, terme explicite puisque les défauts ponctuels expliquent nombre de propriétés optiques, comme nous le verrons plus loin. Nous utilisons la nomenclature la plus couramment rencontrée dans la littérature, c'est-à-dire (a) et (c) selon les défauts.

Tableau II.2 : Défauts ponctuels obtenus lors de radiolyses classiques (RX, e...) dans les HA et leurs différentes notations [1, 32].

Nature du défaut	(a)	(b) Notation de Kröger-Vink : (LiF)	(c) Centre coloré figure II.7
Lacune anionique	α	V_F	F^+
Lacune anionique (1 électron)	F	V_{F^x}	F
Lacune anionique (2 électrons)	F'	$V_{F'}$	F^-
Bilacune anionique (2 électrons)	M	-	F_2
Trilacune anionique	R	-	F_3
Crowdion anionique (1 trou)	H	-	H, X_4^{-3}
Anion interstitiel	I	F'_i	I^-, X^-
Trou auto-piégé	V_K	-	X_2^-

- (a) Notation usuelle. Elle provient généralement du nom donné aux bandes d'absorption optique.
- (b) Notation de Kröger-Vink : la lacune a le symbole V avec en indice, l'atome manquant concerné ; l'interstitiel est noté par le symbole par le symbole de son élément atomique. Les charges sont notées, en exposant, et par rapport à la charge normale du site ; un point et un apostrophe pour respectivement chaque charge plus et moins. L'absence de charge est notée par un X .
- (c) F est réservé aux lacunes anioniques. Les complexes sont indiqués par un indice numérique (bilacune : 2). H correspond à l'interstitiel dissocié (crowdion) et I à un interstitiel situé dans un site interstitiel. Les charges $+$ et $-$ sont relatives à la charge normale du site. X représente l'atome halogène.

II.4.2. Les défauts simples

La formation d'une lacune et d'un interstitiel reçoit le nom de paire Frenkel ; c'est le défaut type créé par irradiation, la paire de Frenkel se forme uniquement dans le réseau anionique. D'autres défauts plus complexes peuvent se créer. Tous les défauts ponctuels sont classés en deux grandes familles complémentaires : les centres à électrons (F , F^- ...) et les centres à trous (H , I , V_k , ...). Ces défauts ponctuels simples sont montrés sur la figure II.7.

Les lacunes anioniques qui piègent des électrons sont appelées centres F ou centres à électrons ainsi que leurs agrégats (F_2 , F_3 , ...). Ils peuvent être associés à des impuretés qui les stabilisent (centre F_A). Un gros agrégat de centres F est formé d'ions alcalins entourés d'électrons. Ce qui correspond à un pseudo structure métallique, appelée colloïde métallique.

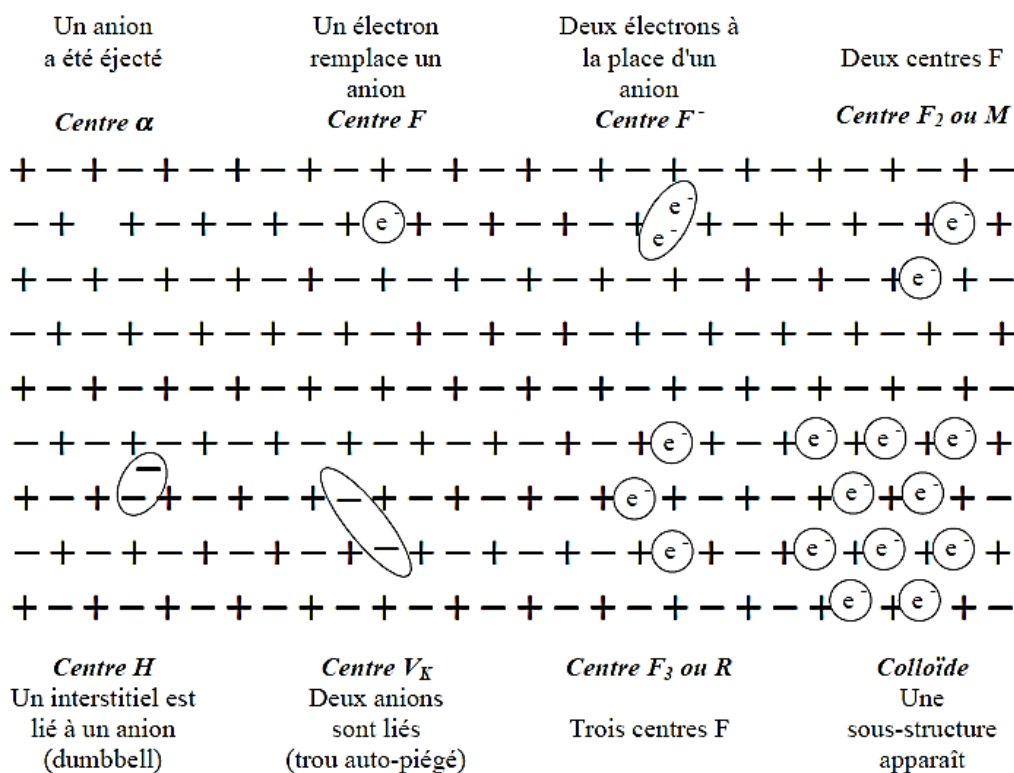


Figure II.7 : Modèles simplifiés des principaux centres colorés dans les cristaux de LiF [9].

II.4.3. Les centres à électrons

Le centre à électron le plus simple est le centre F . C'est DE Boer, qui est le premier, a décrit correctement sa structure atomique [33]. Il est formé d'une seule lacune anionique dans laquelle se trouve piégé un électron. Un tel électron est susceptible d'occuper divers niveaux

d'énergie entre lesquels il peut transiter. De son état fondamental, cet électron peut être excité par l'absorption de la lumière dans le visible, ce qui conduit à la coloration du cristal. La bande d'absorption optique, caractéristique de ce centre nommée bande F, provient d'une transition de l'électron à partir de son état fondamental vers son premier état excité. Dans les HA, il a été montré empiriquement par Mollwo et Ivey [34, 35] que la position du maximum de la bande F suit la loi $\lambda_{\max} = 703 a_0^{1.84}$ où a_0 représente le paramètre de la maille cristalline.

L'excitation du centre F par l'action d'une absorption optique permet une transition de l'électron de son état fondamental 1s à son premier état excité 2p. Cette transition caractérise la bande d'absorption du centre F dans les halogénures alcalins.

Dans le domaine de stabilité des centres F, l'aire sous la bande est indépendante de la température. Si chaque centre donne une contribution identique, l'aire sous la bande d'absorption doit être proportionnelle au nombre N (cm^{-3}) de centres F

$$N = C \int \alpha(E) dE \quad (\text{II.1})$$

avec α constante d'absorption et E l'énergie des photons.

Une évaluation approximative du nombre de centres est possible à l'aide de la formule de Smakula et Dexter [36, 37] et permet d'obtenir la concentration N des centres F en fonction des paramètres α_{\max} (cm^{-1}) et W (eV) de la bande d'absorption.

$$N(\text{cm}^{-3}) = A \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \frac{W \text{ (eV)}}{f} \alpha \text{ (cm}^{-1}) \quad (\text{II.2})$$

$$\alpha_{\max} = 2.304 \text{ OD}/R \quad (\text{II.3})$$

où :

A : indice de forme de la bande $A = 0.87 \times 10^{17} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ (Gaussienne)

$A = 1.29 \times 10^{17} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ (Lorentzienne)

n : l'indice de réfraction à la longueur d'onde correspondant au maximum de la bande d'absorption des centres F ; $n = 1.4203$ à 245 nm et 1.396 à 445 nm.

f : la force d'oscillateur de la transition optique considérée. Pour les centres F, $f_F = 0.6$ et $f_{F2} = 0.3$.

OD : la densité du maximum de la bande d'absorption optique.

$$\text{OD} = -\log_{10} (I/I_0) \quad (\text{II.4})$$

W : la largeur à mi-hauteur en eV de la bande d'absorption optique.

Cette formule montre que le nombre de défauts est proportionnel à l'aire sous la bande d'absorption. Cependant, le facteur de proportionnalité contient ici un paramètre dépendant du type de défauts. Il s'agit de la force d'oscillateur f qui mesure la probabilité de la transition optique. Le tableau II.3 donne les positions et les largeurs à mi-hauteur des bandes du centre F à la température 300 K et 4.2 K dans différents halogénures alcalins ainsi que les forces d'oscillateur f . La densité des centres F peut être mesurée par d'autres méthodes à savoir une méthode chimique, [38, 39] ou par résonance de spin électrique [40], le centre F étant paramagnétique. Ces différentes techniques associées avec les mesures d'absorption optique permettent de connaître expérimentalement la force d'oscillateur f .

Tableau : II.3 : Les positions et les largeurs à mi-hauteur des bandes F à 300 K et 4.2 K

	Positions (nm)		Largeur à mi-hauteur (eV)		F
	300 K	4.2 K	300 K	4.2 K	
<i>LiF</i>	245	237	0.70	0.60	0.60
<i>NaCl</i>	458	450	0.47	0.26	0.86
<i>Kcl</i>	556	537	0.36	0.16	0.85
<i>KBr</i>	625	615	0.35	0.16	0.75

II.4.4. Les centres à trous

Les centres à trous sont les défauts complémentaires, du point de vue équilibre de charge, des centres à électrons. Le centre H est constitué d'une molécule X_2^- (X indique l'halogène) sur un site d'ion halogène, orientée suivant une direction $\langle 110 \rangle$. Le centre H n'est stable qu'aux basses températures.

Le centre V_k est aussi constitué d'une molécule X_2^- orientée suivant $\langle 110 \rangle$. La différence entre un centre H et un centre V_k résulte du fait que dans un cas la charge du réseau est inchangée (H) alors que dans l'autre cas (V_k) on est en présence d'un trou piégé. La température de disparition des centres V_k est plus haute que celle correspondant aux centres H, mais elle est néanmoins très inférieure à la température ambiante. Le centre V_k a une bande d'absorption principale dans l'ultraviolet aux environs de 3500 Å, et des bandes moins intenses situées vers les grandes longueurs d'onde. Il existe encore d'autres défauts identifiés dans les halogénures alcalins tels que :

F_A : Centre F localisé au voisinage d'une impureté monovalente

H_A : Centre H localisé au voisinage d'une impureté monovalente

U : Centre dû à l'hydrogène.

II.4.5. Les Agrégats

II.4.5.1 Les agrégats de centres F

Pour des concentrations importantes en centres F, il apparaît de nouvelles bandes d'absorption situées du côté des grandes longueurs d'onde par rapport à la bande du centre F et qui ont été attribuées aux centres F_2 , F_3 , F_4 .

Le centre F_2 (figure II.8), appelé aussi centre M, est constitué de deux centres F localisés sur de sites voisins, et alignés le long de la direction $[110]$, [41, 42]. Le modèle le plus simple pour présenter le centre F_2 est la molécule d'hydrogène plongée dans un milieu diélectrique. L'absorption principale et l'émission des centres F_2 suivent une loi de Ivey dans les différents halogénures alcalins. Le tableau II.4 rassemble quelques valeurs de l'absorption et de l'émission du centre F_2 présentées par Okamoto [43] et Lambe [44].

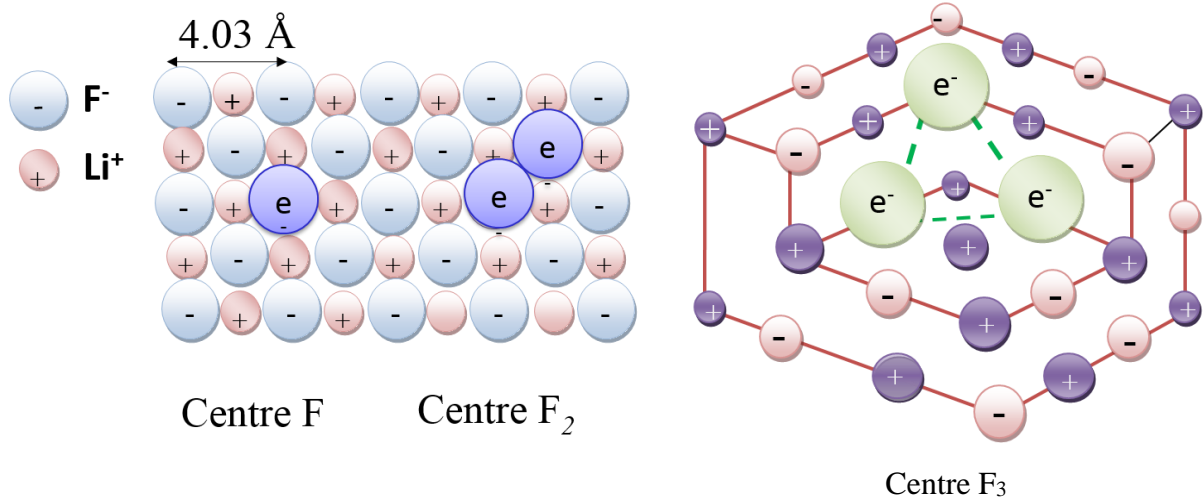


Figure II.8 : Configuration atomique, plane et en trois dimensions, des centres F_2 et des centres F_3 .

Tableau : II.4 : Les valeurs de l'absorption et l'émission du centre F_2 .

	LiF	NaCl	KCl	KBr
Absorption principale F_2 (eV)	2.8	1.74	1.55	1.40
Émission F_2 (eV)	1.85	1.16	1.17	

Dans le LiF, un niveau excité du centre F_2 a été mis en évidence par Dubois [45]. On observe en général dans des cristaux purs irradiés à basse température, ou à l'ambiante, que la concentration en centres F_2 est proportionnelle au carré de la concentration en centres F [46].

$$n_{F_2} = k n_F^2 \quad (\text{II.5})$$

Il existe aussi des agrégats de plus grande taille. Les agrégats de trois centres F sont appelés centre F_3 ou centre R localisés sur trois sites voisins (figure II.8). Le centre F_3 consiste en trois centres F qui forment ainsi un triangle dans le plan (111) [47, 48]. Le centre F_3 présente deux bandes d'absorptions principales R_1 et R_2 situées entre la bande F et la bande F_2 . Une des particularités de ces centres est de présenter en absorption et en émission une structure vibrationnelle importante à basse température. La relation entre les différentes concentrations de centres F, F_2 , F_3 a été déterminée par de nombreux auteurs [49, 50].

$$\begin{aligned} [F_2] &\propto [F]^2 \\ [F_3] &\propto [F][F_2] \propto [F_2]^{3/2} \end{aligned} \quad (\text{II.6})$$

Des agrégats plus complexes peuvent se former. Les centres F_4 sont constitués de quatre centres F situés au sommet d'un tétraèdre sur des sites adjacents. Le centre F_4 présente deux bandes d'absorption N_1 , et N_2 situées du côté des grandes longueurs d'onde de la bande F_2 . Le stade ultime de l'agrégation de centres de centre F conduit à la formation de colloïdes métalliques.

II.4.5.2. Les centres chargés

Les centres F_n^+ sont des agrégats de centre F qui présentent un déficit électronique alors que les centres F_n^- ont un excédent d'électrons. Le plus simple des centres chargés est le centre F^+ , c'est la lacune d'halogène. La bande d'absorption liée au centre F^+ appelée α se situe au voisinage de l'absorption fondamentale du cristal. L'énergie d'activation du centre

F^+ mesurée à haute température est voisine de 1 eV [51]. Le centre F^+ accolé avec un centre F (un centre F_2) forme le centre F_2^+ (le centre F_3^+). Dans le LiF, les centres F_2^+ et F_3^+ ont été identifiés par Farge [52]. La bande associée au centre F_2^+ dans le LiF se déplace vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'on abaisse la température, contrairement aux autres bandes d'absorption F, F_2 .

II.4.6. Les Colloïdes

Si l'on suppose qu'il existe des défauts du type F_n avec n suffisamment grand, ceux-ci ne peuvent plus être traités comme des défauts ponctuels mais comme des gouttelettes métalliques, dans un milieu diélectrique. La difficulté revient à étudier l'absorption ou la diffusion de la lumière par de telles particules métalliques dispersées dans un isolant, appelées colloïdes.

II.5. Création de défauts dans les halogénures alcalins

II.5.1. Les diverses techniques

Plusieurs méthodes aboutissent à la création de centres colorés dans les halogénures alcalins. Parmi celles-ci, on peut citer :

- La coloration additive : elle consiste en un recuit à haute température de l'halogénure alcalin en présence de vapeur du métal alcalin ou en présence d'un halogène. Ces défauts obtenus sont des centres à électrons ou des centres à trous ou de type colloïdal.
- La coloration électrolytique : elle est obtenue par l'application d'un champ à un halogénure alcalin à haute température. L'une des électrodes est une pointe métallique qui entre dans le cristal. Selon la polarité, on obtient des centres F ou des centres V.
- La coloration par irradiation avec des rayonnements électromagnétiques : on obtient de nombreux centres. On obtient à la fois des centres de types F et des centres de type V. On peut créer un grand nombre de centres H visibles à 20 K et des centres V_K visibles à 90 K dans les cristaux irradiés à ces températures, ce qui n'est pas le cas de la coloration additive. Tous les défauts observés intéressent le réseau des halogènes.
- L'irradiation avec des particules chargées : compte-tenu de l'interaction des particules chargées avec les électrons et les noyaux de la cible, on peut s'attendre à observer des défauts aussi bien dans le réseau des halogènes que dans celui des alcalins. Dans le cas du fluorure de lithium irradié avec de fortes doses d'électrons de haute énergie, un centre interstitiel lithium a été mis en évidence. Néanmoins, dans le cas d'autres halogénures alcalins tels KI, RbI, KBr, RbBr, les défauts sous l'irradiation par des ions lourds concernent plus particulièrement le

sous-réseau anionique. Le bombardement génère des paires de Frenkel (lacune-interstitiel) qui peuvent être de deux types : la paire F-H et la paire $\alpha - I$.

II.6. Mécanismes de création de défauts

Différents modèles ont traité les mécanismes d'endommagement sous forts $\left(-\frac{dE}{dx}\right)_e$, des matériaux insensibles aux particules peu ionisantes.

II.6.1. Modèle de l'explosion coulombienne

Ce modèle, souvent invoqué, est basé sur le fait que le passage d'un ion laisse dans son passage une zone dans laquelle les ions sont plusieurs fois ionisés [53]. Cette accumulation de charges positives entraîne une forte répulsion coulombienne entre les ions qui peut conduire à une explosion locale. Ce champ électrique va, par ailleurs, créer une force de rappel pour les électrons éjectés. Pour aboutir à une explosion, il faut que le nombre d'électrons éjectés soit suffisant pour que la force de répulsion dépasse un certain seuil en fonction des constantes élastiques du matériau, et que, de plus, les ions restent chargés longtemps pour que les déplacements atomiques aient lieu. Le nombre d'électrons libres et leur mobilité ne doivent pas être trop importants. C'est pour cette raison que ce modèle a été développé initialement dans les cristaux isolants. Le principe de ce modèle est schématisé sur la figure II.9.

II.6.2. Modèle de la pointe thermique

Ce modèle fut proposé en 1923 par Desauer [54], et appliqué pour la première fois aux métaux par Seitz et Koehler en 1956 [55]. Ce modèle est basé sur le transfert d'énergie des électrons vers le réseau atomique par interaction électrons-électrons et électrons-atomes. Cette approche consiste à considérer les électrons éjectés comme une source de chaleur lorsqu'ils perdent leur énergie sur le réseau. L'élévation de la température va dépendre de l'expansion radiale des électrons avant qu'ils ne cèdent leur énergie au réseau et de la diffusion de la chaleur sur le réseau atomique. Des calculs menés pour différents systèmes montrent que les températures atteintes près du trajet de l'ion peuvent dépasser la température de la fusion, voir de vaporisation du matériau. Cette fusion étant suivie d'une trempe ultra-rapide, le matériau peut être gelé dans une structure amorphe. Toutes les barrières (joints de grains, surfaces...), en confinant les électrons limitent la distribution spatiale du dépôt d'énergie conduisant à une élévation de température plus importante. Ce modèle prédit qu'il ne peut y avoir de défauts

créés par $(dE/dx)_e$ que si les électrons (et la chaleur) ne diffusent pas trop vite. Ce mécanisme est donc moins efficace dans les matériaux conducteurs.

L'ion dépose son énergie sur les électrons de la cible en :

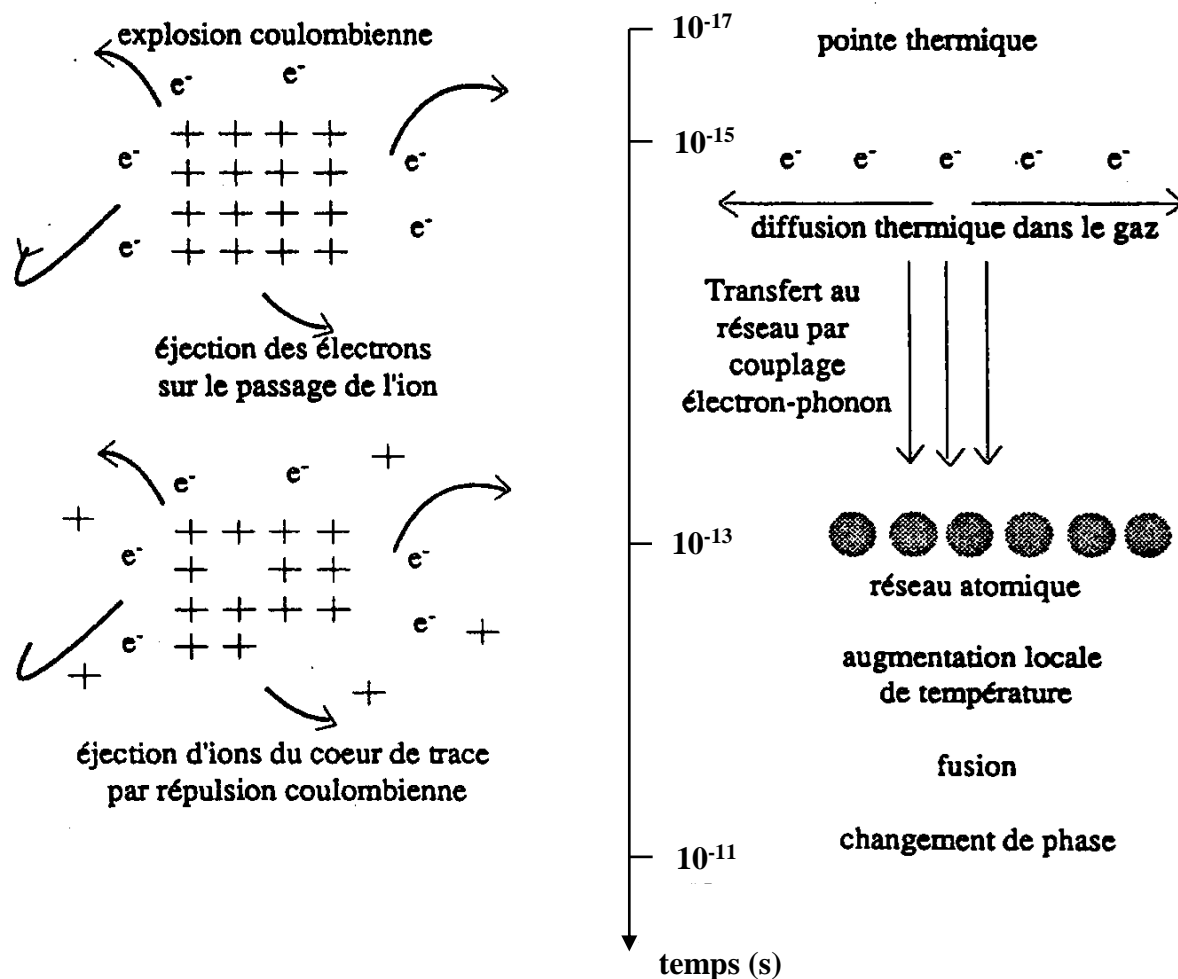


Figure II.9 : Le principe des deux modèles : le modèle de l'explosion ionique et le modèle de la pointe thermique [56].

II .6.3. Modèle des potentiels interatomiques modifiés

Cette approche considère la perturbation des potentiels interatomiques de l'ensemble des atomes ionisés le long du parcours du projectile. En raison de ces potentiels perturbés, les atomes vont relaxer vers un autre position d'équilibre. Il en résulte une expansion du réseau qui produit une contrainte interne. Si cette contrainte interne n'est pas isotrope, des déplacements atomiques peuvent être induits [57]. L'existence de ces potentiels modifiés peut, également, abaisser l'énergie de seuil de déplacement élastique des atomes.

Bibliographie Chapitre II

- [1] Laurent Protin Thèse de doctorat Université de Caen (1994).
- [2] R. T. Poole, J. G. Jenkin, J. Liesegang, and R. C. Leckey Phys. Rev. B 11 (1975) 5179.
- [3] N. A. Medvedev, A. E. Volkov, B. Rethfeld, and N. S. Shcheblanov, Nucl. Instr. Meth. B 268 (2010) 2870.
- [4] N. A. Medvedev, A. E. Volkov, N. S. Shcheblanov, and B. Rethfeld, Phys. Rev. B 82 (2010) 125425.
- [5] O. Osmani, N. Medvedev, M. Schleberger, and B. Rethfeld, Phys. Rev. B 84 (2011) 214105.
- [6] A Perez, E. Balanzat, and J. Dural, Phys. Rev. B 41 (1990) 3943.
- [7] E. Balanzat, S. Bouffard, A. Cassimi, E. Dooryhyee, L. Protin, J P. Grandin, J.L Doualan, J. Mangerie, Nucl. Instr. Meth. B 91 (1994) 134.
- [8] K. Schwartz, C. Trautmann, R. Neumann Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B 209 (2003) 73.
- [9] N. Itoh, A. M. Stoneham 2001 Materials Modification by Electronic Excitation (Cambridge: Cambridge University Press).
- [10] N. Itoh, A. M. Stoneham Rad. Effects and Defects in Solids, 155,1-4, (2001) 277.
- [11] W. Meise, U. Rogulis, F. K Koschnik, K.S Song and J.M Spaeth J. Phys.: Condens. Matter 6 (1994) 1815.
- [12] N.A Medvedev, A E Volkov, K Schwartz and C Trautmann Phys. Rev. B 87 (2013) 104103.
- [13] N. Itoh, D M Duffy, S. Khakshouri and A. M Stoneham J. Phys. Condens. Matter 21 (2009) 474205.
- [14] C. Trautmann, K. Schwartz, J. M Costantini, T. Steckenreiter and M. Toulemonde Nucl. Instr. Meth. B 146 (1998) 367.
- [15] R. Zabels, I. Manika, K. Schwartz, J. Maniks and R. Grants Nucl. Instr. Meth. B 326 (2014) 318.
- [16] A. Dauletbekova, K. Schwartz, M.V Sorokin, A. Rusakova, M. Baizhumanov, A. Akilbekov, M. Zdorovets and M. Koloberdin Nucl. Instr. Meth. B 326 (2014) 311.
- [17] A. Rusakova, M. V Sorokin, K. Schwartz, A. Dauletbekova, A. Akilbekov, M. Baizhumano, M. Zdorovets and M. Koloberdin Nucl. Instr. Meth. B 313 (2014) 21.

- [18] A. Dauletbekova, K. Schwartz, M V. Sorokin, J. Maniks, A. Rusakova, M. Koloberdin, A. Akilbekov and M. Zdorovets Nucl. Instr. Meth. B 295 (2013) 89.
- [19] A. Dauletbekova, J. Maniks, I. Manika, R. Zabels, A T. Akilbekov, M V. Zdorovets, Y. Bikhert and K. Schwartz Nucl. Instr. Meth. B 286 (2012) 56.
- [20] K. Schwartz, A E. Volkov, M V. Sorokin, C. Trautmann, K O. Voss, R. Neumann and M. Lang Phys. Rev. B 78 (2008) 024120.
- [21] K. Schwartz, C. Trautmann, A S. El-Said, R. Neumann, M. Toulemonde and W. Knolle Phys. Rev. B 70 (2004) 184104.
- [22] K. Schwartz, G. Wirth, C. Trautmann and T. Steckenreiter Phys. Rev. B 56 (1997) 10711.
- [23] D.A. Young, Nature (London) 183 (1958) 375.
- [24] J. Davenas, A. Perez, C.H.S. Dupuy, Phys. Status Solidi A 19 (1973) 679.
- [25] K.S. Song, R.T. Williams, Self-Trapped Excitons (Springer Verlag, Berlin 1993)
- [26] G. Baldacchini, G. d'Auria, R.M. Montereali, A. Scacco, J. Phys. : Condens. Matter 10 (1998) 857.
- [27] P. Thevenard, G. Guiraud, C.H.S Dupuy and B. Delaunay Radiat. Eff. 32 (1977) 83
- [28] K. Schwartz, C. Trautmann, T. Steckenreiter, O. Geiß and M. Krämer Phys. Rev. B 58 (1998) 11232.
- [29] C. Trautmann, M. Toulemonde, K. Schwarz, J.M. Costantini, A. Müller, Nucl. Instr. Meth. B 164 (2000) 365.
- [30] C. Trautmann, K. Schwarz, O. Geiß, J. Appl. Phys. 83 (1998) 3560.
- [31] A. Müller, R. Neumann, K. Schwartz, C. Trautmann, Nucl. Instr. Meth. B 146 (1998) 393.
- [32] Gabor Molnar Thèse Doctorat en Science, Université de Nice-Sophia Antipolis (2000).
- [33] J. H. De Boer, Rec. Trav. Chim. 56 (1937) 301.
- [34] E. Mollow Nachr. Ges. Wissen. Gottingen p. 97, (1931).
- [35] H. F. Ivey, Phys. Rev. 72 (1947) 341.
- [36] A. Smakula, Z. F. Phys. 59 (1930) 603.
- [37] D. L. Dexter, Phys. Rev. 48 (1956) 101.
- [38] F. G. Kleinschrod, Ann. Physik, 27 (1936) 97.
- [39] W. T. Doyle, Phys. Rev. 111 (1958) 1067.

- [40] R.W. Silsbee, Phys. Rev. 103 (1957) 914.
- [41] C.Z. Van Doorn, Y. Haven, Philips Res. Rep., 11 (1956) 479.
- [42] H. Pick, Zeit. Physik, 159 (1960) 69.
- [43] F. Okamoto, Phys. Rev. 124 (1961) 1090.
- [44] J. Lambe , W. D. Compton, Phys. Rev. 106 (1957) 684.
- [45] M. Dubois, P. Bergé, G. Blanc, M. Adam-Benveniste, C. R. Acad. Sc. 263 (1966) 771.
- [46] J. Faraday, H. Rabin, and W. D. Compton, Phys. Rev. Letters 7 (1961) 57.
- [47] R. Silbee, Phys.Rev, 137 (1965) A574.
- [48] St. Petroff, Z. Physik 127 (1950) 443.
- [49] A.Okuda, K. Asai, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 40 (1962) 81.
- [50] P.G. Harrison. Phys. Rev. 13 (1963) 2505.
- [51] R. G. Fuller, Phys. Rev. 142 (1966) 524.
- [52] Y. Farge, G. Toulouse, and M. Lambert, J. Phys 27 (1966) 287.
- [53] R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker J. Applied. Physics, 36 (1965) 3645.
- [54] F. Desauer, Z. Physik 38 (1923) 12.
- [55] F. Seitz et J. S. Koehler, Solid State Physics 2 (1956) 305.
- [56] Abdelhak Chettah, Thèse de doctorat en science Université de Skikda (2005).
- [57] C.C. Watson, T.A. Tombrello Radiation Effects 89 (1985) 263.

CHAPITRE III

DISPOSITIFS D'IRRADIATION ET TECHNIQUES D'ANALYSE

Introduction

Ce chapitre présente les différents dispositifs d'irradiation ainsi que les outils d'analyse utilisés dans ce travail. Dans un premier temps, nous décrivons l'accélérateur d'ions lourds auprès duquel les irradiations ont été faites. Les paragraphes suivants sont consacrés aux techniques d'analyse employées. Les matériaux après irradiation ont été caractérisés par trois techniques : La spectroscopie d'absorption optique, la photoluminescence et la microscopie à force atomique.

III.1. Les dispositifs d'irradiation

III.1.1. GANIL – SME

L'expérience d'irradiation a été réalisée dans la salle D1 du GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds, Caen France). Les accélérateurs du GANIL sont représentés sur la figure III.1. Les ions multichargés sont produits par une source ECR (Electron Cyclotron Résonance), à partir d'une vapeur provenant d'une cible gazeuse (Xe, Ar, Kr) ou solide (Pb, Sn). Le principe de la source ECR est basé sur l'ionisation par collisions électroniques des atomes introduits dans la source. Une fois, les faisceaux extraits de la source, sont pré accélérés par des cyclotrons compacts, C01 ou C02, de façon à les injecter sur la première orbitale d'un cyclotron à secteurs séparés CSS1.

À la sortie de CSS1, les ions ont acquis une énergie de l'ordre de 10 MeV/uma et passent à travers une feuille de carbone "éplucheur" afin d'augmenter leur charge. Les ions, portant l'état de charge q , sont guidés vers la ligne SME (Sortie Moyenne Énergie figure III.2) à l'aide d'éléments magnétiques (dipôles, quadripôles, déviateurs). Les autres états de charge supérieure à q sont dirigés vers le deuxième Cyclotron à Secteur Séparés CSS2, et sont guidés vers la ligne HE (Haute Energie). À la sortie de CSS2 l'énergie des ions peut atteindre 24 MeV/uma pour le $^{238}\text{U}^{58+}$ et 96,4 MeV/u pour le $^{12}\text{C}^{6+}$.

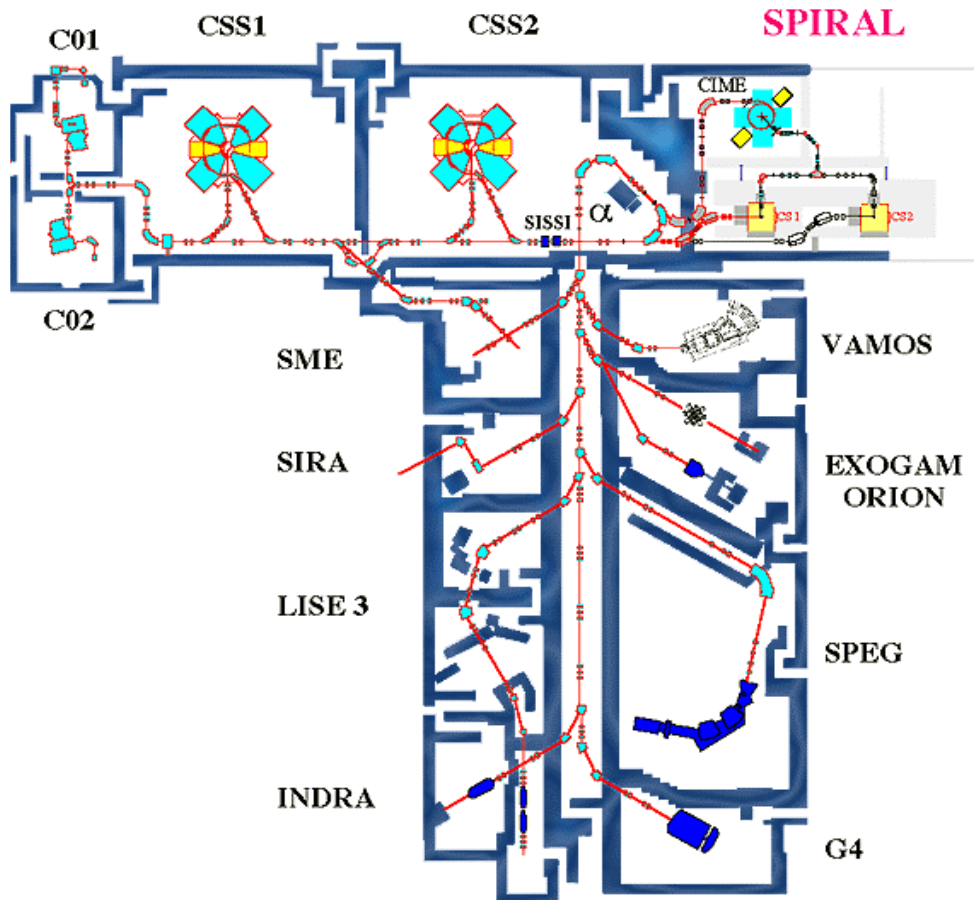


Figure III.1 : Schéma du GANIL et la ligne d'IRrAdiation SME.

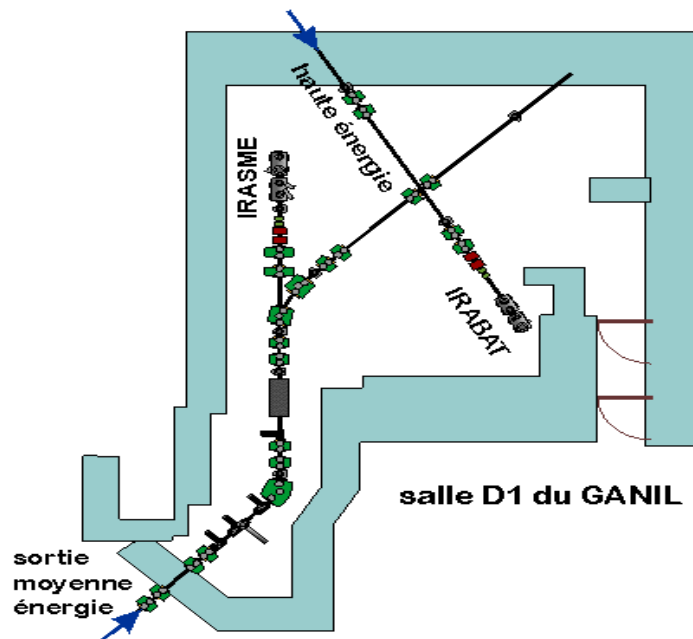


Figure III.2 : La salle d'irradiation D1.

III.1.2. La conduite du faisceau

La figure III.3, montre les différents éléments de réglage et de caractérisation du faisceau, installés dans IraSME. Les dipôles de balayage permettent d'irradier une surface homogène. Les steerers positionnent le balayage en un point choisi. Un ensemble de fentes définit la taille de la surface irradiée ($5 \times 5 \text{ cm}^2$). La sonde de profil, constituée de deux réseaux perpendiculaires de fils conducteurs, permet d'analyser le profil en intensité du faisceau. Un détecteur à électrons secondaires, constitué de trois feuilles métalliques ($0.8 \mu\text{m Al} / 1 \mu\text{m Ti} / 0.8 \mu\text{m Al}$), permet de mesurer l'intensité du faisceau pendant l'irradiation [1]. Une cage de Faraday mesure le flux d'ions incidents pendant le réglage du faisceau et permet de calibrer le détecteur à électrons secondaires. Une plaque contenant de trous de différents diamètres pour réduire la taille du faisceau. Le faisceau est visualisé grâce à une alumine, luminescente sous irradiation, se trouvant avant ou sur le porte - échantillon. Les différents échantillons, de surface ne dépassant pas 1 cm^2 , étaient fixés sur des supports en aluminium placés verticalement et perpendiculaire au faisceau. Quelques échantillons sont recouverts par des feuilles d'aluminium d'épaisseurs différentes afin de diminuer l'énergie initiale du faisceau. L'épaisseur de ces feuilles de ralentissement fut choisie en fonction du pouvoir d'arrêt électronique souhaité.

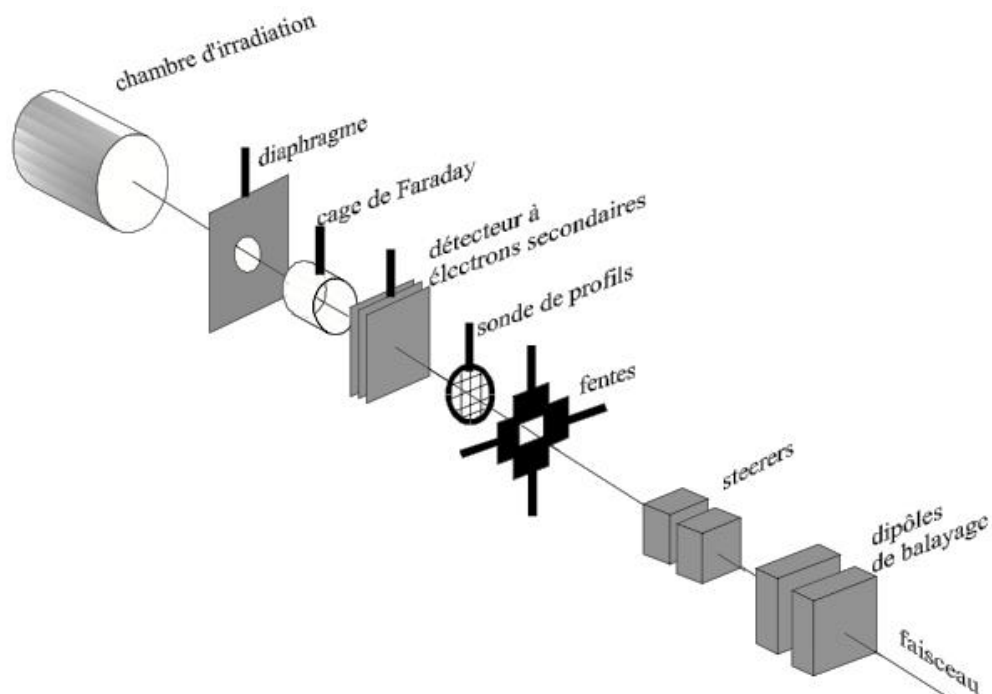


Figure III.3 : Éléments constitutifs IraSME.

III.2. Préparation des cibles de LiF monocristallin

Plusieurs expériences d'irradiations aux ions lourds ont été réalisées sur la ligne SME de GANIL. Les irradiations ont été effectuées avec des ions plomb ($^{208}\text{Pb}^{+53}$) d'énergie initiale 996 MeV et à différentes fluences. La ligne SME dispose d'un balayage vertical et horizontal, de fentes permettant de déterminer la surface irradiée et d'un système qui mesure le flux pendant l'irradiation.

Le flux que nous avons utilisé est de 10^6 à 5×10^7 ions/cm²·s pour les irradiations à basses fluences (de l'ordre de 5×10^8 à 10^{10} ions/cm²), et de 10^8 – 10^9 ions/cm²·s pour des irradiations à des fluences élevées (de l'ordre de 1×10^{10} à 4×10^{12} ions/cm²). Les irradiations ont été réalisées à température ambiante.

Des échantillons de fluorure de lithium ont été obtenus par le clivage d'un cristal de grande pureté suivant le plan (100). Les épaisseurs varient entre 1mm et 5mm et présente une surface carrée de 1cm². Des dégradeurs d'énergie composés de feuilles d'aluminium de différentes épaisseurs (12 µm, 24 µm et 30 µm) ont été placés sur la trajectoire des ions pour diminuer l'énergie du faisceau. Le domaine d'énergie spécifique des ions incidents est choisi entre 0.5 et 5 MeV/uma pour obtenir un pouvoir d'arrêt le plus proche possible du pic de Bragg et limiter ainsi un éventuel effet de vitesse. Ces irradiations correspondent à des ralentissements principalement électroniques. Le pouvoir d'arrêt électronique varie entre 20 et 27.5 keV/nm et le parcours entre 10 et 40 µm. Les irradiations sont effectuées en incidence normal à la surface, à température ambiante. Les paramètres d'irradiation sont regroupés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Paramètres d'irradiation aux ions Pb dans les cristaux de LiF. La perte d'énergie électronique moyenne $\langle S_e \rangle = \frac{E_{ion}}{R}$ est calculée à partir de l'énergie du faisceau initial E_{ion} divisé par le parcours R .

Energie E_{ion} , (MeV) $^{208}\text{Pb}^{+53}$	$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e$ (keV/nm)	$\left(\frac{dE}{dx}\right)_n$ (keV/nm)	Parcours (µm)	$\langle S_e \rangle = \frac{E_{ion}}{R}$ (keV/nm)	Intervalle de la fluence (Φ) Ions/cm ²
840	27.01	0.05	40	21.01	$10^8 - 4 \times 10^{12}$
544	27.50	0.07	29	18.70	$10^8 - 4 \times 10^{12}$
255	25,02	0.14	18	14.16	$10^{10} - 4 \times 10^{12}$
144	20,13	0.21	13	11.07	$10^{10} - 4 \times 10^{12}$
6000	17.50	0.89×10^{-4}	182	32.09	$4 \times 10^9 - 3.5 \times 10^{11}$

III.3. La spectroscopie d'absorption optique

Initialement transparent, l'échantillon de LiF se colore sous l'effet d'irradiation avec l'apparition de défauts. Ceux-ci peuvent être caractérisés par les longueurs d'onde absorbées par le matériau lorsqu'il est éclairé. Les variations d'absorbance pour chaque longueur d'onde sont mesurées par un spectromètre.

Les spectres d'absorption optique de LiF ont été enregistrés à la température ambiante sur un spectrophotomètre à double faisceaux SHIMDAZU 1700 (LRPCSI de l'université de Skikda).

Une lampe au tungstène et une lampe au deutérium permet d'obtenir une source de lumière dans le visible et le proche UV. La lumière est séparée en deux faisceaux avant d'atteindre l'échantillon. L'un des faisceaux est utilisé comme référence et traverse un «blanc» d'absorbance nulle ou connue, l'autre passe par l'échantillon. Les spectres de transmission sont enregistrés en densité optique en fonction de la longueur d'onde qui varie entre 190 et 1100 nm. Pour chacune d'entre elles, un photomultiplicateur détermine l'intensité transmise à travers l'échantillon analysé.

Il nous est possible de ne rien placer sur le trajet de référence, ou alors nous pouvons mettre un échantillon non irradié pour observer la différence entre l'échantillon irradié et non irradié. La comparaison entre les spectres issus des parties vierges et irradiées permet de connaître l'absorption due aux différents types de défauts créés sous irradiation.

III.3.1. Méthode d'analyse des spectres d'absorption

La figure III.4 présente trois spectres typiques d'absorption d'un échantillon de LiF ; l'un pour la partie vierge, les autres après irradiation pour la partie non masquée à deux fluences différentes à haute fluence, et faible fluence. Les spectres des parties irradiées présentent différentes bandes d'absorption. L'analyse se fait par la déconvolution du spectre par des pics de forme gaussienne.

III.3.2. Identification des différents défauts

Il est possible d'extraire des informations quantitatives concernant les concentrations des centres colorés à partir de la densité optique des pics dans le spectre d'absorption. Une relation simple existe entre, le nombre de centres absorbants par unité de surface, d'une part et, La forme et la surface de la bande d'absorption, d'autre part. Cette relation s'obtient à partir de la formule de Smakula modifiée par Dexter [2, 3] :

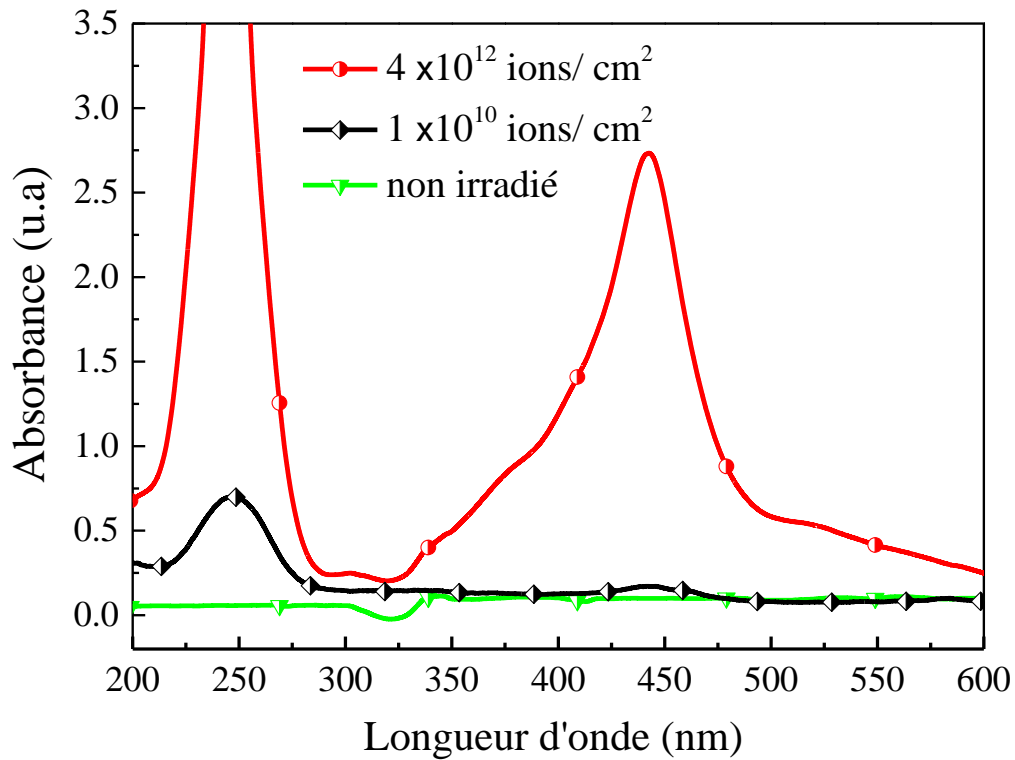


Figure III.4 : Spectres d'absorption optique en fonction de la longueur d'onde obtenus dans le LiF irradié avec des ions Pb d'énergie 840 MeV.

$$N(\text{cm}^{-3}) = A \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \frac{W(\text{eV})}{f} \alpha (\text{cm}^{-1}) \quad (\text{III.1})$$

$$\alpha_{\text{max}} = 2.304 \text{ OD}/R \quad (\text{III.2})$$

Où f est la force d'oscillateur de la transition optique,

$\text{OD} = \log_{10}(I_0/I)$ représente la densité optique maximale de la bande

n : l'indice de réfraction,

W : la largeur de la bande à mi-hauteur (FWHM).

A est une constante, égale à $0,87 \times 10^{17} / \text{eV} \cdot \text{cm}^2$ pour les bandes de Gauss.

α_{max} le coefficient d'absorption a été déterminée à partir des spectres optiques de chaque échantillon.

R est le parcours de l'ion.

Cette formule montre que le nombre de défauts est proportionnel à l'aire sous la courbe d'absorption. Cependant, le facteur de proportionnalité contient ici un paramètre dépendant du type de défauts : il s'agit de la force d'oscillateur f qui mesure la force de la transition. Le paramètre f peut prendre des valeurs très variées, par exemple, de l'ordre de 0,1 pour les centres V et approximativement 0,9 pour les centres F dans les halogénures alcalins [4].

III.4. Spectroscopie de la photoluminescence

La spectroscopie de la photoluminescence est une technique puissante et simple pour analyser tout genre de matériaux absorbants. Elle exploite le fait qu'un matériau est susceptible d'émettre des photons après avoir été excité par des photons incidents suffisamment énergétiques émis par une source extérieure. Une fois excité électroniquement, il se désexcite en plusieurs étapes, dont certaines donnent lieu à des émissions optiques. Pour des raisons évidentes, les photons réémis ont une énergie plus faible que celle des photons incidents. La période entre l'absorption et l'émission est en général de l'ordre des 10 nanosecondes. Les différents états d'énergie et les transitions entre eux sont régis par les lois de la physique quantique.

L'étude des propriétés de photoluminescence des échantillons irradiés ont été effectuée par un spectromètre de luminescence de Perkin-Elmer LS50B disponible au Centre de Recherche Nucléaire de Draria. Le spectromètre détecte les émissions d'énergie variant entre 0,70 et 2,54 eV induites par une source d'excitation. Cette gamme d'énergie couvre une partie du spectre visible et du proche infrarouge. Cet appareil fonctionne sur le principe suivant : la lumière d'une source d'excitation passe par un monochromateur, puis par l'échantillon. Ici, une partie peut être absorbée, induisant la fluorescence du centre activateur de l'échantillon. Une partie de la lumière de fluorescence est ensuite concentrée sur un deuxième monochromateur, qui est parfois placé à un angle de 90° par rapport à la lumière d'excitation. La lumière est ensuite captée par un détecteur. Les sources d'excitation peuvent être utilisées sont des lasers, des photodiodes et des lampes comme les arcs au xénon et les lampes à vapeur de mercure.

Le faisceau lumineux émis par la lampe est focalisé sur la fente d'entrée du monochromateur d'excitation dont le rôle est de sélectionner la longueur d'onde d'excitation de l'échantillon. Une partie du faisceau sortant est dirigée vers un détecteur de contrôle (photodiode de référence) au moyen d'une lame semi-transparente. Le rayonnement de luminescence émis par l'échantillon est dirigé vers le monochromateur d'émission. Après la sélection de la longueur d'onde d'émission, l'intensité correspondante est mesurée par le

photomultiplicateur. Les différentes mesures sont dirigées dans un micro-ordinateur et traitées au moyen d'un logiciel spécialisé.

Un spectre de luminescence est la mesure des émissions optiques se produisant au cours de la désexcitation du matériau en fonction de la longueur d'onde. Deux types de données sont exploités sur un tel spectre pour obtenir des informations sur le matériau :

- la position et la largeur des pics d'émission,
- l'intensité absolue et relative des différents pics.

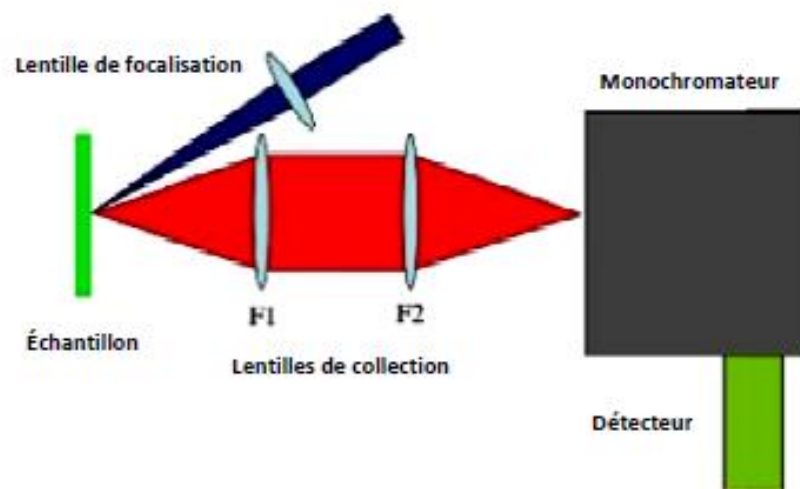


Figure III.5 : Schéma de base d'un montage de spectroscopie de photoluminescence.

III.5. Microscopie à Force Atomique

La microscopie à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy) est utilisée pour étudier la topographie des surfaces avec la possibilité d'obtenir une résolution à l'échelle de l'atome des échantillons avant et après irradiation. L'AFM est un dérivé de la microscopie à effet tunnel (STM Scanning Tunneling Microscopy). Le principe des microscopies à sonde locale consiste à balayer la surface d'un échantillon avec une pointe fine en silicium montée sur un microlevier, présenté sur la figure III.6. La pointe, fixée à l'extrémité du levier (figure III.7) mesure les interactions locales entre les atomes de la surface et les atomes de la pointe, par l'intermédiaire du mouvement de cette pointe, en utilisant un système de détection optique. Ce sont les forces d'interaction entre la pointe et l'échantillon qui sont à la base du fonctionnement de l'instrument.

III.5.1. Principe de mesure

La pointe en nitrure de silicium Si_3N_4 ou SiO_2 montée à l'extrémité d'un microlevier très flexible (constante de raideur $k \approx 0,1 - 1\text{N/m}$) et de faible masse, est positionnée en contact avec la surface de l'échantillon (figure III.8). Plusieurs types de forces s'exercent alors entre la pointe et les atomes de cette surface. Pour obtenir une image tridimensionnelle de la surface du matériau à observer, l'échantillon est déplacé sous la pointe à l'aide de trois céramiques piézo-électriques ou par un tube cylindrique piézo-électrique dont les contractions et les dilatations assurent son déplacement dans les trois directions de l'espace.

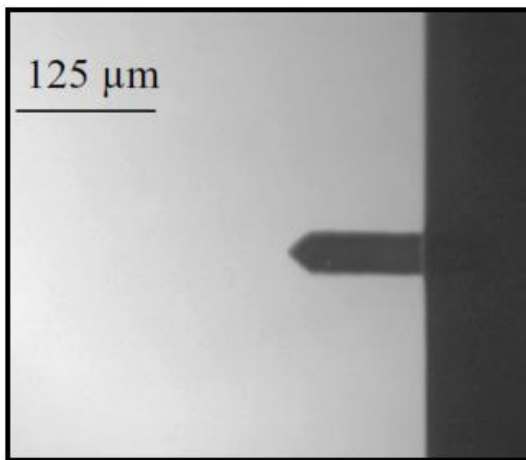


Figure III.6 : Image du microlevier.

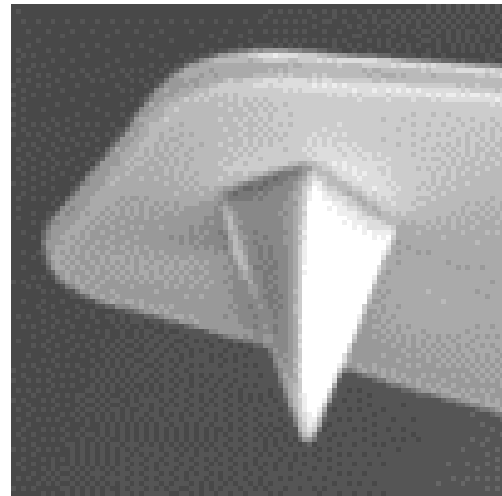


Figure III.7 : Image de la pointe pyramidale.

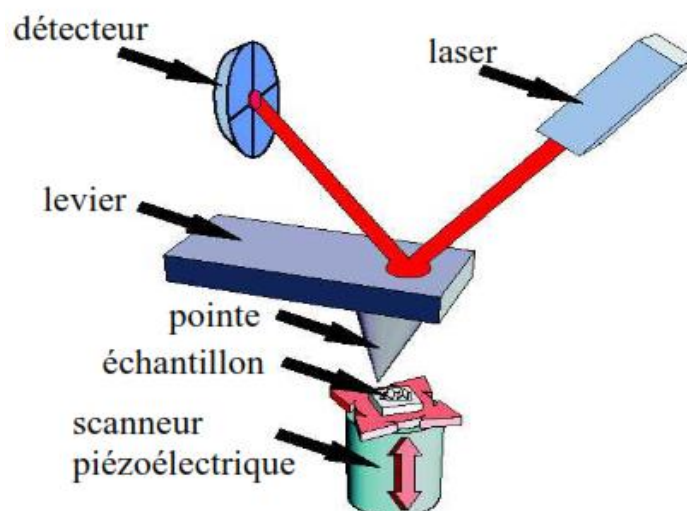


Figure III.8 : Schéma de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

III.5.2. Les forces intermoléculaires

III.5.2.1. Introduction

La force d'interaction, pointe-surface variant de place en place, entraîne une déviation de la pointe. Celle-ci, via la déflexion du microlevier, est mesurée à l'aide d'un système de détection. Un système d'asservissement de la position de la pointe maintient par exemple la force constante permettant ainsi de reconstituer point par point la topographie de la surface.

III.5.2.2. La force de Van der Waals

Les forces de Van der Waals ont plusieurs origines. Ces forces peuvent s'exprimer de manière différente, lorsque les distances entre les molécules mises en jeu deviennent plus grandes que quelques nanomètres. L'origine des forces de Van der Waals est due au fait que dans chaque atome, il y a création d'un moment dipolaire instantané du fait que le centre de gravité des charges positives du noyau ne coïncide pas avec le centre de gravité du nuage électronique de l'atome.

Dans un solide, les forces qui sont produites par l'interaction de ces dipôles électriques, sont appelées forces de Van der Waals. Dans le cas d'une sphère de diamètre R séparée d'une surface plate, géométrie fréquemment utilisée pour approximer la pointe et l'échantillon, les forces de Van der Waals sont données par l'expression suivante [5].

$$F = - \frac{AR}{6d^2} \quad (\text{III.3})$$

A : la constante de Hamaker égale à $\pi^2 C \rho_1 \rho_2$ où ρ_1 et ρ_2 sont les densités des solides et C le coefficient de London.

R : le rayon de courbure de la pointe

d : la distance de séparation pointe-échantillon

Les forces de Van der Waals sont des forces attractives de longue portée. Elles sont efficaces à partir de quelques Angströms jusqu'à des distances supérieures à quelques dizaines de nanomètres. Cette force a été calculée par Goodman et al. [6, 7] et mesurée par Burnham et Blackman, [8, 9] pour différentes tailles de pointe ainsi que pour des valeurs différentes de la distance pointe-échantillon.

III.5.2.3. La force de répulsion

Dans le cas où la distance pointe-échantillon est inférieure de quelques Angströms, les forces interatomiques entre la pointe et la surface de l'échantillon sont répulsives et augmentent

rapidement si l'on continue à rapprocher les deux corps. À cette échelle, le principe de Pauli interdit le recouvrement des nuages électroniques. Ce qui empêche la pointe de pénétrer dans l'échantillon. La force de répulsion ionique est une force à courte portée de l'ordre de l'Angstrom qui peut être décrite par une loi en puissance du type F proportionnelle à $1/r^n$ où n est supérieur à 8, ou par une fonction exponentielle [10].

III.5.2 .4. La force de capillarité

Dans les conditions ambiantes, cette force est due au mince film d'eau présent à la surface de l'échantillon. Au voisinage de la surface, la pointe est assimilable à un microcontact, celui-ci agit comme un noyau de condensation. La pointe pénètre à travers cette couche pour approcher la surface de l'échantillon. Au micro-contact pointe-échantillon, une force attractive agit sur la pointe. En assimilant le contact pointe-surface à un contact sphère-plan, l'écriture de la pression de Laplace dans le liquide donne une estimation simple de cette force par l'équation [11] :

$$F = \frac{4 \pi R \gamma \cos \theta}{1 + \frac{D}{R(1 - \cos \phi)}} \quad (\text{III.4})$$

où R est le rayon de courbure de la pointe, θ l'angle de contact, D la distance entre la pointe et l'échantillon, ϕ l'angle du ménisque et γ la tension superficielle (figure III.9).

La force attractive maximale F_{\max} vaut : $F_{\max} = 4 \pi R \gamma \cos \theta$

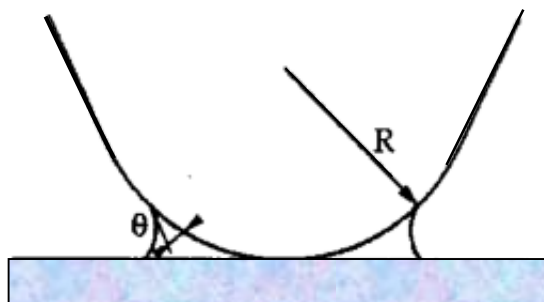


Figure III.9 : Ménisque capillaire à l'interface pointe-surface

III.5.2.5 La force magnétique

Ce type de force existe si la pointe et l'échantillon sont tous deux magnétiques. Elle peut être attractive ou répulsive [12] et si la pointe est approchée de l'échantillon à une distance de

10 à 50 nm. L'interaction magnétique entre pointe et échantillon est visible. Cette interaction de dipôle magnétique est donc une interaction longue distance que l'on détecte dans le mode "non-contact". L'étude de ces forces a donné lieu à de nombreuses expérimentations parce que la microstructure magnétique joue un rôle important en science et en technologie. L'interprétation des images obtenues est compliquée car les forces magnétiques dépendent de nombreux facteurs : forme, longueur, angle de cône de la pointe, distance pointe-échantillon et structures de la pointe et de l'échantillon [13]. D'importants développements théoriques sont nécessaires pour une bonne compréhension des images.

III.5.2.6. La force électrostatique

La force électrostatique en comparaison avec la plupart des forces décrites plus haut sont des forces de longues portées. Le piégeage des charges électrostatiques dans les isolants donne naissance à une force électrique. De façon similaire aux forces magnétiques, on peut appliquer la théorie de Maxwell au traitement des interactions électrostatiques entre une pointe chargée et les régions chargées d'un isolant. Martin et al. [14] ont été capables de cartographier simultanément la topographie et la capacité d'un substrat de silicium partiellement recouvert d'une résine photorésistive, révélant ainsi la distribution de la résine diélectrique sur le substrat.

III.5.2.7. La force de friction

La friction se produit quand deux corps en contact se déplacent l'un par rapport à l'autre. Cette force est représentée par la composante de la force agissant sur la pointe parallèlement à la surface de l'échantillon causant ainsi une torsion du cantilever qui peut être mesurée. Les forces de friction peuvent être très grandes, et dans certains cas plus grandes que la composante normale de la force. Elles dépendent du potentiel de surface. Puisque les différents matériaux présentent des potentiels de surfaces différents, la variation de la force de friction peut être attribuée aux différences liées à la structure et la composition chimique de la surface.

III.5.3. Les modes de mesure en AFM

Comme nous l'avons déjà mentionné ci-dessus, les forces d'interactions sont plusieurs et les modes de fonctionnement de l'AFM en dépendent. Nous nous limiterons à deux régimes de forces d'interaction : le régime des forces répulsives (positives) entre la pointe et la surface, et le régime des forces attractives (négatives) entre la pointe et la surface de l'échantillon (figure III.10). Les forces correspondantes sont décrites à partir de potentiels de type Lennard-Jones.

Un microscope à force atomique opère suivant trois modes de fonctionnement principaux : le mode contact, le mode non contact et le mode de contact intermittent.

1. Le mode contact correspond à des distances pointe surface faibles de l'ordre de quelques Å, pour lesquelles les forces de contact sont répulsives.
2. Le mode non contact correspond à des distances pointe-surface importantes de l'ordre de quelques Å à quelques 100 Å, pour lesquelles les forces sont attractives (Van der Waals).
3. Le mode contact intermittent (Tapping mode) correspond à une combinaison des deux modes précédents où la pointe touche la surface, avec une fréquence donnée.

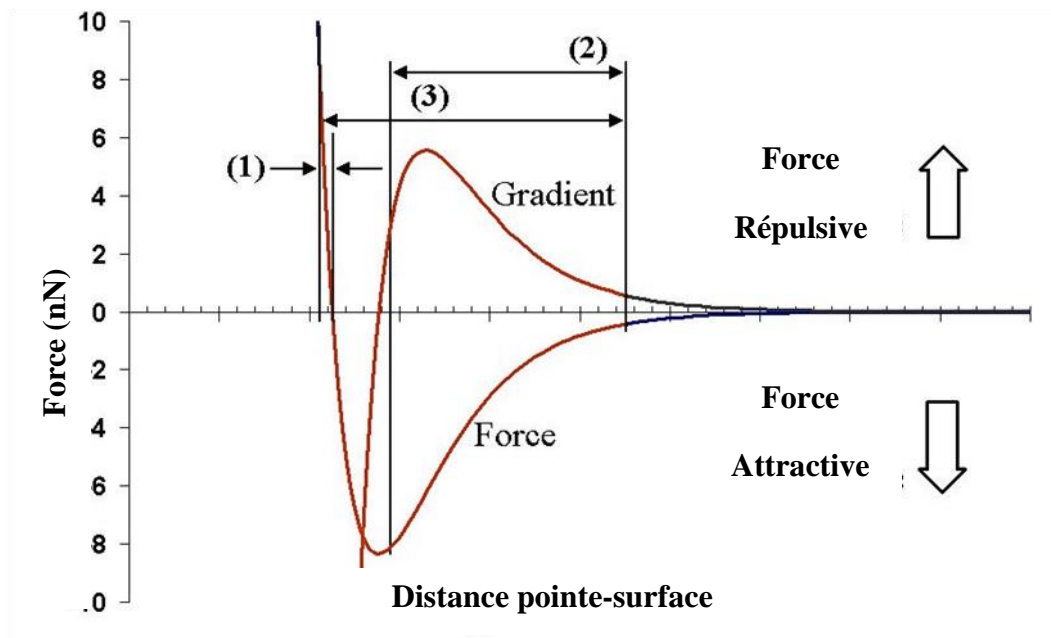


Figure III.10 : Les forces interatomiques en fonction de la distance pointe –échantillon.

III.5.3.1. Le Mode CONTACT

Dans le mode contact, le levier muni de la pointe détectrice appuie sur l'échantillon en analyse. Une force répulsive entre la surface et la pointe se crée car il y a répulsion des électrons de l'échantillon et de la pointe. Dans ce cas, l'interaction faible entre l'échantillon et la pointe est maintenue constante lors du changement la hauteur de l'échantillon dans l'appareil. La variation de la hauteur donne la hauteur de la surface à l'endroit étudié.

La force d'interaction entre la pointe et la surface est évaluée en mesurant la déflexion verticale du levier la force F est donnée par la loi de Hooke : $F = k_c d$ d'où k_c est la raideur du

microlevier (0.01 à 1 N/m pour les leviers de contact d'où des forces allant de quelques nN à quelques μN).

III.5.3.2. Le Mode NON CONTACT

Dans le mode Non Contact le levier est caractérisé par une constante de force élastique, plus élevée que dans le mode Contact (20 à 50 N/m). La force entre la pointe et l'échantillon (10^{-12} N) est beaucoup plus faible que dans le mode Contact. Dans ce cas, l'interaction pointe surface est extrêmement faible (pas de contact physique). La pointe sonde les forces attractives de longues portées avec une fréquence légèrement supérieure à sa fréquence de résonance et une amplitude de quelques nanomètres (<10 nm). La fréquence de résonance varie en fonction des forces existantes entre l'échantillon et le levier. Au cours du balayage, au-dessus de la surface de l'échantillon, la hauteur de l'échantillon par rapport à la pointe sera modifiée pour maintenir soit la fréquence, soit l'amplitude de vibration constante. Cela est réalisé par des mouvements verticaux contrôlés à l'aide d'une boucle de contre-réaction.

III.5.3.3. Le Mode TAPPING

Le mode Tapping est un mode dans lequel la pointe vient « toucher » ou « frôler » la surface d'un échantillon par intermittence. Dans le premier cas, on parle de «Tapping répulsif». Dans le second cas, on parle de «Tapping attractif ». La pointe est solidaire d'un microlevier et c'est la vibration de ce dernier, excité par un bimorphe piézoélectrique, avec une amplitude de 20 nm à 100 nm et une fréquence de résonance (comprise entre 20 et 400 kHz) qui permet à la pointe de se rapprocher et de s'éloigner périodiquement de la surface (figure III.11). Dans ce cas, le levier est caractérisé par une constante élastique ayant des valeurs de l'ordre de 20 à 50 N/m. Les forces entre la pointe et l'échantillon sont de l'ordre de 10^{-9} N.

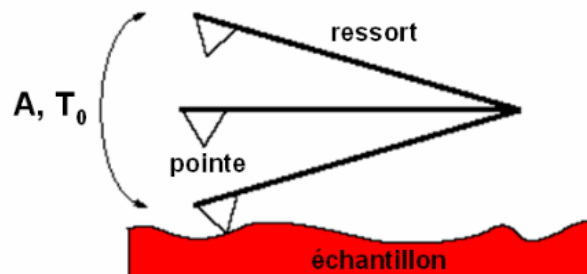


Figure III.11 : Interaction pointe-échantillon dans le mode Tapping.

Bibliographie Chapitre III

- [1] S. Bouffard, J. Dural, F. Lesvesque, J.M. Ramillon, *Annales de Physique (Paris)*, 14 (1989) 395.
- [2] A. Smakula, *Z. F. Phys.* 59 (1930) 603.
- [3] D. L. Dexter, *Phys. Rev.* 48 (1956) 101.
- [4] A. Perez, E. Balanzat, and J. Dural, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 3943.
- [5] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, 2 nd Ed, Academic Press, London 1991.
- [6] F.O. Goodman and N. Garcia, *Phys. Rev. B* 43(6) (1991) 4728.
- [7] U. Hartmann, *Phys. Rev. B* 43(3) (1991) 2404.
- [8] N.A. Burnham and R.J. Colton , *J. Vac. Sci. Technol.*A7(4) (1989) 2906.
- [9] G.S. Blackman, C.M. Mate, M.R. Philpott , *Phys. Rev. Lett.* 65 (18) (1990) 2270.
- [10] J.L. Hutter and J. Bechhoefer, *J. Appl. Phys.* 73(9) (1993) 4123.
- [11] J.N. Israelachvili, "*Intermolecular and surface forces*" (Academic Press, London, (1992).
- [12] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, Methods and Applications*, edited by Cambridge University Press (1994).
- [13] N.A. Burnham , R.J. Colton , "*Force Microscopy*" in *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, edited by D.A. Bonnell (VCH Publishers, New York, (1993).
- [14] Yves Martin, David W. Abraham, H. Kumar Wickramasinghe , *Appl.Phys.Lett.* 52 (13), (1988) 1103.

Chapitre IV
Résultats et discussions

Introduction

Ce chapitre présente les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation, et leur interprétation. La mesure de la photoluminescence combinée avec la spectroscopie d'absorption vise à analyser la création des centres colorés dans le LiF irradié avec les ions ^{89}Pb , ayant des pouvoirs d'arrêt différents.

Dans un premier temps, nous utiliserons la spectroscopie d'absorption optique pour suivre les modifications de la concentration des centres colorés et leur rendement de création après irradiation. Ces mesures d'absorption optique décrivent la nature des défauts ponctuels créés dans différentes conditions (fluences, énergie, pouvoir d'arrêt électronique). Dans un second temps, nous déterminons les concentrations et les rendements de créations de défauts obtenus lors de l'irradiation avec les ions lourds.

Les résultats expérimentaux de l'absorption optique sont comparés à un modèle d'accumulation de défauts, en tenant compte des procédés de recombinaison. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présentons l'endommagement de la surface, par la microscopie à force atomique (AFM). Cette technique de caractérisation de la surface permet de déterminer le rayon et la hauteur de la trace de l'impact d'ion.

IV.1. La spectroscopie optique des défauts ponctuels

Afin de déterminer l'évolution des différents défauts ponctuels créés dans le LiF par les ions de plomb à haute énergie, une étude en fonction de la fluence et de l'énergie des ions incidents, est réalisée à la température ambiante. L'absorption optique est proportionnelle, pour un pic donné, au nombre de défauts correspondant présents dans le solide. Elle augmente avec le nombre de particules incidentes et dans certains cas (i.e., lorsque le temps d'irradiation est suffisant), elle montre une saturation correspondant à une concentration maximale de défauts.

IV.1.1. Effet de la fluence

IV.1.1.1. Faible fluence

Dans le LiF, l'irradiation avec des ions lourds conduit à une forte coloration des cristaux (entre le jaune et le marron foncé) qui dépend de la fluence et de l'énergie des ions. La profondeur de la zone colorée est comparée avec le parcours projeté calculé avec le code SRIM [1]. Il a été montré que cette zone est inférieure de 10 à 20% du parcours projeté [2]. La coloration du LiF induite par irradiation est bien connue et est due à des bandes d'absorption de divers centres colorés.

La figure IV.1 montre l'évolution des spectres d'absorption optique en fonction de la fluence d'irradiation obtenus avec des cristaux de LiF irradié avec des ions de Pb pour des énergies 144 MeV (a) et 255 MeV (b) en incidence normale.

L'évolution des spectres montre une augmentation de la densité optique et un élargissement de l'aire du pic initialement situé vers 245 nm. Ce changement de densité a été observé sous irradiation avec des ions Pb [3-7]. La bande d'absorption 245 nm est attribuée au centre F (un électron piégé dans un site vacant d'anions). La partie, comprise entre 300 et 600 nm, reste pratiquement inchangée pour les faibles fluences. La région qui nous intéresse est comprise entre 200 et 300 nm. Elle nous renseigne sur la concentration du centre F. Pour les irradiations à faibles fluences, la bande d'absorption du centre F et du centre F₂ (deux électrons piégés dans deux lacunes anioniques voisins) sont bien séparées et peuvent être analysés individuellement.

La figure IV.2 correspond à des irradiations d'énergies 554 MeV (a) et 840 MeV (b) et à faible fluence où la plupart des bandes observées dans ces conditions d'irradiation sont les centres F et F₂. La bande à 445 nm est la contribution du centre F₂.

A des fluences supérieures à 10^{10} ions/cm², il apparaît d'autres bandes différentes de celles de F et F₂ et de faible densité optique. Dans les figures IV.1 et IV.2, l'évolution des bandes d'absorption montre, dans le domaine de longueur d'onde situé entre 400 et 500 nm, une limite de la formation d'agrégats attribués au centre F₂ et F₃. Comme observé dans le cas de l'irradiation à faible fluence, l'évolution du nombre de centres F₂ reste faible. Pour l'énergie 544 MeV, on observe un seuil de création de centres F₂ pour des fluences supérieures à 2×10^{10} ions /cm². Nous remarquons, pour des fluences supérieures à 10^{10} ions /cm² et l'énergie 840 MeV, la création des centres F₂ et F₃ (figure IV.2 (b)). Pour l'énergie 255 MeV, on observe un seuil de création de centres F₂ pour des fluences supérieures à 8×10^{10} ions /cm². Par ailleurs pour une énergie de 144 MeV, on considère un seuil de création des centres F₂ pour des fluences supérieures à 2×10^{11} ions /cm².

Tableau IV.1 : Seuils de création du centre F₂ et F₃.

Énergie MeV/uma	Fluence ions /cm ²	Centre
0.7	2×10^{11}	F + F → F ₂
1.2	8×10^{10}	F + F → F ₂
2.6	2×10^{10}	F + F ₂ → F ₃
4.1	1×10^{10}	F + F ₂ → F ₃

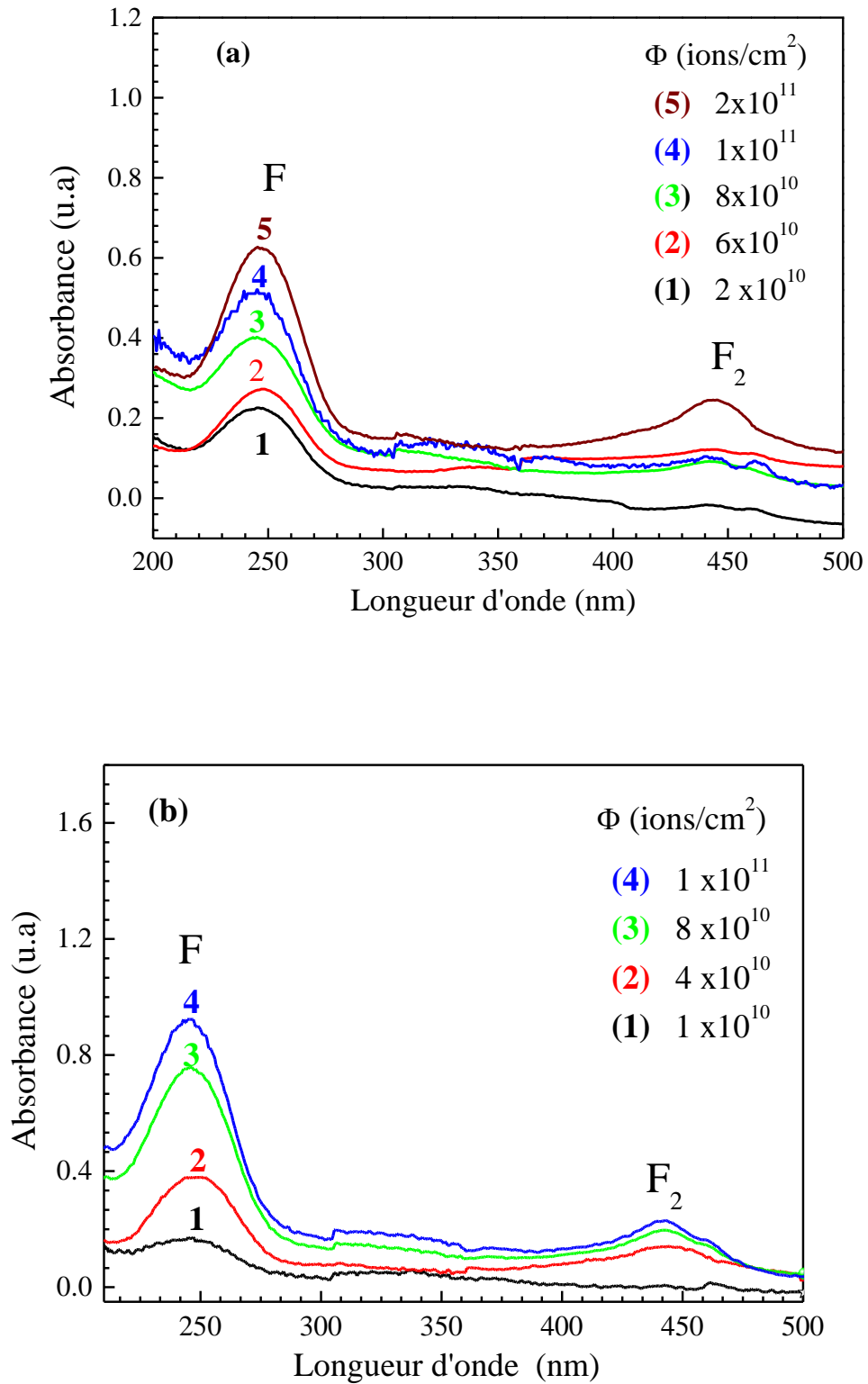


Figure IV.1 : Évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour des faibles fluences, dans LiF irradié avec des ions Pb d'énergie 144 MeV (a) et 255MeV (b).

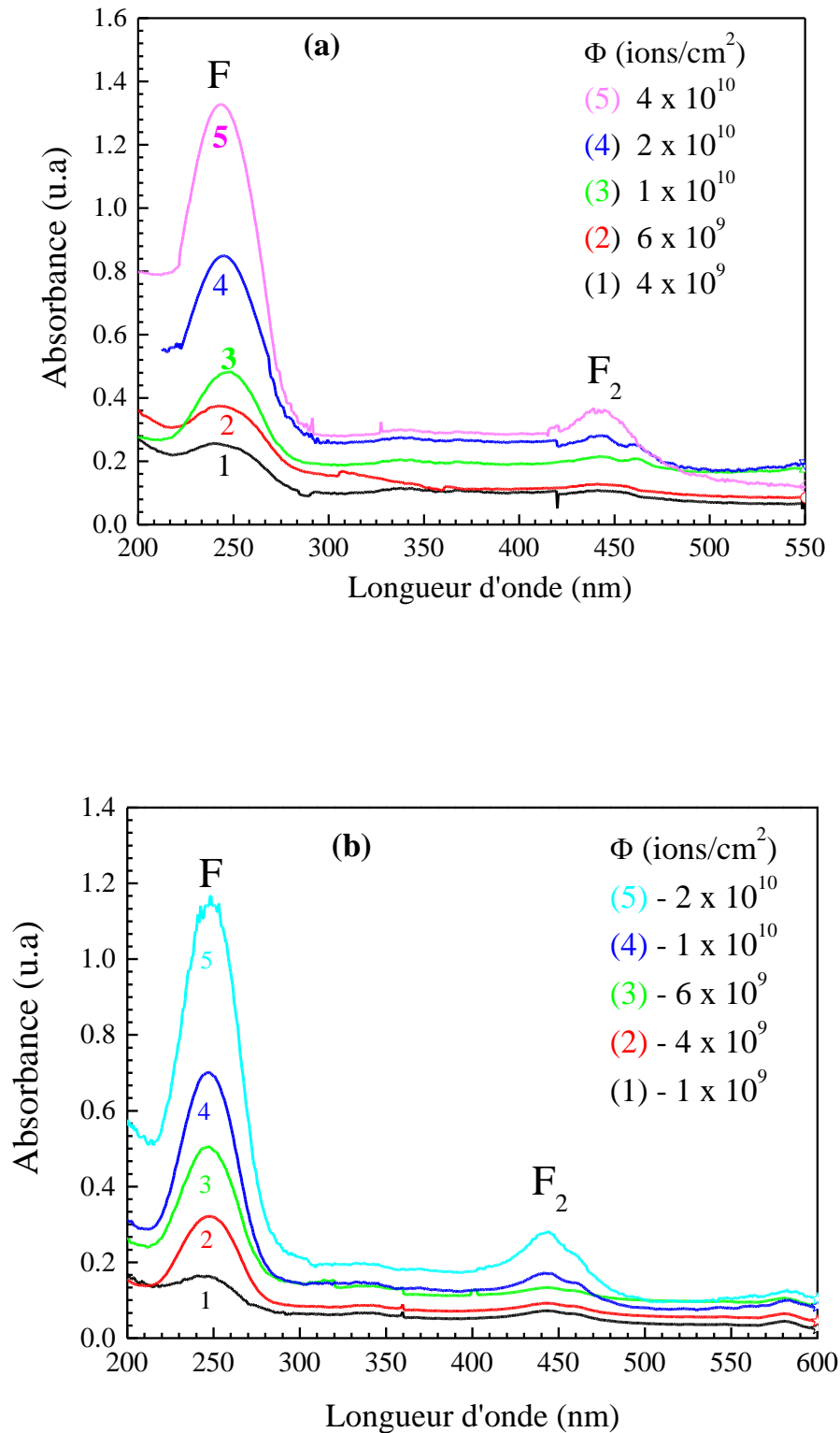


Figure IV.2 : Évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour des faibles fluences, dans LiF irradié avec des ions Pb d'énergie 544 MeV(a) et 844MeV(b)

IV.1.1.2. Haute fluence

Des échantillons de LiF ont été irradiés avec des ions rapides dans une gamme de perte d'énergie électronique comprise entre 20 et 27.5 keV/nm. Pour chaque irradiation, l'évolution de l'absorbance a été suivie pour les faibles et hautes fluences d'irradiation. Le flux a varié entre 4.5×10^8 et 6×10^8 ions/cm²·s. Les résultats de spectroscopie d'absorption optique sont présentés dans l'ordre croissant du pouvoir d'arrêt électronique. Dans tous les cas, les évolutions des spectres d'absorption optique sont similaires et dépendent de la fluence d'irradiation.

La figure IV.3 montre les spectres d'absorption optique obtenus avec des cristaux de LiF irradié avec des ions Pb pour des énergies de 144 MeV (a) et 255 MeV (b). Les spectres d'absorption optique pour 544 MeV et 840 MeV sont présentés sur la figure IV.4 la fluence étant comprise entre 4×10^{10} et 4×10^{12} ions/cm². Les spectres optiques du LiF irradié sont dominés par une bande intense à 245 nm (centre F) et une bande à 445 nm (centre F₂). Le caractère du spectre dépend clairement de la fluence et de l'énergie ionique appliquée. Dans le cas des hautes fluences, l'effet de saturation apparaît et les bandes d'absorption deviennent plus larges.

Avec l'augmentation de la fluence, les spectres optiques apparaissent plus complexes comme cela est illustré sur les figures IV.4.a et IV.4.b pour un échantillon irradié avec des ions Pb d'énergie 540 MeV et 840 MeV. Par rapport aux faibles fluences, l'effet semble plus important dans la région de longueur d'onde 300 - 700 nm et autour de la bande F₂. Une augmentation de manière significative de l'intensité de la bande F et F₂ en fonction de la fluence et de l'énergie est apparait.

En ce qui concerne la valeur de l'absorption optique OD, une analyse possible concerne les spectres d'absorption pour les différentes d'énergies. Lorsque l'énergie initiale passe de 0.7 à 4.1 MeV/uma, le parcours suit sensiblement le même rapport et passe de 13 à 40 μ m. Le pouvoir d'arrêt moyen est compris entre 11 et 21 keV/nm. L'absorption maximale passe de 0.4 à 3 et ne correspond pas au même rapport obtenu pour le parcours.

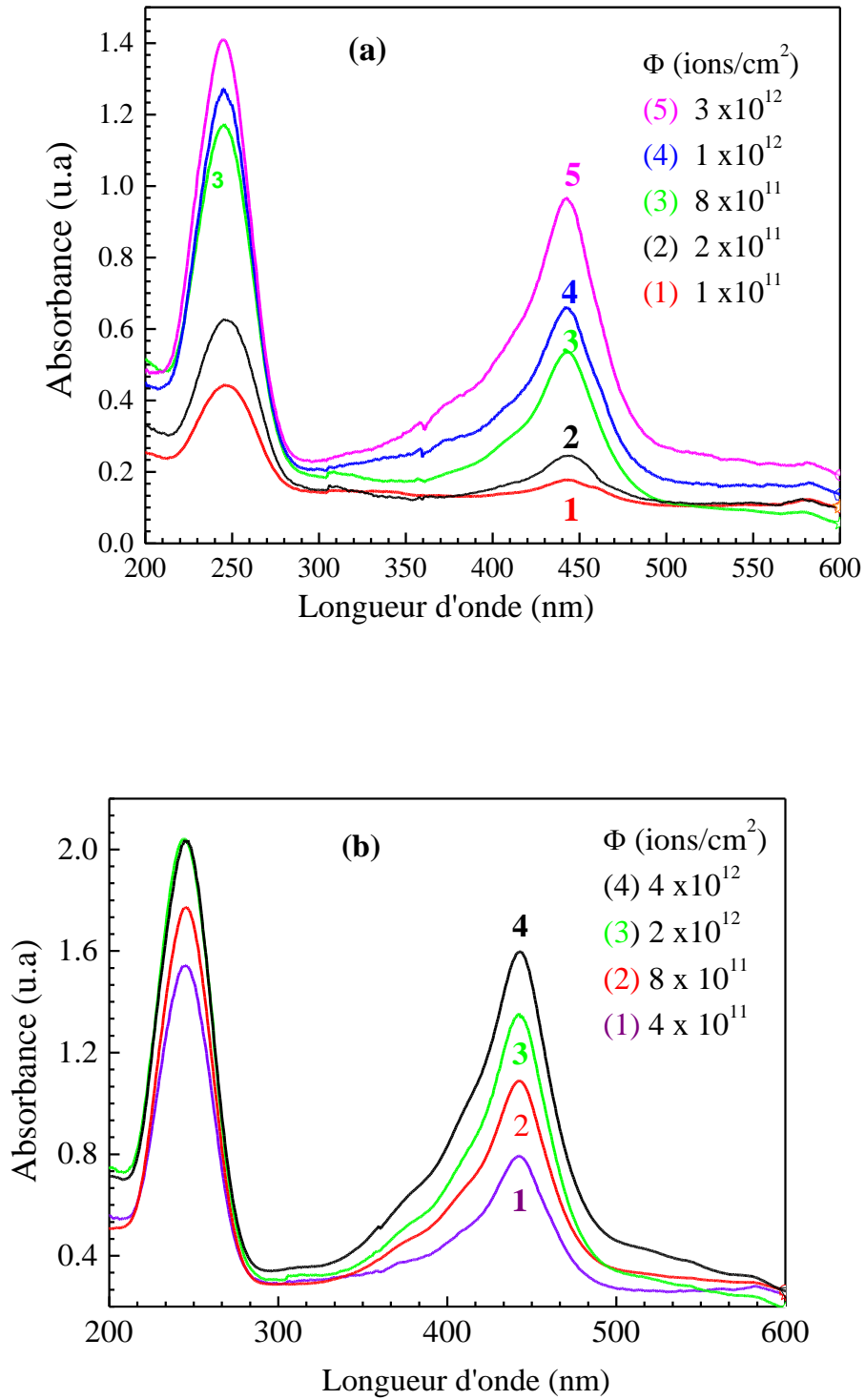


Figure IV.3 : Évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour les hautes fluences dans LiF irradié avec des ions Pb d'énergie 144 MeV(a) et 255MeV(b).

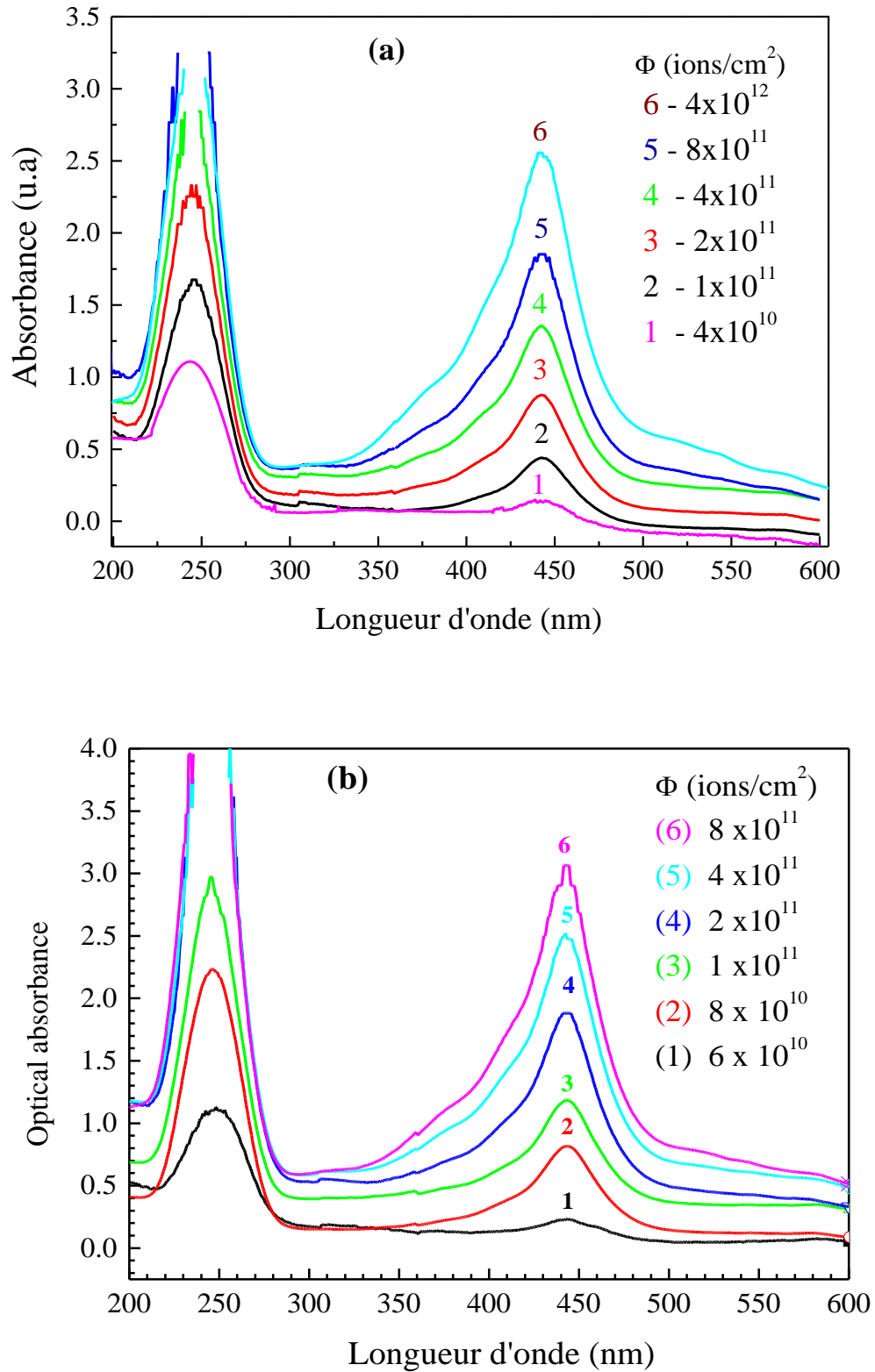


Figure IV.4 : Évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour les hautes fluences dans LiF irradié avec des ions Pb d'énergie 544 MeV(a) et 840 MeV(b).

Nous remarquons pour des fluences supérieures à 10^{11} ions/cm² et 2×10^{11} ions/cm² et des énergies 840 MeV et 544 MeV respectivement, la densité optique entre 200 et 300 nm est supérieure à 2.5. Le nombre de centres F semble atteindre une saturation. Par contre, pour les deux énergies 255 et 144 MeV et pour des fluences comprises entre 10^{11} et 4×10^{12} ions/cm², la densité optique est inférieure à 2 et n'atteint jamais une saturation pour le pic situé à 245 nm.

À l'énergie 840 MeV et des fluences plus élevées ($\phi > 2 \times 10^{11}$ ions/cm²), les spectres présentent des épaulements autour 315, 375, 518 et 540 nm, (figure IV.4.b). Ces bandes peuvent être affectées à des agrégats de centres colorés tels que F₃ (316, 374 nm, trois électrons piégés dans trois lacunes anioniques voisins) et F₄ (518, 540 nm, quatre électrons piégés dans quatre lacunes anioniques voisins) [8, 9] et éventuellement de Li colloïdes. La position des bandes d'absorption colloïdales est prévue dans l'intervalle entre 450 et 500 nm, avant qu'elles se chevauchent avec d'autres bandes des centres colorés [7, 10]. Il convient de mentionner que la dépendance de la forme et la taille des colloïdes n'est pas connue avec suffisamment de détails pour effectuer une simple analyse des spectres à hautes fluences [10].

IV.1.2. Identification des différents défauts

Les ions ayant une énergie de l'ordre de centaines MeV créent dans les halogénures alcalins divers types de défauts qui colorent ces cristaux. Dans le LiF, les défauts correspondant aux différents pics d'absorption et émission sont bien connus. Les principaux défauts sont résumés dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Absorption et émission des principaux centres colorés dans le LiF.

Centre	Absorption		Émission		
	Énergie (eV)	Longueur d'onde (nm)	Énergie (eV)	Longueur d'onde (nm)	
F	5.00	245			
F ₃	3.92, 3.32	315, 375			
F ₂	2.79	444	1.85	670	
F ⁺ ₃	2.77	448	2.35	528	[11,12]
F ⁻ ₂	1.29	960	1.17	1060	
F ₄	2.39 2.30	515, 545			
F ⁺ ₂	1.97	630	1.39	910	[13]
F ⁻ ₂	1.29	960	1.1	1120	

La détection de ces centres est donc relativement facile. La seule difficulté, dans le cas des centres F_3^+ (deux électrons piégés dans trois lacunes anioniques voisins), réside dans le fait que la bande d'absorption est confondue avec celle des centres F_2 , toujours plus intense. Les centres F_3^+ doivent donc être observés au moyen de leur émission.

IV.1.3. Cinétique de création de défauts

L'une des caractéristiques principales des ions lourds, par rapport aux irradiations classiques aux RX ou aux électrons, réside dans la forte inhomogénéité spatiale du dépôt de l'énergie et donc probablement dans la distribution des concentrations de défauts qui en résulte. Lorsqu'on étudie une courbe de cinétique de création de défauts, on s'intéresse en particulier à la pente initiale et à la valeur à saturation N_s (concentration pour laquelle on recombine autant de défauts que l'on en crée). Avec les ions lourds, nous déterminons une concentration volumique moyenne de défauts le long de la trajectoire du projectile par la formule Smakula-Dexter [14, 15] (équation III.1), en divisant le nombre de défauts par le parcours des ions projetés R_p [3].

Nous nous intéressons dans un premier temps aux cinétiques de création des défauts simples (centre F), puis des agrégats centre F_n . Nous avons présenté les cinétiques obtenues avec les ions lourds du plomb pour les quatre valeurs des pouvoirs d'arrêt électroniques. Pour présenter ces cinétiques, nous avons rapporté ces concentrations moyennes de défauts par unité de volume en fonction de la fluence et l'énergie moyenne absorbée. Sur chaque courbe, l'échelle des abscisses du bas indique les fluences en ions par cm^2 et celle du haut, l'énergie moyenne absorbée exprimée en eV/cm^3 .

IV.1.3.1. Centre F

A la température ambiante, pour des fluences inférieures à 10^{10} ions/ cm^2 , on observe uniquement des centres F dont la cinétique de croissance pour un flux donné est linéaire en fonction de la fluence.

Les cinétiques de création des centres F dans le LiF irradié au Pb sont présentées sur les figures IV.5 et IV.6. Nous n'avons pas pu malheureusement mener la cinétique de création de centre F jusqu'à la saturation. En effet, la mesure de la densité optique de la bande F sature bien avant d'avoir atteint des concentrations de centre F qui s'approchent des valeurs données dans la littérature pour les hautes énergies.

IV.1.3.2. Modèle de la trace saturée

Lors d'une irradiation aux ions lourds, on peut raisonnablement supposer que le long du passage de l'ion, la concentration locale de centre F sature. On décrit alors la trace latente comme un cylindre de rayon r saturé en centre F. En utilisant le modèle simple proposé par Thévenard et al. [7, 16] en supposant que les centres F sont répartis de manière homogène dans un volume cylindrique autour de la trajectoire d'ions, selon le modèle de la trace saturée, l'évolution, de la concentration de centres F, par unité de volume en fonction de la fluence obéit à la loi suivante :

$$N_F = N_s [1 - \exp(-\pi r^2 \Phi)] \quad (\text{IV.1})$$

N_F : Concentration des centres F [cm^{-3}].

N_s : Concentration de saturation de centres F dans chaque trace [cm^{-3}].

r : Rayon de la trace [cm].

Φ : Fluence [ions/ cm^2].

L'ajustement des données expérimentales à l'aide de l'équation du modèle permet de déduire le rayon de la trace et la concentration de saturation. Il est intéressant de tracer cette valeur par rapport à l'énergie moyenne absorbée $\langle E_{abs} \rangle = E_i \times \Phi / R_p$ [17]. Les valeurs des rayons de traces et la concentration de saturation sont données dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Rayons de traces et concentration de saturation.

Énergie (MeV/uma) $^{208}\text{Pb}^{+53}$	S_e (keV/nm)	Rayon de trace r (nm)	N_s $\times 10^{19} / (\text{cm}^3)$
4.1	27	32.90 ± 2.48	1.08
2.6	27.5	19.61 ± 2.40	1.46
1.2	25	12.21 ± 1.42	1.82
0.7	20	10.53 ± 1.30	1.89

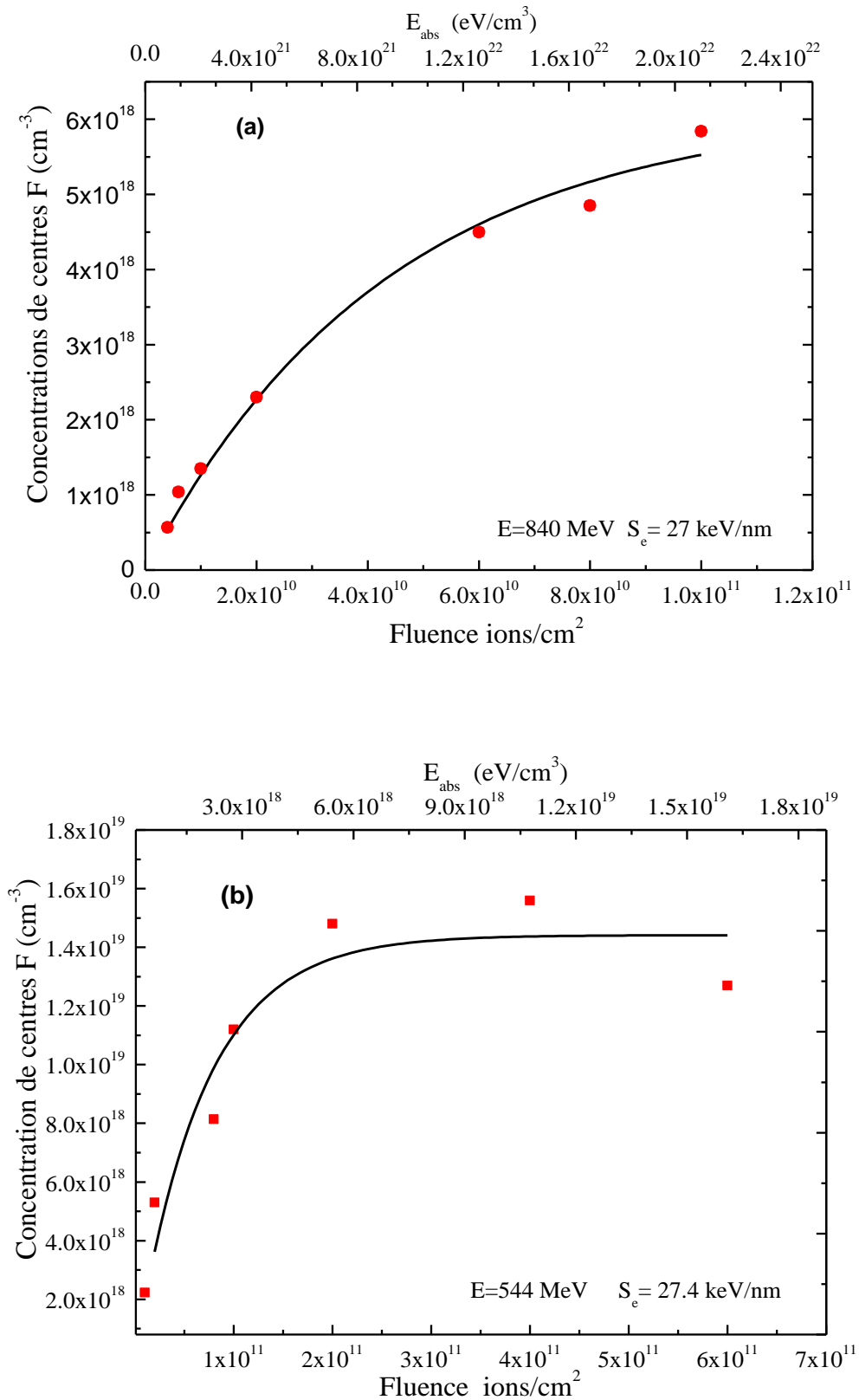


Figure IV.5 : Évolution de la concentration de centres F [cm^{-3}] en fonction de la fluence et de l'énergie moyenne absorbée dans le LiF irradié avec des ions Pb 840 MeV (a) et 544 MeV (b).

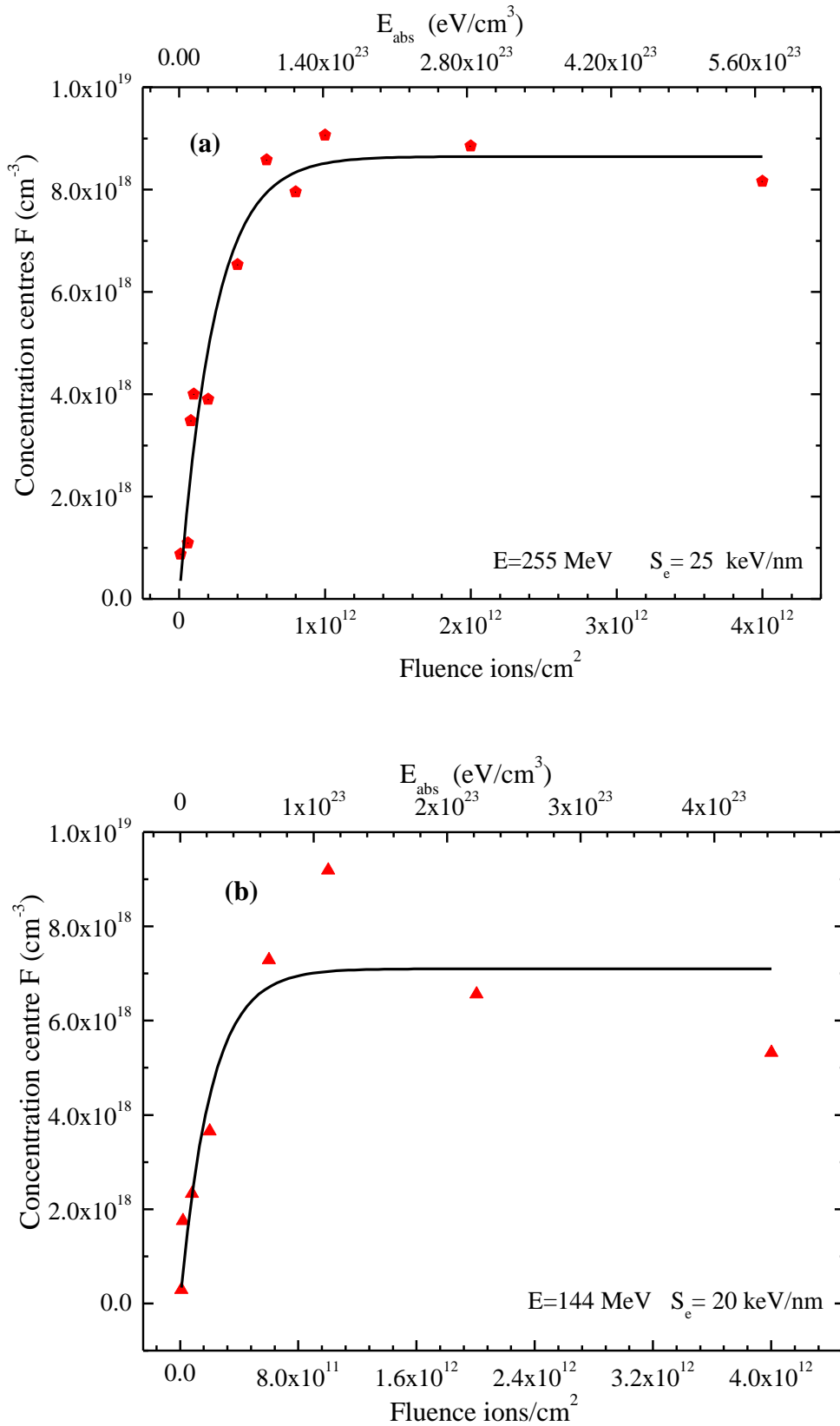


Figure IV.6 : Évolution de la concentration de centres F [cm^{-3}] en fonction de la fluence et de l'énergie moyenne absorbée dans le LiF irradié avec des ions Pb 255MeV (a) et 144 MeV (b).

La Figure IV.7 représente la variation du rayon de la trace en fonction de la perte d'énergie moyenne (points en carré calculés à partir de la cinétique de création des centres F) et comparés avec ceux du LiF irradié avec différentes espèces d'ions et différentes énergies, obtenue dans la littérature [2]. La figure montre que le rayon de la trace augmente avec l'augmentation la perte d'énergie moyenne.

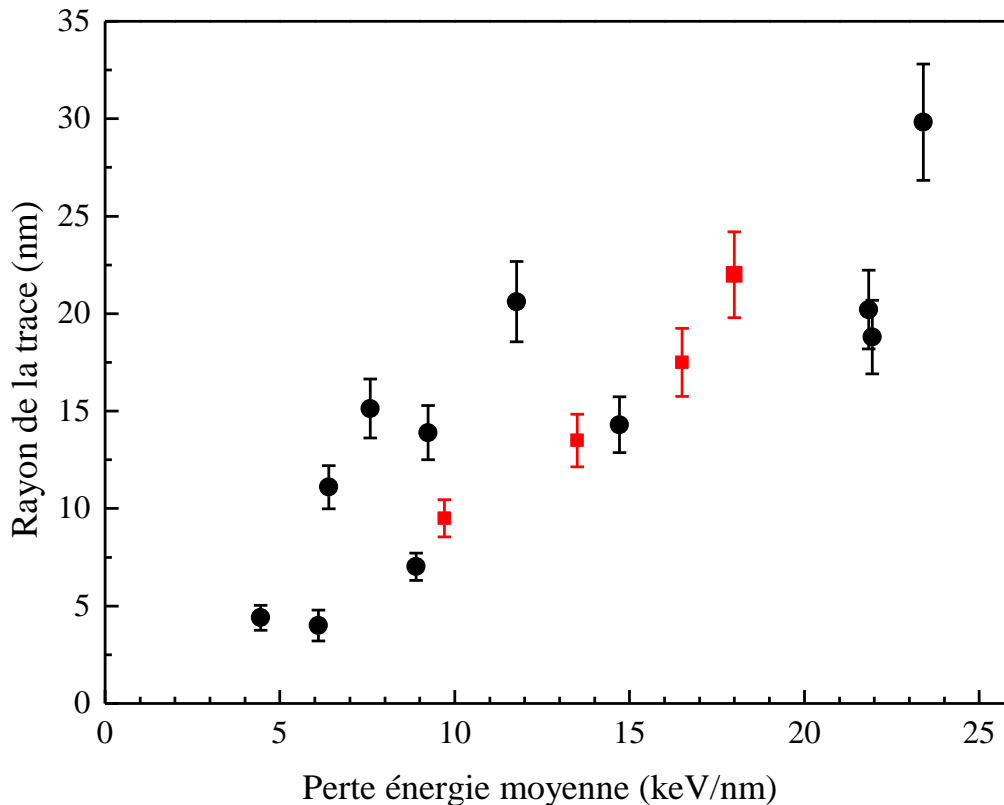


Figure IV.7 : Évolution des rayons de la trace en fonction de la perte d'énergie moyenne dans le LiF irradié avec des ions Pb à différentes énergies (points en carré) sont comparés avec ceux de LiF irradié différentes espèces d'ions (points ronds) [2].

Les dommages induits par irradiation avec des ions lourds dans les cristaux de LiF dépendent de la perte d'énergie des ions. L'irradiation avec des ions pour une perte d'énergie supérieure à un seuil de 10 keV/nm provoque une zone de dommages spécifiques (cœur de la trace) d'un rayon de 1 à 2 nm et une région plus étendue (halo) où principalement les centres colorés sont présents [18].

IV.1.3.3. Rendement de création des centres F et agrégat F₂

La procédure utilisée pour calculer les rendements de création de défauts est basée sur l'analyse du début des cinétiques de création de défauts. Pour une bande d'absorption mesurée à une fluence donnée, nous mesurons :

- La largeur à mi-hauteur
- La densité optique au sommet : OD
- Puis nous calculons la concentration de défauts à l'aide de la formule de Smakula. Nous déterminons ainsi la concentration des défauts caractéristiques de la bande d'absorption à chaque étape de l'irradiation.

L'étape ultime consiste à reporter la variation de la concentration des défauts dans la cible en fonction de l'énergie déposée. La pente initiale de la courbe indique directement le rendement de création du défaut considéré. Les différents résultats obtenus à partir des mesures expérimentales sont présentés dans le tableau IV.4

Tableau IV.4 : Rendement de création des centres F et F₂.

Énergie (MeV/uma)	E _{ion} /R (keV/nm)	χ_F ×10 ⁵ F/ion	χ_F ×10 ⁻⁵ F/eV	χ_{F_2} × 10 ⁴ F ₂ /ion	χ_{F_2} × 10 ⁻⁶ F ₂ /eV
4.1	21.01	9,63	3,69	6,84	2,62
2.6	18.70	3,00	1,15	2,20	0,84
1.2	14.16	1,68	0,64	0,83	0,32
0.7	11.07	0,38	0,15	0,48	0,18

IV.1.3.4. Agrégats centres F_n

Étant donné que les différentes bandes d'absorption dans la région entre 300 et 700 nm (4.13 eV-1.77 eV) se chevauchent fortement, il est difficile d'analyser séparément les contributions individuelles de chaque centre. Les forces d'oscillateur des différents centres F_n et F_n^{+/-} sont assez similaires, le nombre A_{F_n} (l'absorption intégrée) donne une approximation utile pour comparer l'évolution de tous les centres colorés complexes pour les différentes énergies d'irradiations.

La caractérisation quantitative des centres F_n (n=2, 3, 4) est évaluée par A_{F_n} (l'absorption intégrée des photons entre 300 et 700 nm). L'absorption intégrée du centre F et

l'ensemble des agrégats F_n ont été estimés à partir des intégrales des spectres d'absorption optique [17, 19] :

$$A_F = \int_{210}^{300} OD(\lambda)d\lambda \text{ et } A_{F_n} = \int_{300}^{700} OD(\lambda)d\lambda \quad (\text{IV .2})$$

Afin de comparer l'évolution des centres F et les agrégats des centres F_n en fonction de la fluence à différentes énergies, on détermine le nombre de centre F par trace qui peut être donné par : $n_F^s = n_F/\Phi$ où n_F est la concentration du centre F donnée en cm^{-2} . Le nombre des agrégats par ion est donné par la relation suivante : $a^s = \frac{A_{F_n}}{\Phi}$. Dans les hautes fluences le nombre estimé par l'absorption intégrée des défauts complexe, montre que la concentration F_n devient comparable ou même supérieure à celle des centres F.

Pour comparer quantitativement l'évolution des concentrations de défauts pour les différentes énergies, nous avons tracé n_F^s et a^s en fonction de la fluence (Figure. IV.8 (a) et figure. IV.8 (b)). Pour les différentes énergies, a^s augmente en premier lieu, puis atteint un maximum et diminue à des fluences élevées. Contrairement à n_F^s qui diminue de façon continue en fonction de la fluence.

À des énergies de 144 MeV et 255 MeV, le nombre des centres colorés produit par ion incident diminue avec l'augmentation de la fluence. Cependant, le nombre de centres d'agrégats F_n par ions augmente en première étape avec la fluence, atteint un maximum et diminue à des fluences plus élevées. Ces maximas apparaissent à la fluence 6×10^{11} ions/ cm^2 à une énergie de 144 MeV, et 2×10^{11} ions/ cm^2 à une énergie 255 MeV. Le nombre des centres colorés produites par ion de trace diminue à des hautes fluences et permet de donner une indication sur les processus de recombinaison de l'électron et le centre des trous qui deviennent dominants dans ce régime [7].

Pour comparer quantitativement la façon dont les concentrations de défauts des centres F évoluent pour les différents pouvoirs d'arrêt électronique, nous avons présenté sur la figure IV.9 les variations du centre F par ion par rapport à la fluence et en fonction des différentes énergies d'irradiation. En comparant ces résultats avec ceux obtenus précédemment pour le LiF [7] et dans MgF_2 [20], on observe des effets très similaires concernant l'évolution du n_F^s et a^s . Les centres F sont les types de défauts prédominants, mais pour des conditions d'irradiation semblables.

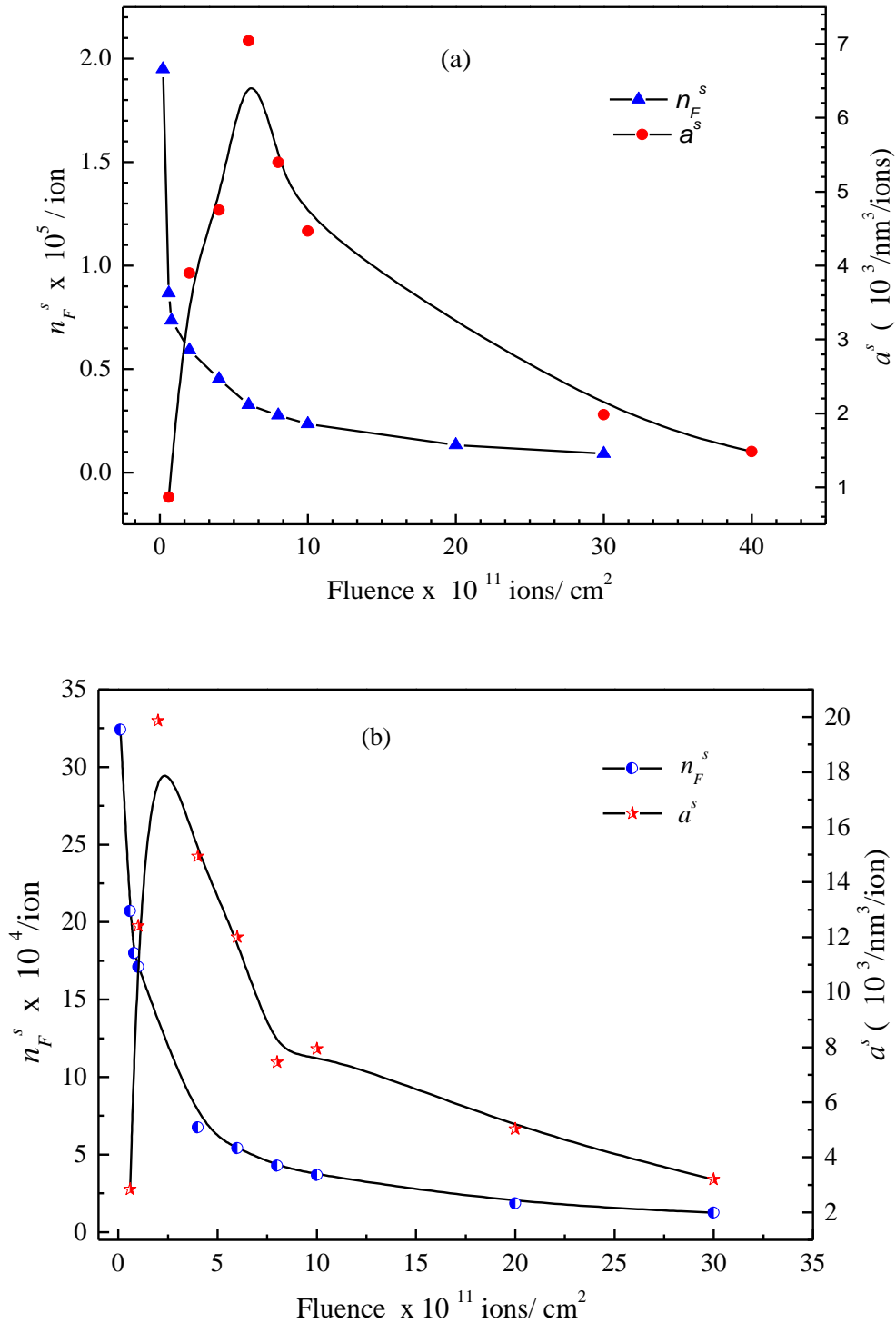


Figure IV.9 : Évolution du nombre du centre F et du nombre des agrégats F_n par ion de trace en fonction de la fluence obtenu dans le LiF irradié aux ions Pb d'énergie 144 MeV (a) et 255 MeV (b) [21].

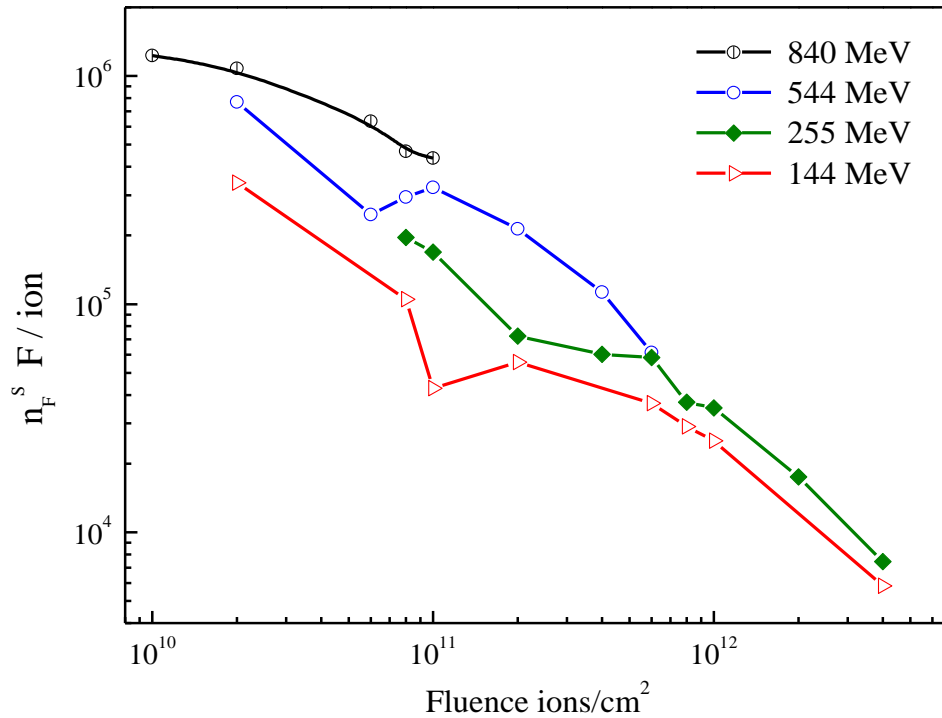


Figure IV.9 : Concentration des n_F^S par ion de traces en fonction de la fluence, pour le LiF irradié à différents pouvoirs d'arrêt électronique avec des ions Pb.

IV.1.4. Effet de la perte d'énergie moyenne

Afin de déterminer l'évolution des différents défauts créés dans le LiF par des ions à haute énergie, une étude, en fonction de l'énergie incidente est réalisée à la température ambiante et un flux du faisceau d'ions de l'ordre de 4×10^8 ions/ s. cm².

La figure IV.10 présente la variation des spectres d'absorption optique, obtenus avec des cristaux de LiF irradiés avec des ions Pb en fonction des énergies d'irradiation entre 144 MeV et 844 MeV pour une fluence de 8×10^{10} ions/cm². Les spectres d'absorption optique révèlent la présence de centres F, et des bandes d'absorptions situées entre 350 et 500 nm qui correspondent aux agrégats F_n ($n = 2, 3$). L'intensité de la bande F croît régulièrement avec l'augmentation de l'énergie. Par contre, aucun effet significatif du pouvoir d'arrêt électronique sur les centres F_n relatives aux centres F n'est observé. Mais avec des ions Pb de 255 MeV, nous observons l'apparition du centre F_2 . De plus, l'absence des centres F_n ($n = 3, 4$) pour cette

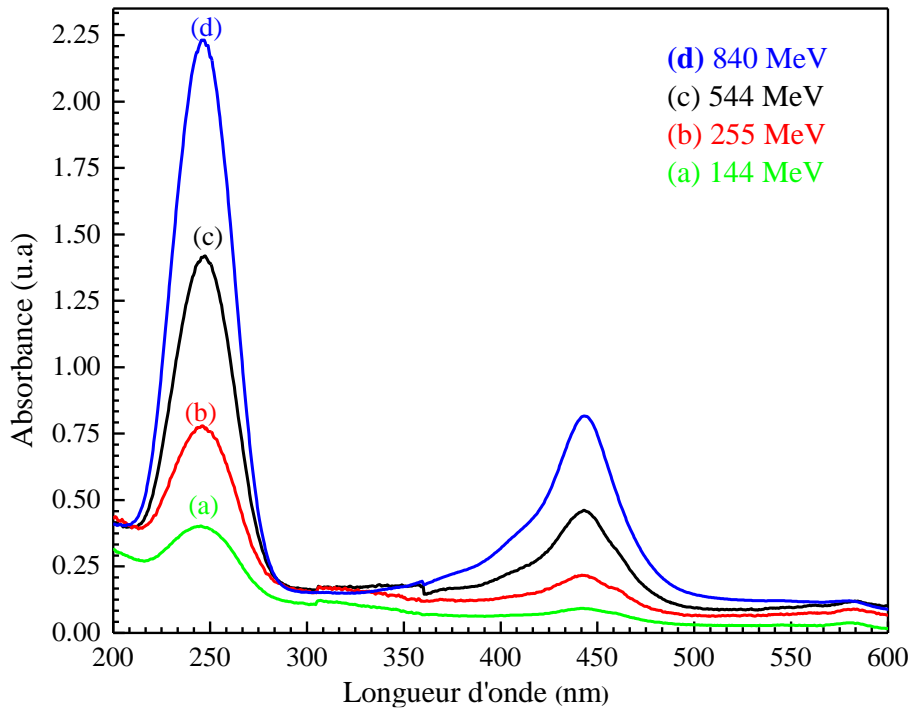


Figure IV.10 : Évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour différentes énergies dans le LiF irradié avec des ions Pb à une fluence 8×10^{10} ions/cm².

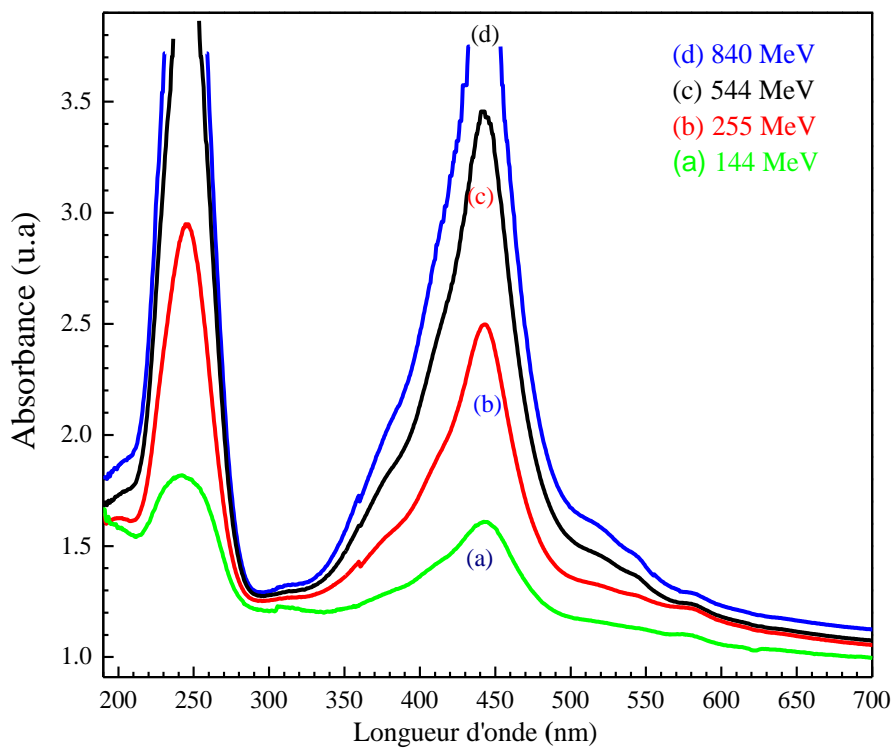


Figure IV.11 : Évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour différentes énergies dans le LiF irradié avec des ions Pb à une fluence 4×10^{12} ions.cm⁻².

énergie d'irradiation nécessite probablement une densité d'excitation électronique minimum dont le seuil se situe entre 25 - 75,5 keV/nm (Tableau III.1).

Pour la fluence 4×10^{12} ions/cm² (figure IV.11), les spectres optiques montrent la présence de centres d'agrégats F_n ($n=2, 3, 4$). La densité optique entre 300 nm et 550 nm est très rapidement supérieure à 2 pour les énergies supérieures à 255 MeV, bien que le centre F atteigne une saturation pour une énergie 544 MeV. L'efficacité de création de centres F_n croît avec l'augmentation de $\langle S_e \rangle$ des ions.

Sur les figures IV. 12 et IV13, est représenté l'évolution des centres F et les centres d'agrégats F_n par ion de trace en fonction de la perte d'énergie moyenne pour différentes fluences. Nous remarquons, que lorsque la fluence augmente, le nombre n_F^s et a^s diminué et la concentration du centre n_F^s et les agrégats a^s par trace sont proportionnels à la perte d'énergie moyenne.

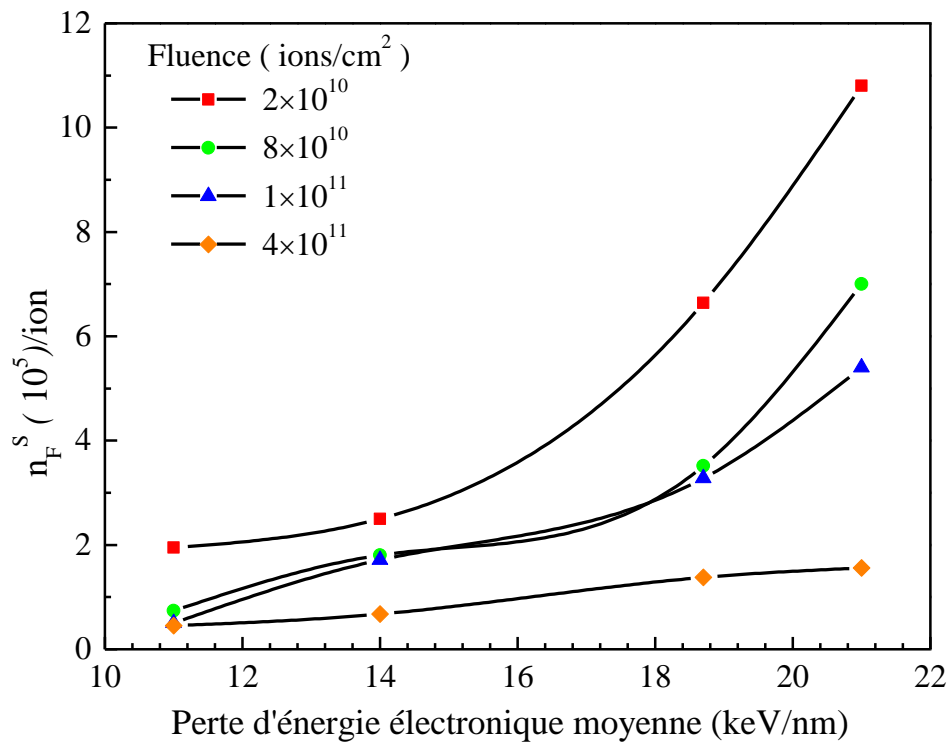


Figure IV.12 : Évolution du nombre des centres F et des centres par ion en fonction de la perte d'énergies moyennes pour les hautes fluences [22]

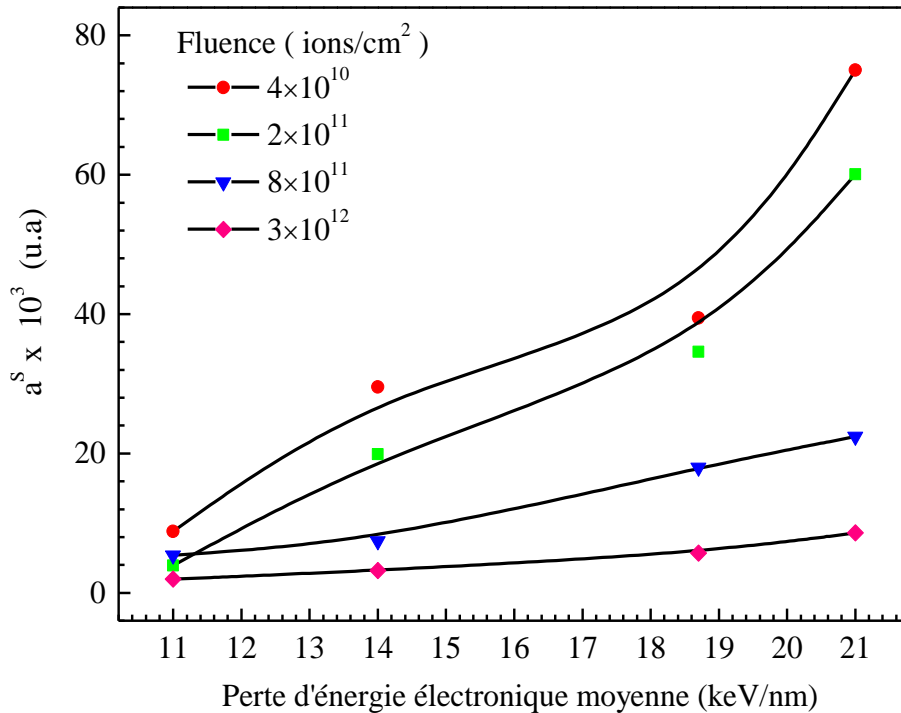


Figure IV.13 : Évolution du nombre des centres d'agrégats F_n par ion en fonction de la perte d'énergie moyenne pour les hautes fluences [22]

IV.2. Modèle d'accumulation des défauts

IV.2.1. Modélisation des processus qui se produisent dans les cristaux LiF

La figure IV.14 présente une intéressante dépendance des valeurs expérimentales de la concentration des centres F en fonction de l'énergie moyenne absorbée pour les cristaux de LiF irradié avec des ions ^{53}Pb à différentes énergies d'irradiation.

L'irradiation avec des ions Pb montre une augmentation de la concentration moyenne des centres F jusqu'à une saturation qui dépasse 10^{23} eV /cm³, et aux fluences plus élevées, une légère diminution des centres F.

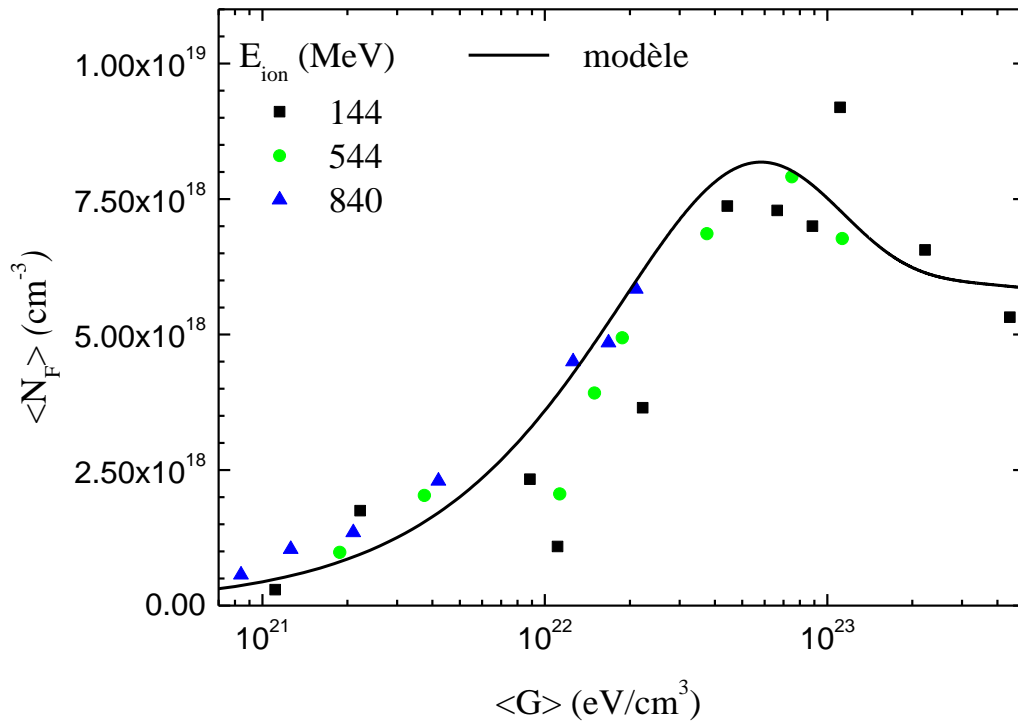


Figure IV.14 : Concentration des centres F en fonction de l'énergie moyenne absorbée pour diverses énergies d'ions [25].

IV.2.2. Les équations du modèle

Afin d'analyser les particularités de la production de défauts par des ions lourds rapides, nous avons appliqué un modèle pour la distribution radiale de l'énergie absorbée fournie par un seul ion. Certaines de ces distributions radiales ont été tracées au moyen d'une simulation Monte-Carlo [3, 26-28]. En supposant que cette distribution est radiale de forme gaussienne (figure IV.15) [29], l'énergie absorbée est donnée par la relation suivante :

$$E_{\text{abs}} = g(r) = \frac{\langle S_e \rangle}{\pi r_0^2} \exp\left(-\frac{r^2}{r_0^2}\right) \quad (\text{IV. 3})$$

Où r_0 est le rayon caractéristique de la distribution de l'énergie absorbée, qui peut être associée au rayon du halo de la trace de l'ion. La distribution d'énergie absorbée pour un seul projectile peut être modélisée par la relation :

$$f(g) = \frac{r_0^2}{R^2 g}, \quad g(R) \leq g \leq g(0) \quad (\text{IV.4})$$

Où R le rayon d'arrêt qui doit être choisi suffisamment grand pour maintenir la normalisation

$$2\pi \int_0^R g(r) r dr = \langle S_e \rangle \quad (\text{IV.5})$$

La densité d'énergie absorbée G , pour une fluence Φ donnée, permet de décrire la fonction de distribution par une convolution de série de Poisson pour un seul projectile équation (IV.4).

$$F(G) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{N^n \exp(-N)}{n!} f^{*n}(G) \quad (\text{IV.6})$$

Où $N = \langle n \rangle = \pi R^2 \Phi$ est le nombre moyen d'ions dans une surface πR^2 .

La concentration moyenne de F centres peut être exprimée sous la forme :

$$\langle N_F \rangle = \int N_F(G) F(G) dG \quad (\text{IV.7})$$

$N_F(G)$ est la réponse locale du matériau en fonction de G . Afin de décrire l'agrégation des centres F , on peut utiliser l'équation suivante :

$$N_F = N_1 \exp(-\Delta V N_1) \quad (\text{IV.8})$$

Où ΔV est le volume d'agrégation. N_1 la concentration locale des centres F , générée par irradiation avec la densité d'énergie absorbée G ayant survécu à la phase de recombinaison, peut être obtenue comme suit :

$$\frac{dN_1}{dG} = K(1 - sN_1), \quad N_1(0) = 0 \quad (\text{IV.9})$$

Ici, la concentration des centres locaux de recombinaison (c'est-à-dire des centres H et de leurs agrégats) est supposée proportionnelle à la concentration locale des centres F accumulés (y compris ceux de F_n et nF). Ainsi

$$N_1 = \frac{1 - \exp(-KsG)}{s} \quad (\text{IV.10})$$

Où K est l'efficacité de production de défauts (avant le processus de recombinaison et d'agrégation), et s le coefficient de recombinaison.

La substitution de l'équation (IV.8) dans l'équation (IV.7) donne la fonction de réponse du matériau qui peut être utilisée dans l'équation (IV.10) pour les calculs de la concentration moyenne $\langle N_F \rangle$, qui a été étudiée expérimentalement. Notez que l'équation (IV.10) ne prend pas en compte les transformations graduelles des centres interstitiels, et la formation des amas de fluor et de la dislocation sous irradiation intensive par exemple. Ainsi, la saturation ne

signifie pas la cessation de tous les processus de radiolyse. Cependant, pour l'étude des centres F, il peut s'agir d'une simplification raisonnable.

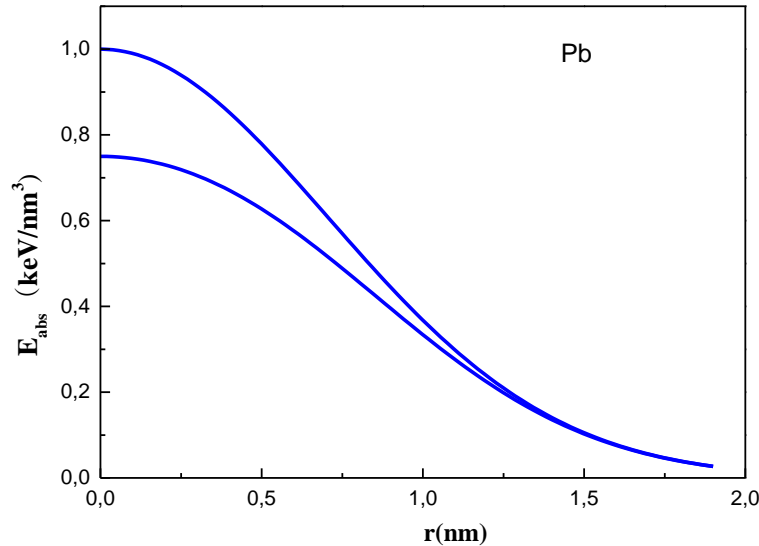


Figure IV.15 : Distribution radiale de l'énergie absorbée déposée par un seul ion Pb

Bien que les irradiations avec des ions de plomb montrent juste une faible diminution de la concentration du centre F pour les valeurs de l'énergie absorbée dépassant 10^{23} eV / cm³ (figure IV.14), les irradiations avec des ions légers montrent un maximum important de la concentration moyenne de centre F en fonction de l'énergie absorbée [17, 19, 23, 24]. Par conséquent, le volume d'agrégation ΔV devrait être supérieur à $1/s$. L'augmentation du pic d'absorption témoigne également de cette relation. Sinon, l'accumulation des centres F serait déterminée par recombinaison selon l'équation, (IV.10) et ne présentent pas le maximum même pour les projectiles légers. Ainsi, nous avons choisi $\Delta V = 12 \text{ nm}^3$ et $= 3 \text{ nm}^3$.

Il est intéressant que toutes les énergies ioniques donnent des dépendances très proches de l'accumulation du centre F, en dépit d'un facteur deux différences en $\langle S_e \rangle$ (tableau III.1). Afin de reproduire un tel résultat avec notre modèle, nous devons assumer le même facteur r_0^2 . Ainsi, prenant $r_0 = 5 \text{ nm}$ pour les ions 144 MeV et 7 nm pour des énergies supérieures, nous pouvons adapter l'ensemble des données (figure IV.14). Bien que ce résultat soit prédéterminé par des valeurs de l'énergie absorbée proches de $g(0)$ dans l'équation. (IV. 3), Ce n'est pas si trivial. En effet, le rayon de la piste est déterminé par deux processus consécutifs : expansion des électrons, expulsée par le projectile et la diffusion d'une faible énergie d'électrons, de trous

et d'excitons [29]. Lequel des processus est dominant et constitue la dépendance du rayon de la piste sur la perte d'énergie des projectiles devrait faire l'objet d'études expérimentales et de modélisation.

IV.3. La photoluminescence

Nous allons suivre l'évolution de la photoluminescence (PL), des échantillons, en fonction de la longueur d'onde dans une gamme spectrale de 500-900 nm pour une série d'expériences à différentes fluences et énergies d'irradiation. La figure IV.16 montre le spectre de photoluminescence du LiF irradié avec des ions Pb d'énergie 144 MeV et une fluence 10^{12} ions/cm².

Dans ce cas, l'analyse spectrale de PL par une déconvolution du spectre et par la somme de deux pics gaussiens révèle deux larges bandes centrées autour 2,15 eV (570 nm) et 1,90 eV (640 nm) nm, attribuées aux centres colorés F_3^+ et F_2 , respectivement [30,31].

Autres informations importantes liées à de tels processus pourrait être extraites aussi de la photoluminescence des centres d'agrégats F_n , comme les centres F_3^+ et F_2 ayant des positions spectrales bien résolues et séparées contrairement à leurs bandes d'absorption où elles présentent des chevauchements. La bande d'absorption à 445 nm correspond à la superposition des bandes d'absorption des centres colorés F_2 et F_3^+ [2, 11, 32].

IV.3.1. Effet de la fluence

Les figures IV.17 et figure IV.18 présentent l'évolution des spectres d'excitation des bandes d'émission 570 nm et 640 nm, obtenus avec des cristaux de LiF irradié avec des ions de Pb pour des énergies 840 MeV et 144 MeV, en fonction de la fluence d'irradiation. Les spectres observés à différentes fluences ont été ajustés en utilisant deux pics gaussiens avec le logiciel Origin 8. Aucune variation significative n'est observée pour la position du pic des bandes. Les spectres de la photoluminescence du LiF irradié sont dominés par les deux bandes d'émission des centres F_3^+ et F_2 . L'intensité de ces émissions dépend nettement des deux paramètres d'irradiation la fluence et l'énergie d'incidence des ions appliquées.

Nous remarquons que, dans le cas de l'énergie d'irradiation égale à 840 MeV, les intensités PL des spectres augmentent pour les faibles fluences et diminuent pour des fluences supérieures à de 8×10^{10} ions/cm².

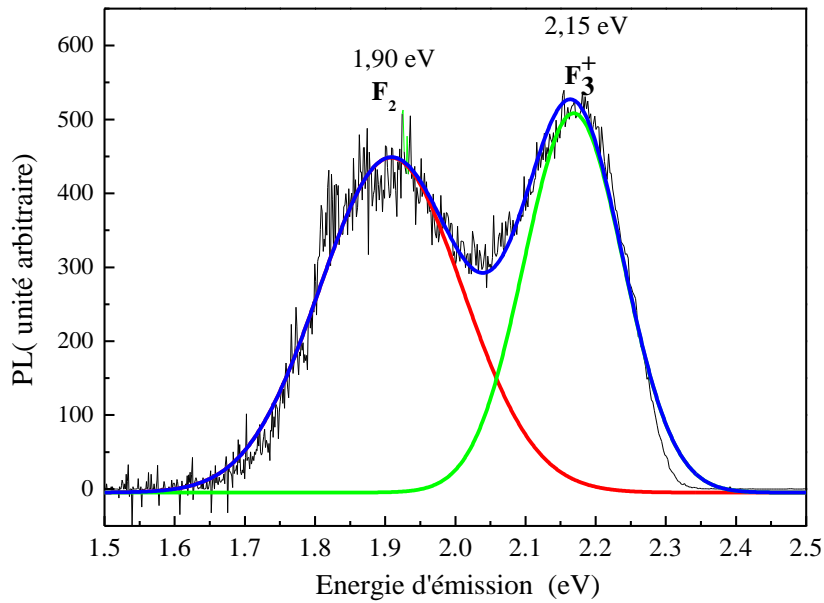


Figure IV.16 : Spectre de Photoluminescence obtenu dans le LiF irradié avec des ions Pb de 144 MeV et une fluence 10^{12} ions/cm². Ligne (bleu) : le fit du spectre PL. Ligne (verte) et ligne (rouge) : le fit des bandes F_3^+ et F_2 par deux gaussiennes respectivement.

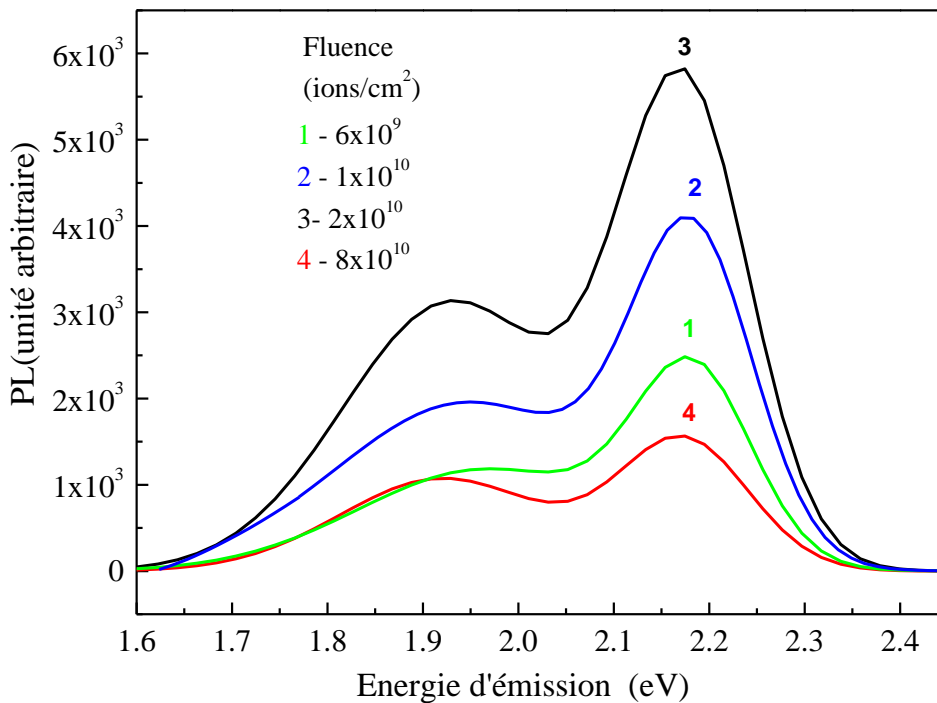


Figure IV.17 : Évolution des spectres de photoluminescence de LiF irradié avec des ions Pb ($E = 4.1$ MeV/uma ; $(dE/dx)_e = 27$ keV/nm), en fonction de la fluence d'irradiation.

Les spectres d'émissions des centres colorés F_3^+ et F_2 , obtenus dans le LiF irradié avec une énergie 144 MeV sont intenses pour les fluences supérieures à 8×10^{10} ions/cm² (figure IV.18(b)) et très faibles à basse fluences (figure IV.18(a)).

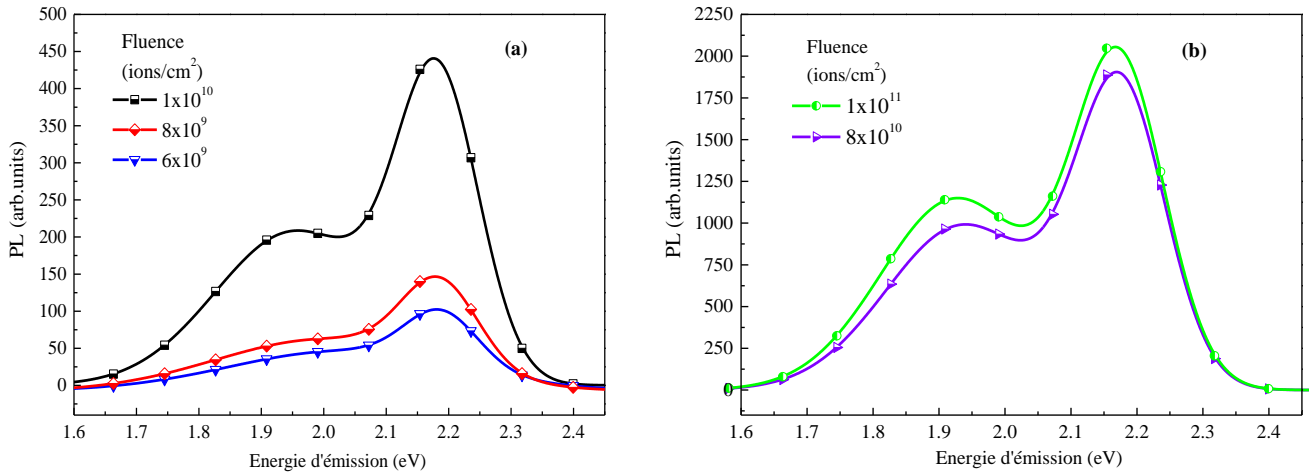


Figure IV.18 : Évolution des spectres de photoluminescence et d'émission des centres F_2 et F_3^+ du LiF irradié avec des ions Pb de 144 MeV ($E = 0.7$ MeV/uma ; $(dE/dx)_e = 20$ keV/nm) en fonction de la fluence d'irradiation.

IV.3.2. Effet de l'énergie absorbée

La figure IV.19 illustre l'influence de l'énergie moyenne absorbée sur la photoluminescence du cristal LiF irradié avec des ions Pb d'énergies 840 MeV (fig. IV.19 (a)) et 144 MeV (fig. IV.19 (b)). Les intensités des deux bandes augmentent jusqu'à une énergie moyenne absorbée, puis décroissent exponentielle.

L'intensité PL est sensible aux dommages créés par les ions lourds rapides. Dans un premier temps, on a une forte intensité PL qui indique des transitions radiatives dominantes. La concentration des centres colorés augmente avec l'augmentation de l'énergie moyenne absorbée, et provoque en conséquence une augmentation du taux de transitions radiatives, entraînant un accroissement de l'intensité de luminescence. À hautes fluences le LiF devient riche en défauts qui n'affectent pas les transitions radiatives. Ainsi, en raison du nombre élevé des défauts, le taux de transitions radiatives diminue, entraînant une diminution de l'intensité

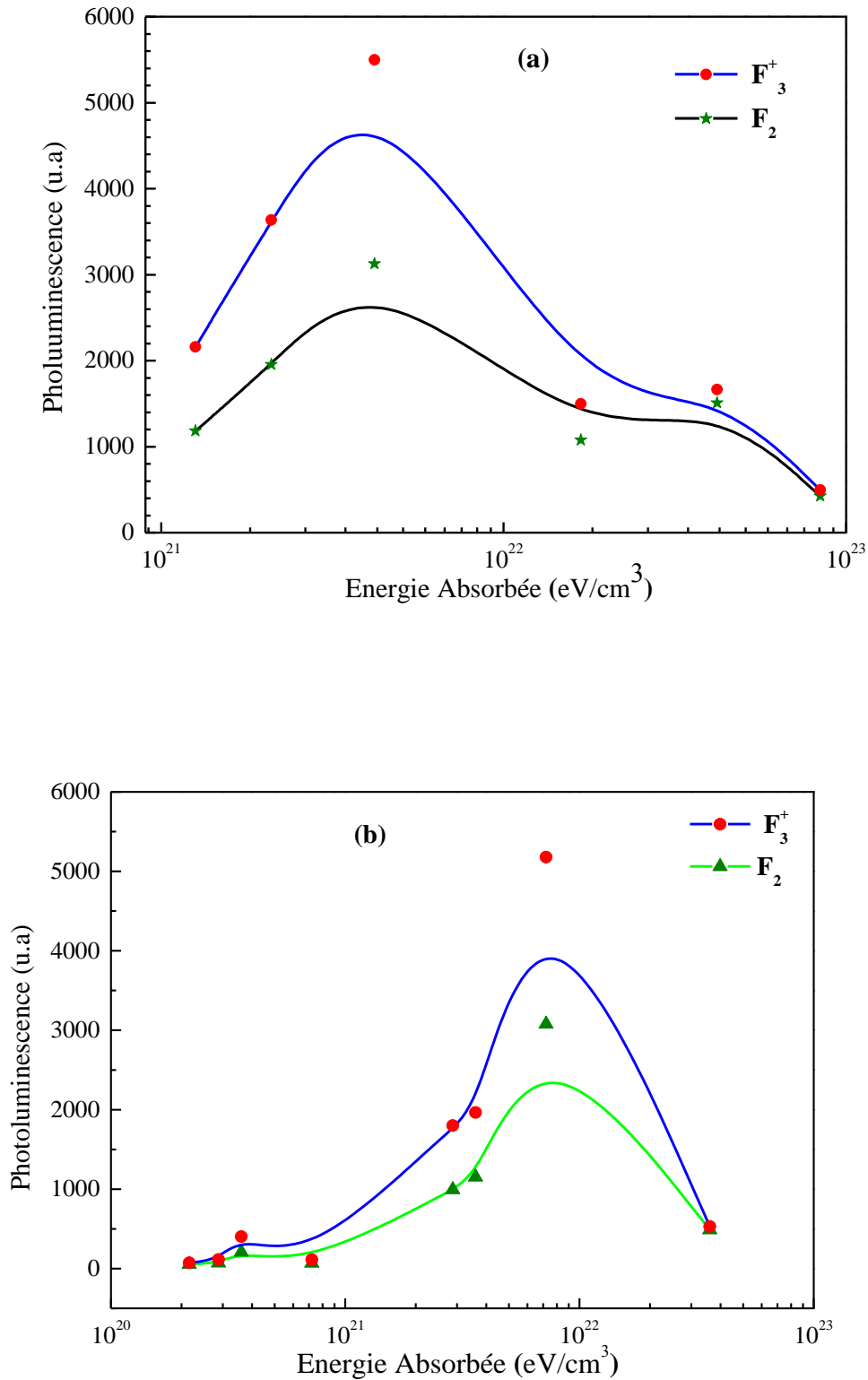


Figure IV.19 : Intensité PL des bandes d'émissions des centres colorés F₂ et F₃⁺ en fonction de l'énergie moyenne absorbée, dans le LiF irradié avec des ions Pb d'énergie 840 MeV (a), et 144 MeV (b).

de PL [33]. Le même comportement a été observé dans le cas du cristal de LiF par Skuratov et al [13] : l'intensité de F_3^+ et les centres de coloré F_2 induites par des ions lourds rapides augmente jusqu'à une valeur maximale puis diminue exponentielle.

IV.3.3. Effet de l'énergie d'irradiation

Les spectres de la photoluminescence des échantillons de LiF irradié avec des ions Pb en fonction des énergies d'irradiation entre 144 MeV et 844 MeV pour une fluence de 2×10^{10} ions/cm² sont illustrés sur les figures IV.20 (a) et IV.20 (b). Les spectres de la PL présentent deux bandes d'émission. La première est intense et centrée à 2.15 eV (la bande F_3^+). La deuxième de faible intensité est centrée à 1,90 eV (F_2). L'intensité des bandes F_3^+ et F_2 augmente avec l'augmentation l'énergie d'irradiation.

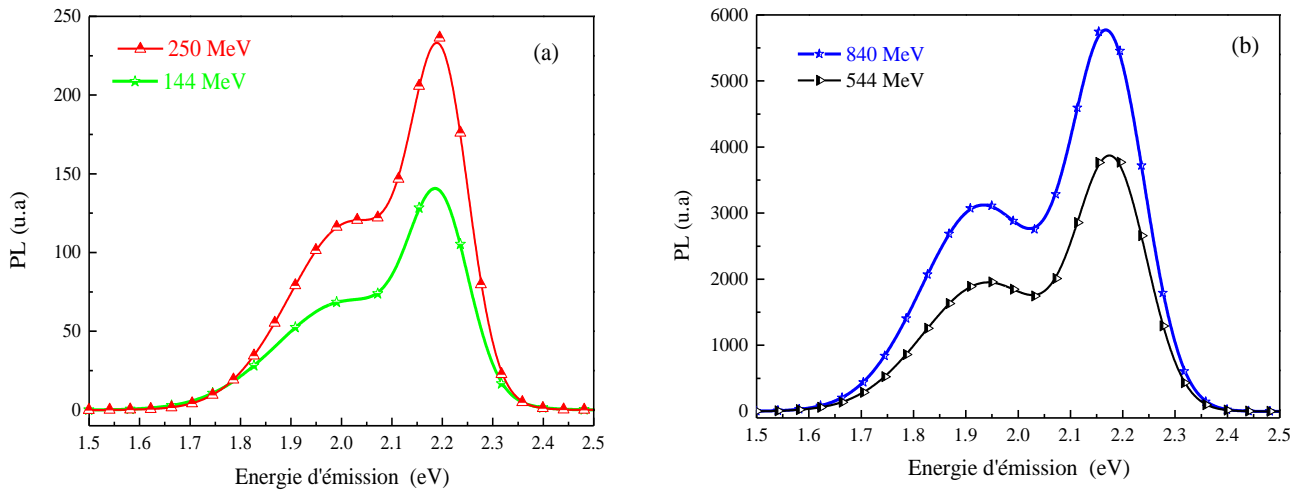


Figure IV.20 : Évolution des spectres de photoluminescence du LiF irradié avec des ions Pb en fonction de l'énergie d'irradiation pour une même fluence de 2×10^{10} ions/ cm².

La dépendance de l'intensité de la photoluminescence des défauts associés est une relation approximativement linéaire entre les intensités et la perte d'énergie moyenne (figure IV.21).

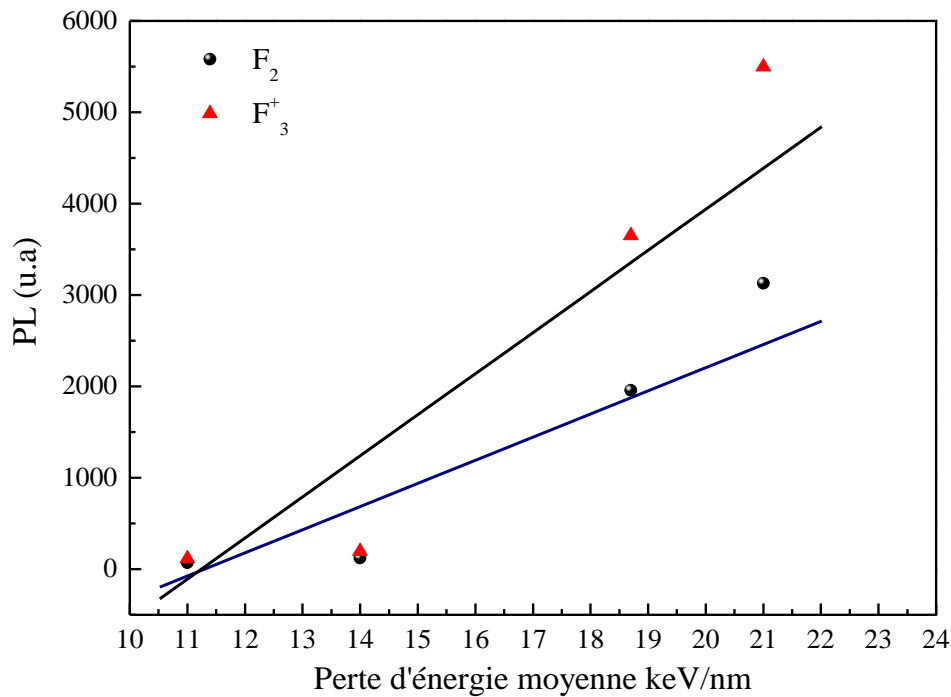


Figure IV.21 : Intensité de photoluminescence F_2 et F_3^+ des centres en fonction de la perte d'énergie moyenne.

IV.4. La Microscopie à force atomique

Dans cette partie du chapitre, des modifications de la structure des cristaux de LiF irradié à haute énergie avec des projectiles de plomb à différentes énergies, et fluences pour lesquelles les dommages créés varient dans une large gamme, ont été étudiés. La technique de Spectroscopie à Force Atomique (AFM), a été utilisée pour la caractérisation de la surface des cristaux irradiés.

IV.4.1. Échantillons vierges

La figure IV.22 (a) présente une image d'un échantillon du fluorure de lithium vierge (non irradié) obtenu lors d'une mesure AFM à amplitude de vibration du cantilever constante. L'image obtenue renseigne ainsi sur la topographie de la surface. La qualité de l'image obtenue est fortement liée à la propreté de la surface, à la forme de la pointe ainsi qu'aux paramètres de fonctionnement du microscope. Le nettoyage de cette surface par les ultrasons permet l'élimination des impuretés qui sont probablement des poussières déposées sur la surface de

l'échantillon. Parfois la surface de l'échantillon est tellement mauvaise que le lavage aux ultrasons ne change absolument rien à la qualité de l'image obtenue.

La comparaison d'un échantillon irradié (figure IV.22 (b)), de LiF avec un échantillon vierge permet d'observer que chaque tache blanche de l'échantillon irradié correspond à l'impact d'ion de projectile.

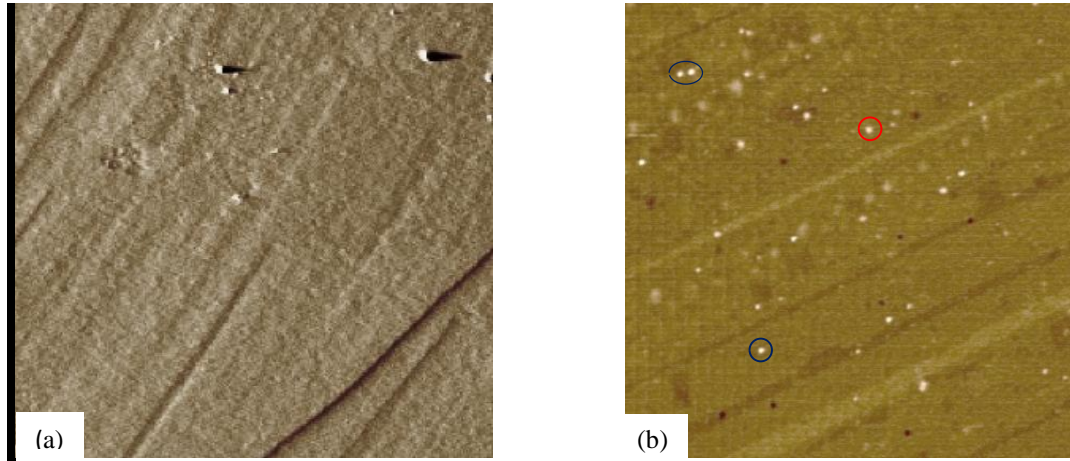


Figure IV.22 : Image d'un échantillon non irradié (fig.IV.22 (a)) et irradié avec des ions plomb d'énergie 4.2 MeV/uma et une fluence de 9×10^9 ions/cm² (fig.IV.22 (b)).

L'image bidimensionnelle, présentée sur la figure IV.22 (b), est présentée en trois dimensions sur la figure IV.23.

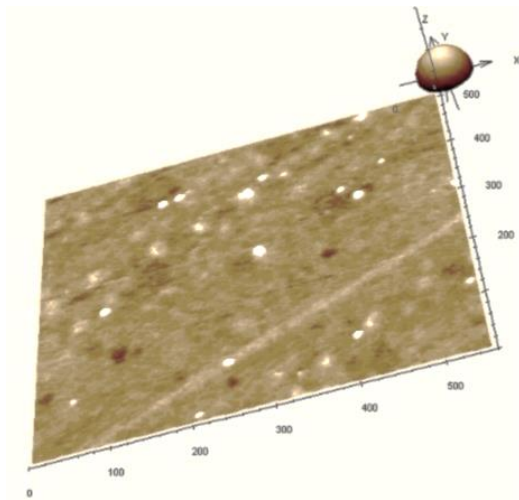


Figure IV.23 : Image tridimensionnelle d'une surface de LiF irradié avec des ions Pb de 840 MeV et une fluence de 4×10^9 ions/cm²

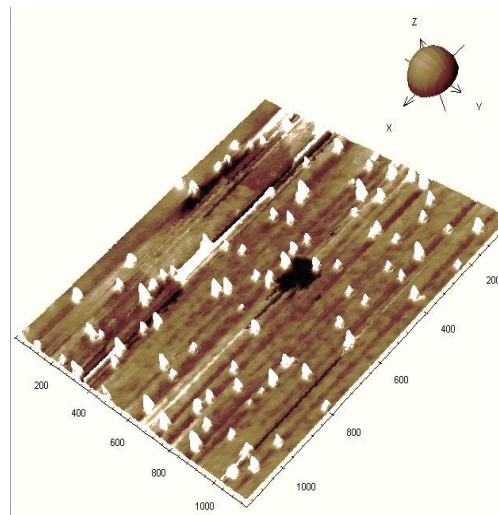


Figure IV.24 : Image tridimensionnelle d'une surface de CaF₂ irradié avec des clusters de carbone.

L'image tridimensionnelle est très facile à analyser pour une étude qualitative, alors que l'image bidimensionnelle est beaucoup plus utile du point de vue quantitatif. Nous avons comparé une image tridimensionnelle d'un échantillon de LiF irradié avec des ions Pb à celle d'un échantillon CaF₂ irradié avec des clusters de carbone (figure. IV.24).

Après irradiation en incidence normale, des bosses apparaissent à la surface des échantillons (comme observé dans l'image ci-dessus (figure IV.23)). Pour analyser les images, nous comptons le nombre d'impacts par unité d'aire et ajustant les formes de ces bosses par des gaussiennes (figure IV.25). Les paramètres choisis pour analyser les changements induits par l'irradiation sont la hauteur (h) et la largeur (d) à mi-hauteur de la gaussienne appelée diamètre.

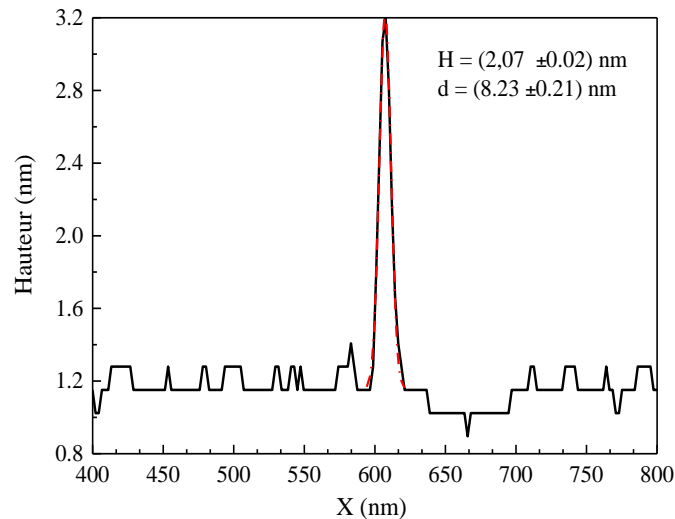


Figure IV.25 : Ajustement d'un impact par une gaussienne

IV.4.2. Échantillons irradiés

IV.4.2.1. Irradiation avec des ions Pb de 840 MeV

Les figures montrent des images topographiques d'une surface de LiF irradiée avec des ions Pb de 4.1 MeV/uma avec une fluence de 4×10^9 ions/cm². Les images IV.26 montrent les modifications en surface du LiF irradié pour une perte d'énergie électronique de 27 keV/nm. La distribution des hauteurs et les diamètres mesurés par AFM sont représentés sur les figures IV.27 et IV.28 respectivement.

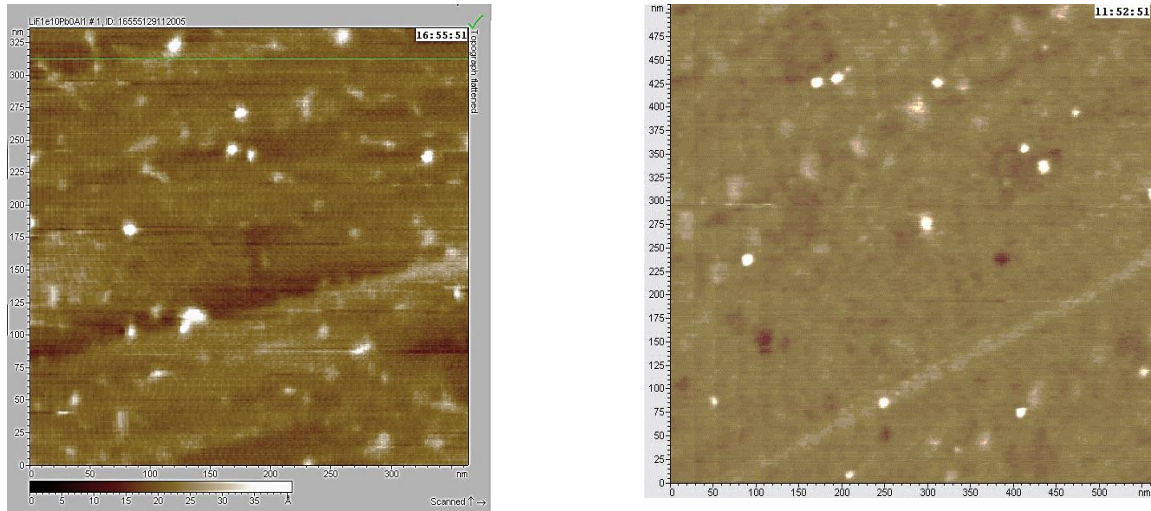


Figure IV.26 : Image AFM du LiF irradié avec des Pb ($E = 4.1 \text{ MeV/uma}$; $(dE/dx)_e = 27 \text{ keV/nm}$) [34].

L'analyse de l'image permet de déterminer une efficacité d'endommagement égale à $E_{ff} = 0.88 \pm 0.2$. Les valeurs moyennes des hauteurs et des diamètres sont : $h = (1.4 \pm 0.2) \text{ nm}$ et $d = (10 \pm 1) \text{ nm}$.

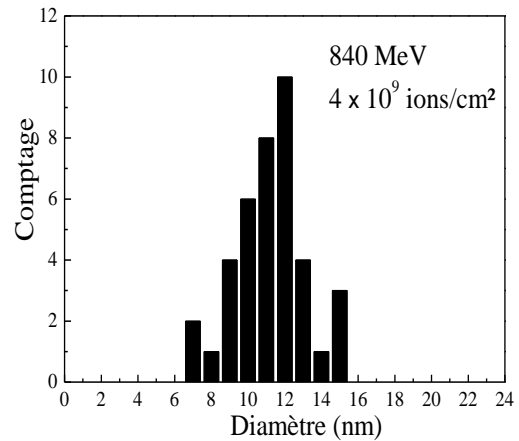
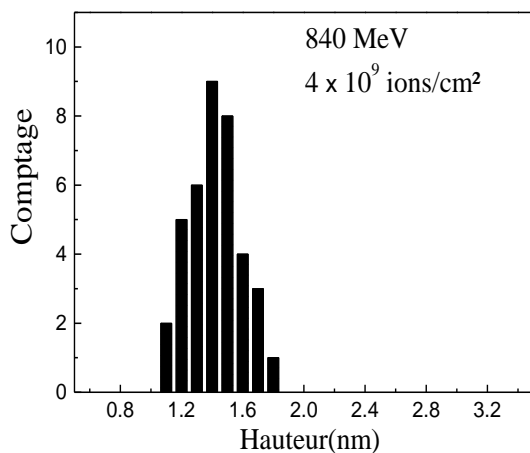


Figure IV.27 : Distribution des hauteurs.

Figure IV.28 : Distribution des diamètres [34].

IV.4.2.2. Irradiation avec des ions Pb de 544 MeV

Les images topographiques d'une surface de LiF irradiée avec des ions Pb de 544 MeV avec une fluence de $4 \times 10^{10} \text{ ions/cm}^2$. Les images IV.29 montrent des traces de l'impact des ions en surface du LiF après irradiation. La distribution des hauteurs et des diamètres pour les images AFM sont représentés sur les figures fig. IV.30 et fig. IV.31.

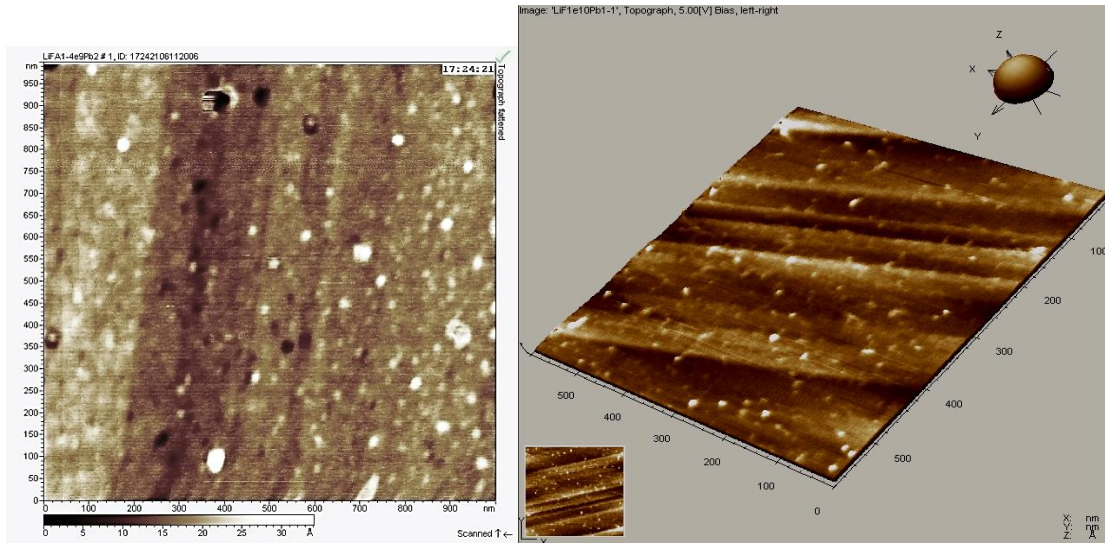


Figure IV.29 : Image AFM du LiF irradié avec des Pb ($E = 2.6 \text{ MeV/uma}$; $(dE/dx)_e = 27.5 \text{ keV/nm}$).

À partir de la distribution des hauteurs, on déduit la hauteur $h = (1.9 \pm 0.4) \text{ nm}$ et le diamètre, $d = (13.5 \pm 1.5) \text{ nm}$.

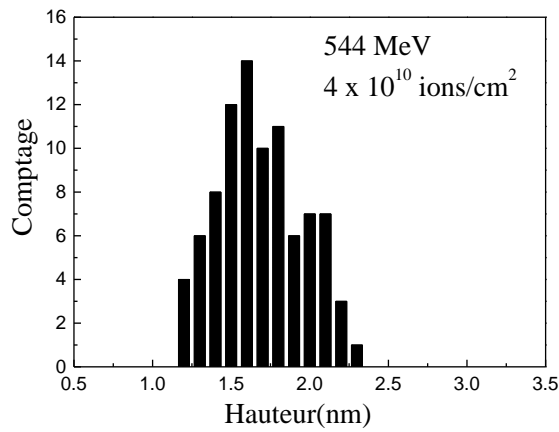


Figure IV.30 : Distribution des hauteurs

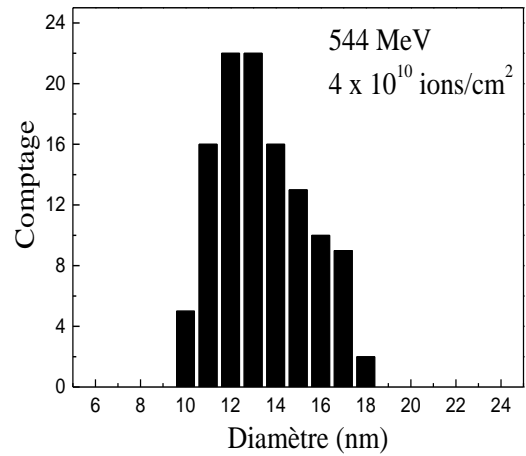


Figure IV.31 : Distribution des diamètres

Tableau IV.5 : Hauteur et diamètre des hallos pour le cristal LiF, irradié par des ions Pb avec d'énergie 544 MeV et 840 MeV, mesurés à partir de AFM [34].

Énergie (MeV)	S_e (keV/nm)	fluence (Ions \times cm ⁻²)	Hauteur (nm)	Diamètre (nm)
840	27	4×10^9	1.4 ± 0.2	10 ± 1
544	27.5	4×10^{10}	1.9 ± 0.4	13.5 ± 1.5

V.5. Effet du recuit thermique

Afin d'étudier la stabilité thermique des défauts dans les traces d'ions, les échantillons LiF ont été recuits pendant 15 minutes à différentes températures de l'ambiante à 773 K. Le comportement des défauts a été étudié par la spectroscopie d'absorption UV/Visible.

Le recuit des centres colorés a été réalisé pour le même échantillon de LiF irradié avec des ions 6 GeV et à deux fluences (7×10^{10} et 1×10^{11} ions/cm²). Pour les cristaux de LiF irradiés avec une fluence $\Phi = 7 \times 10^{10}$ ions/cm² (figure IV.32), la saturation du centre F disparaît complètement à $T \approx 473$ K. Les bandes du centre F₂ diminuent également de manière significative au cours du recuit. Pour la fluence 10^{11} ions/cm² (figure IV.33), les spectres optiques montrent que la densité optique du centre F et les centres d'agrégats F_n ($n = 2, 3$) décroît avec l'augmentation de la température du recuit. Lors de la procédure de recuit, les défauts complexes F_n ont disparu à des températures inférieures à celles centres F. À environ 573 K, nous avons observé une transition d'un spectre complexe en un spectre avec un seul pic large à 275 nm (figure IV.32 et figure IV.33), sans changement de la position du maximum.

Après un traitement thermique de 15 minutes, le spectre d'absorption optique montre une décroissance des bandes d'absorption liées aux centres F, l'évolution de la concentration du centre F avec la température est représentée sur la figure IV.34

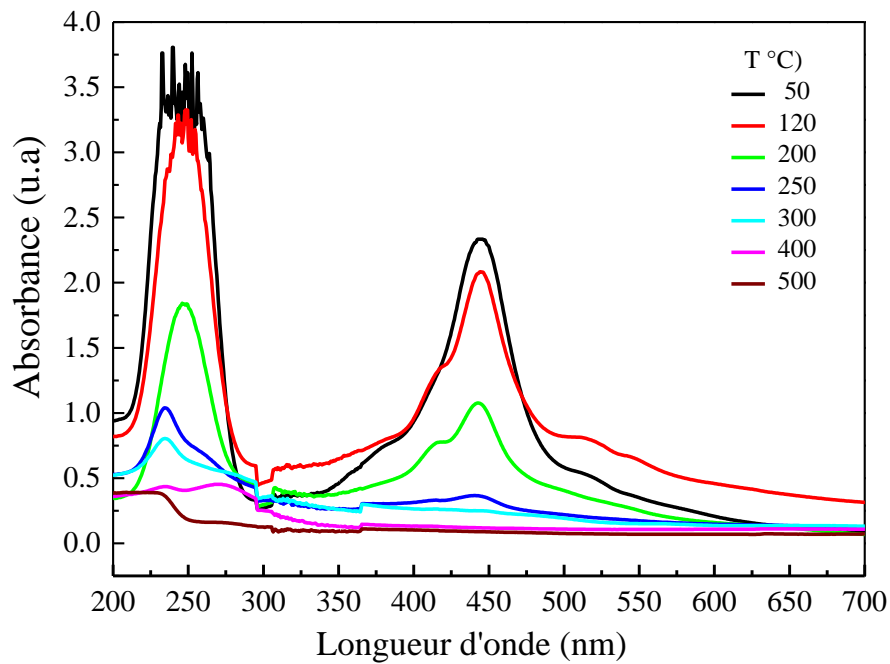


Figure IV.32 : Spectres d'absorption des cristaux de LiF irradié avec des ions de Pb 6 GeV à une fluence 7×10^{10} ions/cm² à la température ambiante et après recuit thermique à différentes températures.

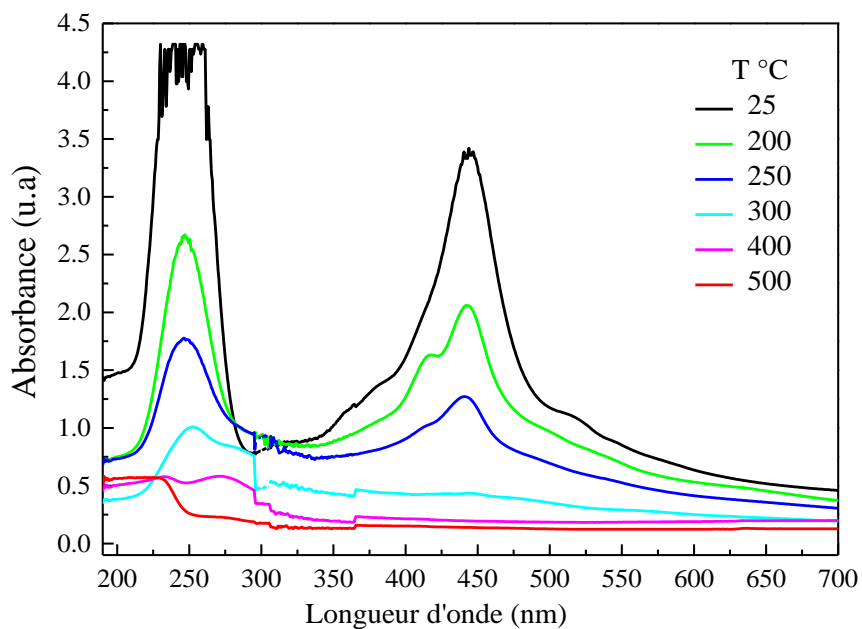


Figure IV.33 : Les spectres d'absorption des cristaux de LiF irradié avec des ions de Pb 6 GeV à une fluence 1×10^{11} ions/cm² à la température ambiante et après recuit thermique à différentes températures

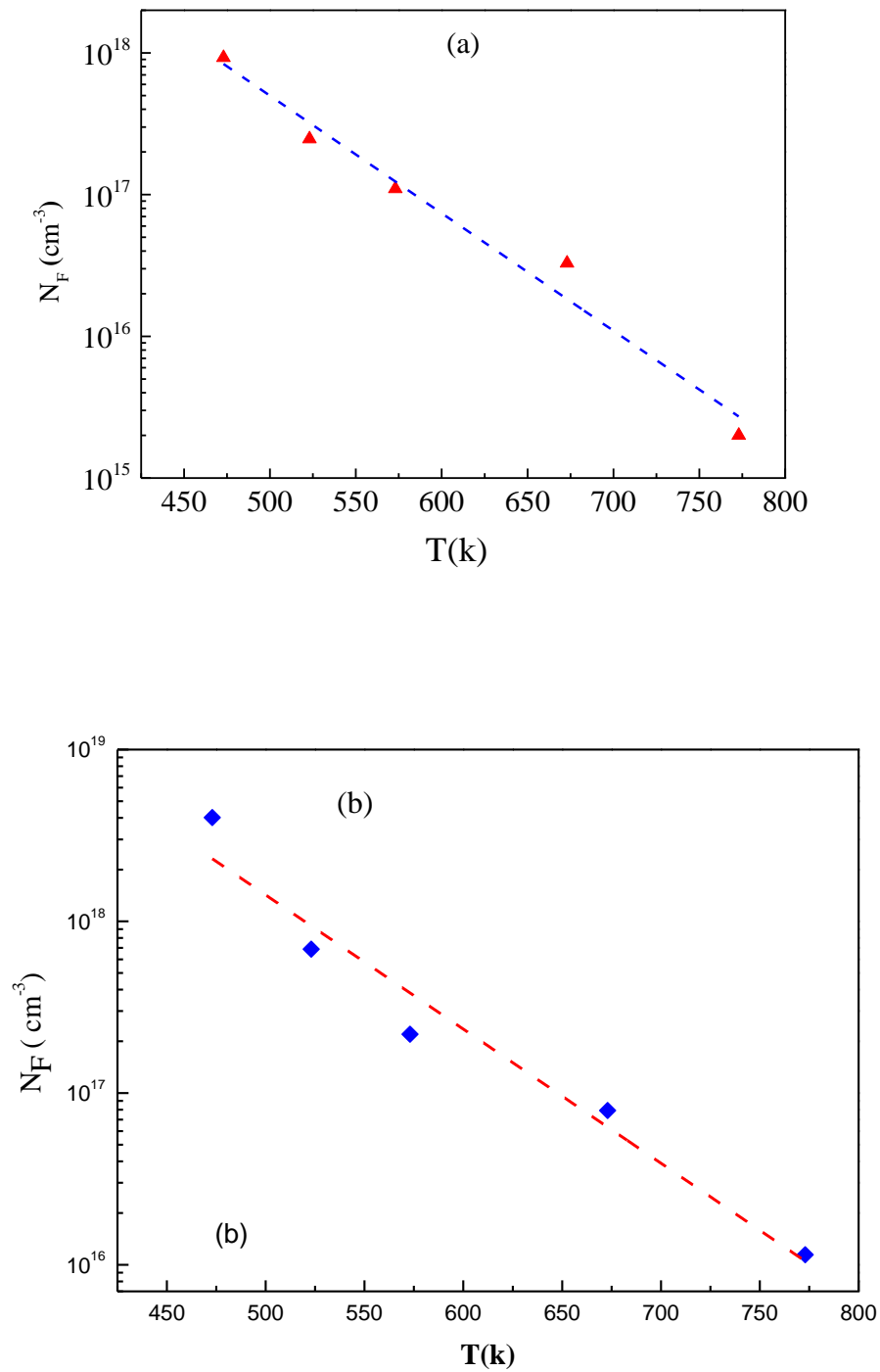


Figure IV.34 : Variation de la concentration en fonction de la température du recuit du centre F dans le LiF irradié avec des ions Pb de 6 GeV pour deux fluences 7×10^{10} ions/cm² (a) et 10^{11} ions/cm² (b).

IV.5.1. L'Énergie d'activation

Nous avons étudié le mécanisme isotherme de l'évolution des centres F avec l'augmentation de la température. Une équation simple existe entre, la concentration des défauts (avant-après recuit) et la température de recuit thermique d'une part et de l'énergie d'activation, d'autre part. Cette relation est [35] :

$$\frac{dn}{dt} = -An^2 \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad (\text{IV.11})$$

$$\ln\left[\frac{n_{00}}{n} - \frac{n_{00}}{n_0}\right] = \ln(n_{00}AKt_a) - \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad (\text{IV.12})$$

Où n_{00} et n_0 sont respectivement la concentration des centres colorés après irradiation, et la concentration de centres colorés au début de chaque température de recuit T ;

E_a est l'énergie d'activation du processus de recuit

k la constante de Boltzmann

A la fréquence de saut et $t_a = 15$ mn, le temps de recuit.

n la concentration après chaque recuit.

Le tracé de la courbe $\ln\left(\frac{n_{00}}{n} - \frac{n_{00}}{n_0}\right)$ en fonction de $(1/T)$, et l'ajustement du tracé des données expérimentales par un fit linéaire permet de calculer à partir de la pente l'énergie d'activation du centre F (voir la figure IV.35). Les valeurs n_{00} et n_0 sont les concentrations du centre F déterminées à partir de la densité optique à 245 nm. Les valeurs obtenues de l'énergie d'activation d'un échantillon LiF irradié à une énergie 6 GeV à deux fluences différentes sont déterminés à partir des courbes (figure IV.35), et sont de l'ordre de 0.22 - 0.26 eV. Les mêmes valeurs ont été obtenues par Klemp et al. [36] dans le cristal de LiF à l'aide de la technique RMN.

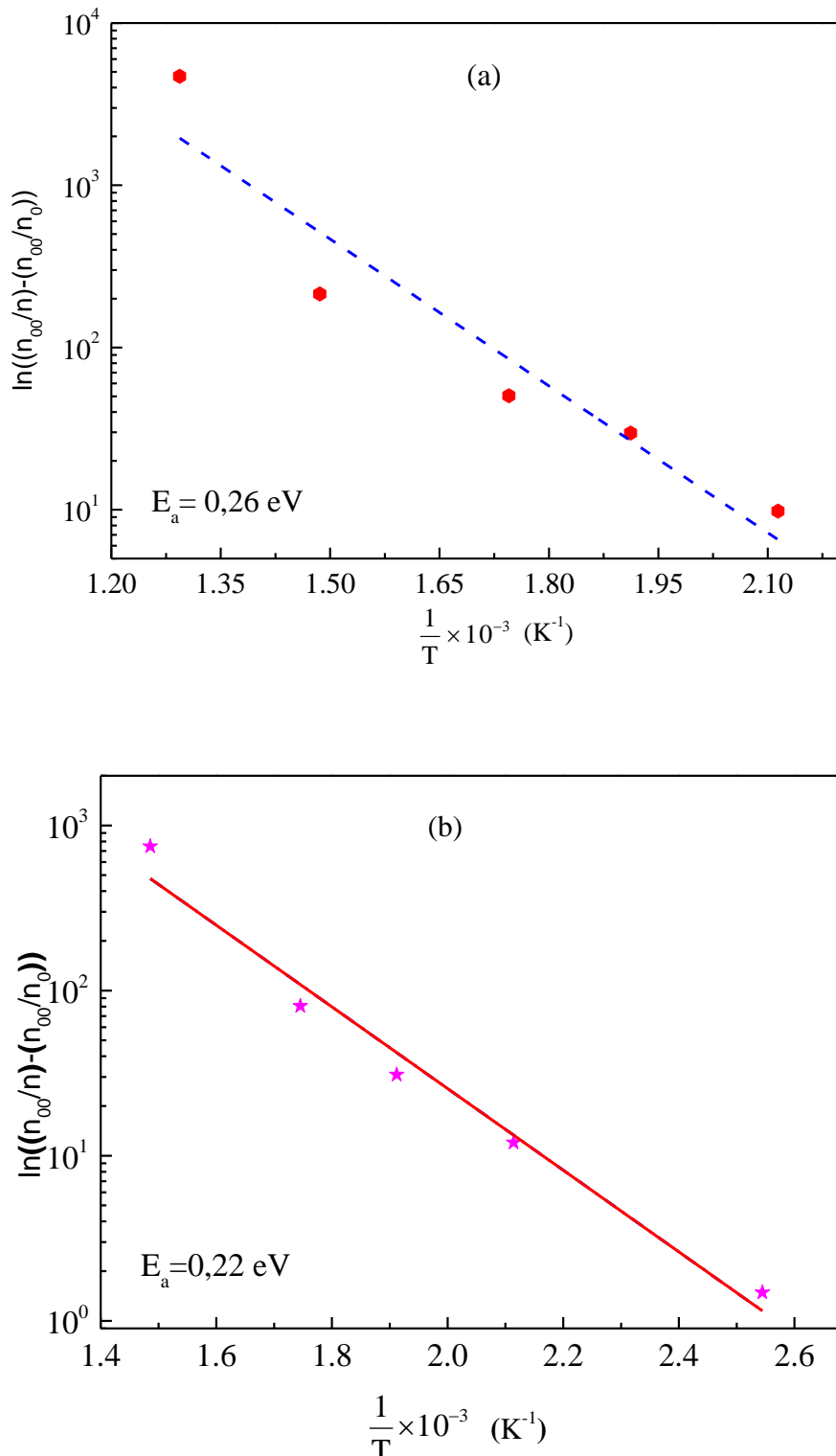


Figure IV.35 : Concentration du centres F avant et après le recuit eu fonction de l'inverse de la température ($E = 6\text{GeV}$) pour deux fluence $7 \times 10^{10} \text{ ions/cm}^2$ (a) et $10^{11} \text{ ions/cm}^2$ (b).

Bibliographie Chapitre IV

- J.F. Ziegler, J.P. Biersak, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solid*, Pergamon Press, New York, 1985. SRIM code 2013 <<http://www.srim.org/>>.
- [1] C. Trautmann, M. Toulemonde, K. Schwartz, J. M. Costantini, A. Müller, *Nucl. Instr. Meth B* 164 (2000) 365.
- [2] K. Schwartz, C. Trautmann, T. Steckenreiter, O. Geiss, M. Krämer *Phys. Rev B* 58 (17), (1998) 11232.
- [3] K. Schwartz, G. Wirth, C. Trautmann, and T. Steckenreiter, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 10711.
- [4] C. Trautmann, K. Schwartz, T. Steckenreiter *Nucl. Instr. Meth. B* 156 (1999) 162.
- [5] C. Trautmann, M. Toulemonde, J. M. Costantini, J. J. Grob, and K. Schwartz *Phys. Rev B* 62 (2001) 1.
- [6] K. Schwartz, C. Trautmann, A. S. El-Said, R. Neumann, M. Toulemonde, W. Knolle, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 184104.
- [7] N. Itoh and A. M. Stoneham, *Materials Modification by Electronic Excitations* Cambridge University Press, Cambridge, 2001
- [8] N. Seifert, H. Ye, N. Tolk, W. Husinsky, G. Betz, *Nucl. Instr. and Meth. B* 84 (1994) 77.
- [9] A. T Davidson, J. D Camins, A. M J Raphuthi, A. G Kozakiewicz, E. J Sendezera and T. E Derry *J. Phys. Condens. Matter* 7 (1995) 3211.
- [10] G. Baldacchini, R.M. Montekali, *Opt. Mater.* 16 (2001) 53.
- [11] G. Baldacchini, R.M. Montekali, T. Tsuboi, *Eur. Phys. J. D* 17 (2001) 261.
- [12] V.A. Skuratov, S.M. Abu AlAzam, V.A. Al'tynov, *Nucl. Instr. Meth B* 191 (2002) 251.
- [13] D. L. Dexter *Phys. Rev.* 101 (1956) 48.
- [14] A. Perez, E. Balanzat and J. Dural *Phys. Rev. B* 41 (1990) 3943.
- [15] P. Thevenard, G. Guiraud, C.H.S. Dupuy, B. Delaunay, *Radiat. Eff.* 32 (1977) 83.
- [16] A. Russakova, M.V. Sorokin, K. Schwartz, A. Dauletbekova, A. Akilbekov, M. Baizhumanov, M. Zdorovets, M. Koloberdin, *Nucl. Instr. Meth B* 313 (2013) 21.
- [17] C. Trautmann, K. Schwarz, O. Geiß, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 3560.
- [18] A. Dauletbekova, K. Schwartz, M.V. Sorokin, A. Russakova, M. Baizhumanov, A. Akilbekov, M. Zdorovets, M. Koloberdin, *Nucl. Instr. Meth B* 326 (2014) 311.
- [19]

- [20] A.S. El-Said, R. Neumann, K. Schwartz, C. Trautmann, Nucl. Instr. Meth B 245 (2006) 250.
- [21] H.Benhacine, A.Meftah. Materials Science An Indian Journal MSAIJ, 13(8), (2015) 267
- [22] H.Benhacine, S.Kadid, Materials Science An Indian Journal MSAIJ, 12(12), (2015) 438.
- [23] M.V. Sorokin, K. Schwartz, C. Trautmann, A. Dauletbekova, A.S. El-Said, Nucl. Instr. Meth. B 326 (2014) 307.
- [24] A. Dauletbekova, K. Schwartz, M.V. Sorokin, M. Baizhumanov, A. Akilbekov, M. Zdorovets, Nucl. Instr. Meth. B 359 (2015) 53.
- [25] H. Benhacine, M.V. Sorokin, K. Schwartz, A. Meftah, Nucl. Instr. Meth. B 359 (2015) 57.
- [26] M.P.R. Waligorski, R.N. Hamm, R. Katz, Nucl. Tracks Radiat. Meas. 11 (1986) 39.
- [27] B. Gervais, S. Bouffard, Nucl. Instr. Meth. B 88 (1994) 355.
- [28] N.A. Medvedev, A.E. Volkov, N.S. Shcheblanov, B. Rethfeld, Phys. Rev. B 82 (2010) 125425.
- [29] N.A. Medvedev, A.E. Volkov, K. Schwartz, C. Trautmann, Phys. Rev. B 87 (2013) 104103.
- [30] M. Kumar, F. Singh, S.A. Khan, V. Baranwal, S. Kumar, D.C. Agarwal, A.M. Siddqui, A. Tripathi, A. Gupta, D.K. Avasthi, A.C.Pandey, J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) 637.
- [31] C. Trautmann, K. Schwartz, J.M. Costantini, T. Steckenreiter, M.Toulemonde, Nucl. Instr. Meth. B 146 (1998) 367.
- [32] F. Singh, A. Sarma, R.M. Montereali, F. Bonfigli, G. Baldacchini, D.K. Avasthi, Radiat. Meas. 36 (2003) 675.
- [33] G. Baldacchini, F. Bonfigli, F. Menchini, R.M. Montereali, Phys. Rev. B 54 (1996) 17508.
- [34] H.Benhacine, A.Meftah, M.Izerrouken, S.Kadid, Materials Science An Indian Journal MSAIJ, 10(9), (2014) 363.
- [35] M. Izerrouken, L. Guerbous, A. Meftah, Nucl. Instr. and Meth. A 146 (2010) 9.
- [36] T. Klempt, O. Kanert, D. Suter, phys status (b) 236 (2003) 151.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce travail, nous avons étudié les défauts induits en surface et en volume dans les monocristaux de fluorure de lithium (LiF) irradié avec des ions plomb d'énergie comprise entre 144 et 840 MeV dans la gamme de perte d'énergie électronique comprise entre 17.5 et 27 keV/nm. Trois techniques expérimentales ont été utilisées dans notre étude pour caractériser ces défauts. Ces techniques d'analyse sont la Spectrométrie d'absorption optique, la Photoluminescence et la Microscopie à Force Atomique.

Les résultats montrent que la création de défauts est étroitement liée au dépôt d'énergie électronique, et de manière assez variable à l'énergie absorbée moyenne, plus spécifiquement à la fluence.

La densité volumique, déduite expérimentalement des centres F en fonction de la fluence, croît linéairement pour les faibles fluences et augmentent lentement pour les fluences élevées jusqu'à saturation.

Selon le modèle de la trace saturée, supposant que les centres F sont répartis de manière homogène dans un volume cylindrique autour de la trajectoire de l'ion. L'évolution de la concentration des centres F en fonction de la fluence, donne un rayon de la trace compris entre 10 et 33 nm. Les mesures de l'absorption optique à la température ambiante de LiF irradié par des ions Pb, montrent que lorsque la fluence augmente, le nombre n_F^S et a^S diminuent et la concentration du centre n_F^S et les agrégats a^S par trace sont proportionnels à la perte d'énergie moyenne.

Un nouveau modèle d'accumulation de défauts dans les cristaux de LiF irradié avec des ions rapides, prenant en compte séparément les statistiques de chevauchement de traces et les processus de formation de défauts a été appliqué. Ce modèle a été testé sur la concentration des centres colorés créés dans le LiF irradié avec des ions Pb et montre un accord qualitatif avec les résultats expérimentaux pour les ions Pb d'énergie comprise entre 144 – 840 MeV.

Les centres F_2 et F_3^+ ont une absorption autour de 445 nm et ne peuvent être distingués que par spectroscopie luminescente. L'analyse par la photoluminescence des cristaux de LiF irradiés avec les ions Pb montre que, l'intensité PL des centres F_2 et F_3^+ augmente avec l'énergie absorbée, atteint un maximum et diminue à des énergies absorbées plus élevées. En raison du nombre élevé des défauts, le taux de transitions radiatives diminue, entraînant une diminution de l'intensité. Une dépendance de l'intensité de la photoluminescence des centres F_2 et F_3^+ est une relation approximativement linéaire entre les intensités et la perte d'énergie moyenne.

Les mesures AFM mettent en évidence l'endommagement à la surface des échantillons de LiF pour des pertes d'énergie électronique supérieures à 17 keV/nm. Des bosses de dimensions nanométriques apparaissent en surface suite à une excitation électronique forte. Ces dimensions sont en accord avec tous les résultats expérimentaux précédents.

L'étude du processus de recuit thermique des centres F créés dans le monocristal de LiF en utilisant la spectrométrie d'absorption optique, montre que les bandes d'absorption F et F_n disparaissent progressivement pour une énergie d'activation de 0.26 eV estimée pour le recuit thermique du centre F. Les résultats de ces calculs se rapprochent des résultats expérimentaux.

دراسة المراكز الملونة في فلوريد الليثيوم (LiF) مشاع بأيونات ثقيلة وسريعة

ملخص:

بلورات LiF (فلوريد الليثيوم) مشاع بأيونات الرصاص ذات طاقة تتراوح ما بين 144-840 MeV وفقدان في الطاقة الالكترونية تتراوح بين 10-20 keV/nm و عدد الايونات الساقطة 10^9-10^{11} ions/cm² في المسرع GANIL كون فرنسا. تم تحليل عينات LiF بواسطة ثلاثة تقنيات تجريبية: الامتصاص الضوئي، photoluminescence، و AFM (المجهر القوة الذرية). تمت مناقشة التغير في الامتصاص الضوئي بدلالة الايونات الساقطة ومتوسط فقدان الطاقة.

اذ ان الاضرار الناجمة عن هذا الاشعاع عبارة عن عيوب بسيطة مراكز (F) واخرى مركبة F_n . يزداد تركيز هذه العيوب كلما زاد تركيز الاشعاع الساقط والطاقة. تطور مراكز F بدلالة عدد الايونات الواردة تسمح بحساب نصف قطر الأثار على طول مسارات أيون، وذلك باستخدام نموذج بسيط من أثار مشبعة. انصاف الاقطار تكون في حدود 9 – 22 nm وتتغير بدلالة فقدان الطاقة.

ان دراسة تراكم مراكز F وفق الطاقة المتوسطة الممتصة بواسطة الامتصاص الطيفي قد وجد ان متوسط تركيز مركز F يتحدد أساسا من متوسط كثافة الطاقة الممتصة مع انخفاض طفيف اعلى من 10^{23} eV/cm³.

بالنسبة لبلورات LiF لوحظت حزمين PL ذات شدة عالية المتواجدين في الطول الموجي - 545 665 nm الموافقتين لانبعاث مراكز F_2 و F_3^+ على الترتيب.

تم فحص الضرر الناجم عن الأيونات على السطح بواسطة مجهر القوة الذرية (AFM) في الظروف العادية. من اجل دراسة أبعاد أثار بدلالة طاقة الايون، قمنا بتحليل أثر كل ايون على حدى فأنصاف اقطار الاثار تتغير من 9 - 16 nm والتي تتعلق باستطاعة التوقف الإلكتروني.

كلمات مفتاحية

أيونات سريعة ثقيلة، LiF، مراكز F، تراكم العيوب، الامتصاص الضوئي، AFM PL.

Study of Color-center creation in LiF under irradiation with swift heavy ions

Summary:

Single crystals of LiF (Lithium Fluoride) were irradiated with ions lead of energy ranging between 144 and 840 MeV for electronic stopping power varying between 10 and 20 keV/nm and fluences between 10^9 and 10^{11} ions/cm²/s at the GANIL (Grand Accélérateurs d'Ions Lourds, Caen, France). The samples of LiF were analyzed, before and after irradiation, by three experimental techniques: optical absorption, the photoluminescence and AFM (Atomic Force Microscopy) and analyzed according to the fluence and the loss of electronic energy. The results show that the modifications induced by irradiation are dominated by the creation of simple defects (centers F) and aggregate defects (Fn centers) and that their concentration increases with energy and fluence. The evolution of centers F according to the fluence made it possible to determine the radius of traces along the ion trajectories, by using a simple model of saturated tracks. The values of these radius lie between 9 and 22 nm and vary according to the electronic loss of energy.

The accumulation of centers F according to the absorptive energy studied by optical absorption shows that the average concentration of the center F is given mainly by the density of average energy absorptive with a weak reduction above 10^{23} eV/cm³. The photoluminescence made it possible to observe two very intense bands with 545 and 665 nm which correspond to the emission of centers F₃⁺ and F₂ respectively. The analysis by AFM of damage induced on the surfaces made it possible to deduce the evolution from radius of the tracks according to the electronic loss of energy. The radius vary between 9 and 16 nm.

Key words: Swift heavy ions, Lead, Color centers, LiF, Optical absorption, Photoluminescence, AFM.

Résumé :

Des monocristaux de LiF (Fluorure de Lithium) ont été irradiés avec des ions plomb d'énergie comprise entre 144 et 840 MeV pour des pertes d'énergie électroniques variant entre 10 et 20 keV/nm et des fluences entre 10^9 et 10^{11} ions/cm²/s auprès du GANIL (Grand Accélérateurs d'Ions Lourds, Caen, France). Les échantillons de LiF ont été analysés, avant et après irradiation, par trois techniques expérimentales : l'absorption optique, la photoluminescence et l'AFM (Microscopie à Force Atomique) et analysés en fonction de la fluence et la perte d'énergie électronique. Les résultats montrent que les modifications induites par irradiation sont dominées par la création de défauts simples (centres F) et de défauts agrégés (centres F_n) et que leur concentration augmente avec l'énergie et la fluence. L'évolution des centres F en fonction de la fluence a permis de déterminer les rayons de traces le long des trajectoires ioniques, en utilisant un modèle simple de la trace saturée. Les valeurs de ces rayons sont comprises entre 10 et 33 nm et varient en fonction de la perte d'énergie électronique.

L'accumulation de centres F en fonction de l'énergie absorbée étudiée par l'absorption optique montre que la concentration moyenne du centre F est déterminée principalement par la densité d'énergie absorbée moyenne avec une faible diminution au-dessus de 10^{23} eV/cm³. La photoluminescence a permis d'observer deux bandes très intenses à 545 et 665 nm qui correspondent à l'émission des centres F₃⁺ et F₂ respectivement. L'analyse par l'AFM des dommages induits en surfaces a permis de déduire l'évolution des rayons des traces en fonction de la perte d'énergie électronique. Les rayons varient entre 10 et 14 nm.

Mots clés : Ions lourds rapides, Plomb, Centres colorés, LiF, Absorption optique, Photoluminescence, AFM.