

**Canalisation d'ions légers ( $H^+$ ,  $He^+$ )  
à haute énergie dans la glace:  
étude de la couche quasi-liquide  
et des dégâts de radiation**

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences  
de l'Université de Neuchâtel  
pour obtenir le grade de docteur ès sciences

par

Rosendo SANJINES ZEBALLOS  
Physicien diplômé

Août 1984

La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport des membres du jury, Messieurs Y. BAER, P. MARTINOLI, Cl. JACCARD (Davos) et B.D. PATTERSON (Zurich) autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 25 février 1985

Le Doyen :

H. BECK

A LA MEMORIA DE MI MADRE

A LOTTI

## TABLE DES MATIERES

Page

### RESUME

1.	INTRODUCTION	1
1.1.	Aspects généraux	1
1.2.	Structure de la glace	2
1.3.	But et plan du travail	5
2.	THEORIE DE LA COUCHE QUASI-LIQUIDE (C-Q-L)	8
2.1.	Introduction	8
2.2.	Le modèle de Fletcher	9
3.	METHODE EXPERIMENTALE ET APPAREILLAGE	15
3.1.	La technique RBS	15
3.2.	La canalisation	18
3.3.	Dispositifs expérimentaux	19
4.	DEGATS DE RADIATION	25
4.1.	Situation actuelle de la recherche	25
4.1.1.	Introduction	25
4.1.2.	Dégâts dans les isolants et la glace	26
4.1.3.	Mécanismes responsables du déplacement d'atomes	28
4.2.	Résultats sur la pulvérisation	32
4.2.1.	Erosion des couches minces : $-130^{\circ}\text{C} \leq T \leq -60^{\circ}\text{C}$	32
4.2.2.	Erosion des monocristaux entre $-70^{\circ}\text{C}$ et $-10^{\circ}\text{C}$	37
4.3.	Dégâts de radiation dans les monocristaux	41
4.3.1.	Dégâts entre $-120^{\circ}\text{C}$ et $-80^{\circ}\text{C}$	41
4.3.2.	Dégâts au-dessus de $-80^{\circ}\text{C}$	47
4.4.	Discussion	50
4.5.	Conclusion	55

5. DECANALISATION THERMIQUE ENTRE $-120^{\circ}\text{C}$ ET $-10^{\circ}\text{C}$	56
5.1. Introduction	56
5.2. Présentation des résultats	57
5.2.1. Décanalisation en fonction de la profondeur z du cristal	57
5.2.2. Comportement de $F(z)$ avec la température et l'énergie	60
5.2.3. Angle critique $\Psi_{1/2}$ et $\chi_{\min}$ à la surface	60
5.3. Discussion	65
5.4. Conclusion	69
6. LE DESORDRE SUPERFICIEL ET LA COUCHE QUASI-LIQUIDE	70
6.1. Introduction	70
6.2. Décanalisation "anormale" au-dessus de $-10^{\circ}\text{C}$	71
6.3. Discussion	77
6.4. Conclusion	83
7. CONCLUSIONS ET REMARQUES FINALES	84
APPENDICE 1	87
APPENDICE 2	89
APPENDICE 3	91
BIBLIOGRAPHIE	93
REMERCIEMENTS	

## R E S U M E

Les dégâts dus à la radiation ionique, la décanalisation thermique et le phénomène de préfusion couramment appelé "couche quasi-liquide" ont été étudiés dans la glace entre  $-130^{\circ}\text{C}$  et  $-1^{\circ}\text{C}$  par rétrodiffusion de protons et d'ions  $\text{He}^+$  à haute énergie ( $\sim\text{MeV}$ ).

Entre  $-130^{\circ}\text{C}$  et  $-60^{\circ}\text{C}$ , l'érosion ionique (pulvérisation) a été étudiée par la technique de couches minces. A plus haute température ( $-70^{\circ}\text{C}$  et  $-10^{\circ}\text{C}$ ) l'érosion a été examinée sur des monocristaux par RBS. Les dégâts dans le volume (production de défauts) ont été analysés par canalisation.

Entre  $-130^{\circ}\text{C}$  et  $-80^{\circ}\text{C}$ , l'érosion augmente avec la température suivant une loi d'Arrhenius; l'énergie d'activation dépend de la densité d'ionisation et elle est de  $0,05$  eV pour les  $\text{H}^+$  et de  $0,12$  eV pour les  $\text{He}^+$ . Le taux de pulvérisation  $S$  dépend de la perte d'énergie par freinage électronique ( $dE/dx$ ). Pour les  $\text{He}^+$ , une dépendance  $S \sim (dE/dx)^4$  a été observée. Les résultats sont interprétés qualitativement en termes de diffusion et de relaxation non radiative d'excitons près de la surface, faisant intervenir des processus coopératifs. L'analyse des dégâts dans le volume montre que les défauts responsables de la décanalisation sont principalement des agrégats de défauts qui se forment par une chaîne de réactions entre les défauts simples issus de l'excitation électronique. Une section efficace pour la production de défauts de la forme  $\sigma_d \sim (dE/dx)_e^2 \exp(-\Delta E/kT)$  a été déterminée, avec une énergie d'activation  $\Delta E \approx 0,3$  eV dans le cas des ions  $\text{He}^+$ .

Au-dessus de  $-80^{\circ}\text{C}$ , la production de dégâts présente un comportement différent. Des effets de régénérescence et une diminution de la production de défauts sont observés. D'autre part, l'érosion est proportionnelle à la pression de vapeur

de la glace. Ces phénomènes sont expliqués par un changement dans le mécanisme de la relaxation électronique (génération de phonons).

Les mesures de la canalisation en-dessous de  $-10^{\circ}\text{C}$  ont révélé l'utilité du paramètre réduit  $U_{1,z}^2/E$ , qui permet de décrire la décanalisation en fonction de la température et de l'énergie du faisceau. La contribution principale à la décanalisation provient des vibrations thermiques des atomes d'oxygène et d'hydrogène. Les valeurs mesurées de  $\chi_{\min}$  et de  $\Psi_{1/2}$  sont en accord avec la théorie.

Au-dessus de  $-10^{\circ}\text{C}$ , une décanalisation anormalement élevée augmentant rapidement avec la température est observée. Elle est attribuée à l'existence d'une couche désordonnée à la surface de la glace dont le degré de désordre diminue graduellement de la surface vers l'intérieur du cristal. Son épaisseur est estimée à  $170 \pm 50$  nm à  $-1^{\circ}\text{C}$  et elle varie avec la température approximativement selon l'équation  $\Delta z(\text{nm}) = 34[5 - 2,5 \log(273 - T)]$ . Ces résultats sont comparés aux prédictions théoriques du modèle de Fletcher. Le désordre observé est imputé à l'existence des vibrations thermiques de grande amplitude à la surface qui peuvent se propager dans le volume à cause de la nature particulière de la liaison hydrogène.

## CHAPITRE 1

### I N T R O D U C T I O N

#### 1.1. ASPECTS GENERAUX

La glace est une substance particulièrement intéressante pour la science parce qu'elle est l'un des plus simples cristaux moléculaires construits uniquement à partir de la liaison hydrogène et parce qu'elle intervient dans une multitude de phénomènes naturels. Le grand nombre de publications, de rapports scientifiques, de thèses, ainsi que l'existence de conférences internationales à son sujet témoignent de son importance dans la vie courante (météorologie, glaciologie, mécanique des sols, hydrologie, biologie moléculaire, cryobiologie, etc.). Ses propriétés mécaniques, thermiques, électriques et chimiques ont suscité depuis longtemps un vif intérêt scientifique.

De nos jours l'intérêt de la glace s'étend aussi à d'autres domaines de la physique tels que les dégâts de radiation ionique et surtout l'astrophysique. En effet, ces dernières années des résultats inattendus ont été trouvés dans le domaine de la physique des collisions atomiques dans les solides. Contrairement aux métaux, la surface des matériaux isolants est très fortement érodée par un faisceau ionique. L'étude de l'érosion des gaz gelés a une application directe en astrophysique du fait qu'une bonne partie des planètes et des satellites de notre système solaire sont recouverts partiellement ou totalement par des gaz gelés, dont la glace est le principal constituant, et qu'ils sont bombardés par les ions et les électrons provenant du soleil et du cosmos.

Finalement n'oublions pas de mentionner l'importance de l'étude des propriétés de la surface de la glace et de ses applications pratiques, notamment dans la physique atmosphé-

rique (phénomènes de nucléation), dans la métamorphose de la neige (fritage des grains - formation des avalanches), dans l'adhésion de la glace à la surface d'autres solides et dans le mouvement des glaciers.

## 1.2. STRUCTURE DE LA GLACE

La glace est la seule substance connue jusqu'à maintenant qui présente une aussi grande polymorphie (dix phases solides [1]). Au voisinage de la pression atmosphérique il existe trois phases structurales : hexagonale ( $I_h$ ), cubique ( $I_c$ ) et amorphe. Les autres phases s'obtiennent à haute pression; pour plus de détails nous nous référons à l'ouvrage de Hobbs [1]. Nous allons donner une description assez sommaire des phases  $I_h$  et amorphe parce qu'elles interviennent dans le cadre de ce travail.

Si on ne tient pas compte de la position des atomes d'hydrogène, la structure de la glace  $I_h$  est du type wurtzite (groupe d'espace  $P6_3/mmc$ ) où l'atome d'oxygène remplace les atomes de Zn et S [2,3]. On peut résumer ceci de la façon suivante. Chaque molécule d'eau forme quatre liai-

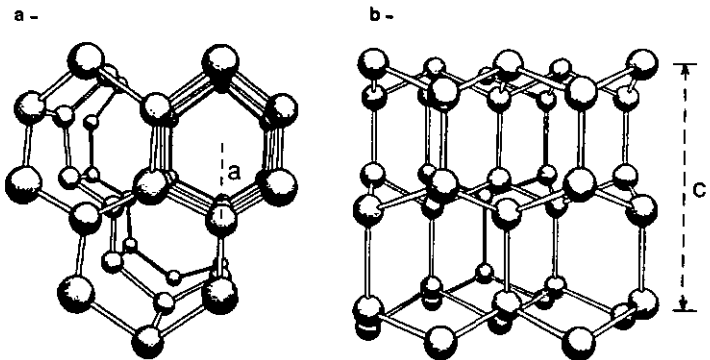


Fig.1 : Positions des atomes d'oxygène dans la glace hexagonale (les protons ne sont pas représentés). a)vue le long de l'axe c, b)vue perpendiculaire à l'axe c.

sons hydrogènes de 0.276 nm de long avec ses quatre plus proches voisins disposés en tétraèdre. Les dimensions de la cellule élémentaire, qui contient quatre molécules d'eau, sont  $a=0.452$  nm,  $c=0.737$  nm à 0°C diminuant légèrement à plus basse température. La surface d'un canal hexagonal le long de l'axe c est de  $(\sqrt{3}/2)a^2 = 0.177$  (nm)<sup>2</sup> à 0°C et de 0.174 (nm)<sup>2</sup> à -180°C. La densité superficielle dans le plan basal est de 2 molécules/canal =  $1.13 \cdot 10^{15}$  moléc./cm<sup>2</sup> et la densité volumique de 4 moléc./cellule =  $3.068 \cdot 10^{22}$  moléc./cm<sup>3</sup> (fig.1).

Les protons n'occupent pas des positions ordonnées dans la glace, mais ils conservent la structure de la molécule d'eau en obéissant en moyenne statistique aux règles de Bernal et Fowler [4] : chaque atome d'oxygène a deux atomes d'hydrogène comme plus proches voisins (à 0.096 nm) et dans chaque liaison O-O il y a seulement un proton (fig.2).

Il résulte de cette distribution désordonnée (par rapport à l'orientation de la molécule d'eau) que la glace doit avoir une entropie résiduelle de  $3.38 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  à 0 K, valeur qui a été confirmée par l'expérience. La violation des règles de Bernal et Fowler donne lieu aux défauts de Bjerrum (liaisons O-O vides, L, ou occupées deux fois, D, dues à la rotation de 120° de la molécule d'eau autour d'une liaison) et aux défauts ioniques  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$ .

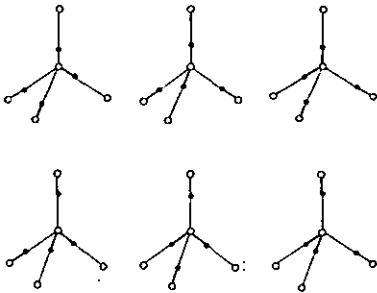


Fig.2 : Les six arrangements possibles des protons (•) autour de l'atome d'oxygène (o) dans la glace I<sub>h</sub>.

La structure superficielle d'un solide est différente de celle de son volume. Ceci est dû uniquement à l'environnement asymétri-

que des atomes en surface. En général, l'épaisseur de cette couche de transition se limite à 1 ou 2 monocouches. Dans la glace et lorsqu'on s'approche du point de fusion, le désordre peut s'étendre sur une profondeur beaucoup plus grande en raison de la nature associative de la liaison hydrogène. Diverses mesures indirectes et directes ont montré l'existence d'une telle couche aux températures bien au-dessous du point de fusion.

Un modèle théorique semiquantitatif élaboré par Fletcher [5] prédit l'existence d'une couche désordonnée, appelée couche quasi-liquide, d'une épaisseur  $h(T)$  à l'équilibre thermodynamique aux températures bien inférieures au point de fusion. L'épaisseur approchée de cette couche est donnée par l'équation (en nm)

$$h(T) = (3,5 \pm 1,5) - 2,5 \log(273 - T)$$

La phase amorphe s'obtient par condensation de la vapeur d'eau à  $T < -120^\circ\text{C}$ . Notons qu'il existe deux formes de glace amorphe. Une phase "haute température" (déposée à  $\approx 77\text{ K}$ ) qui a la même densité que la glace  $I_h$  et dont la structure peut être représentée par un réseau continu aléatoire. Une phase "basse température", déposée à  $10\text{ K}$  et qui a une densité  $\approx 1,1\text{ gr/cm}^3$ . Sa structure ressemble à celle de l'eau où la distance moyenne entre les atomes s'oxygène serait réduite d'environ 2% par rapport à la valeur à  $+4^\circ\text{C}$  ( $0,282\text{ nm}$ ) et qui contiendrait des molécules interstitielles.

La phase amorphe se transforme en glace cubique autour de  $-130^\circ\text{C}$  et celle-ci en glace hexagonale environ à  $-100^\circ\text{C}$  [1]. La phase cubique s'obtient soit en couche mince, par déposition à  $T < -85^\circ\text{C}$ , soit par détente et réchauffement ultérieur de la glace III, qui est une des huit phases haute pression. La structure de la phase cubique est celle du diamant.

### 1.3. BUT ET PLAN DU TRAVAIL

Les travaux de Faraday [6], concernant l'adhésion de deux boules de glace, ont été revus un siècle plus tard par Nakaya [7] et par Jensen [8]. Jellinek [9] a fait une étude plus étendue de l'adhésion de la glace à d'autres solides. Depuis lors un certain nombre de travaux consacrés à de nombreux phénomènes physiques ont été réalisés et interprétés par l'existence d'une couche quasi-liquide à la surface de la glace.

Nous citerons à titre d'illustration : l'adhésion mécanique [10,11], la conductibilité électrique [12,13], les propriétés diélectriques [14,15], les mesures RMN [16-18], la photo-émission [19], le potentiel de Volta [20] et la canalisation de  $H^+$  à 0,1 MeV [21]. Une revue de toutes ces expériences ainsi que d'autres a été faite dans la thèse de Golecki [21]. Pour cette raison, nous nous limiterons à résumer l'essentiel de l'ensemble de ces résultats et à présenter les derniers.

Les mesures de la canalisation des  $H^+$  de 0,1 MeV [21] ont montré l'existence d'une couche désordonnée à la surface de la glace. L'épaisseur de cette couche a été estimée à environ 100 nm à  $-1^\circ\text{C}$ . La variation de l'épaisseur avec la température suit la loi logarithmique prédite par la théorie de Fletcher [5]. D'autre part, la couche quasi-liquide existerait jusqu'à  $-40^\circ\text{C}$ . Valeri et Mantovani [22] arrivent à la même conclusion à partir des mesures du coefficient de dilatation thermique dans la glace.

Récemment, Beaglehole et Nason [23] ont étudié la surface de la glace par ellipsométrie (les mesures ont été faites sur les plans basal et prismatique). Ces résultats montrent que l'épaisseur de la couche dépend de l'orientation du cristal. Dans la face prismatique, l'épaisseur est  $\sim 10$  nm

à  $-2^{\circ}\text{C}$  et elle décroît rapidement, lorsque la température diminue, pour atteindre  $\sim 0,35$  nm à  $-10^{\circ}\text{C}$ . Par contre, sur la surface basale, aucune épaisseur n'a été détectée même à des températures très proches du point de fusion.

L'ensemble des résultats obtenus, concernant l'épaisseur de la couche près du point de fusion et le domaine d'existence  $\Delta T$  de cette couche au-dessous de la température de fusion  $T_f$ , peut se résumer de la façon suivante.

- i) Les expériences de RMN, potentiel de Volta et d'ellipsométrie estiment l'épaisseur près de  $0^{\circ}\text{C}$  à environ 10 nm avec un domaine d'existence au-dessous de  $0^{\circ}\text{C}$  de  $\Delta T \approx 15^{\circ}\text{C}$ . Ceci est en accord avec la théorie de Fletcher.
- ii) Les travaux concernant la conductivité électrique, la constante diélectrique, l'adhésion mécanique, la canalisation de  $\text{H}^+$  (0.1 MeV), ainsi que les suggestions de Weyl [24], estiment l'épaisseur à  $\sim 100$  nm près du point de fusion et un  $\Delta T$  très variable (10 à  $40^{\circ}\text{C}$ ).

Vu ces résultats, on peut supposer que les propriétés de la couche désordonnée changent en fonction du milieu avec lequel elle est en contact (interfaces glace/solide, glace/air ou glace/vapeur d'eau). Une comparaison quantitative n'est dès lors utile que pour des mesures faites dans les mêmes conditions.

Quant aux résultats obtenus par canalisation des  $\text{H}^+$  de 0,1 MeV, l'existence de dégâts de radiation met en doute au moins une partie des conclusions concernant le domaine de température et l'épaisseur de la couche formulées par Golecki [21]. En effet, celui-ci a observé une augmentation rapide de la sensibilité aux dégâts entre  $-120^{\circ}\text{C}$  et  $-85^{\circ}\text{C}$ . Au-dessus de  $-80^{\circ}\text{C}$ , aucune étude sur les dégâts n'a été faite.

Le but de ce travail est d'étudier la couche désordon-

née observée par Golecki afin de voir si ce phénomène est également observable avec des particules ( $H^+$ ,  $He^+$ ) de plus haute énergie ( $\sim$  MeV). Bien que les mesures de canalisation et la question du désordre superficiel de la glace constituent notre objectif principal, il s'avère nécessaire de faire aussi une étude préliminaire sur la pulvérisation et les dégâts à hautes températures.

Le plan de ce travail se présente comme suit. Au chapitre 2 nous présentons le modèle de Fletcher sur la couche quasi-liquide (C-Q-L). Après une description de la méthode et des appareils au chapitre 3, le chapitre 4 est consacré au phénomène de la pulvérisation de la surface de la glace par le faisceau ionique ainsi qu'au problème des dégâts dans le volume. Cet examen des dégâts est nécessaire, d'une part, pour déterminer les conditions optimales (énergie, dose et type d'ion) de l'étude de la C-Q-L, et d'autre part, pour comprendre les mécanismes responsables de la formation des dégâts au-dessus de  $-120^\circ C$ .

Le chapitre 5 est consacré à l'étude de la canalisation des ions dans la direction cristallographique  $\langle 0001 \rangle$  en fonction de l'énergie du faisceau, de la température et de la nature de l'ion incident ( $H^+$ ,  $He^+$ ). Notre but est de mieux comprendre la décanalisation due aux effets thermiques dans un cristal "parfait" et de déterminer les paramètres de la canalisation. L'interprétation de la décanalisation par les défauts ou par d'autres agents dépend de sa comparaison avec celle d'un cristal "parfait".

Finalement, le dernier chapitre est consacré à la décanalisation "anormale" au-dessus de  $-10^\circ C$  observée dans nos expériences. Nous discutons les résultats obtenus ainsi que les résultats de Golecki et les relations qui existent entre la C-Q-L et le désordre superficiel observé par canalisation.

## CHAPITRE 2

### THEORIE DE LA COUCHE QUASI-LIQUIDE (C-Q-L)

#### 2.1. INTRODUCTION

Historiquement (1859), Faraday [6] a été le premier à suggérer l'existence d'une couche liquide à la surface de la glace au-dessous de son point de fusion. Une explication physique qualitative de l'existence d'une telle couche a été avancée par Weyl [24]. Il fait remarquer qu'à la surface d'un cristal de glace fraîchement clivé, des réorientations moléculaires et des déplacements ioniques peuvent avoir lieu afin de diminuer l'effet électrique dû à l'asymétrie de surface. Weyl assume que cette couche de transition a les caractéristiques de l'eau et que son épaisseur est d'environ 100 nm près du point de fusion; une réduction de l'énergie libre de Gibbs en assure la stabilité,  $\Delta G < 0$ .

Fletcher [5,5a] est le seul qui ait essayé de déterminer explicitement  $\Delta G$  à partir d'un modèle structural. L'hypothèse de base de ce modèle est l'existence d'une réorientation moléculaire à la surface de l'eau et de la glace en raison de l'asymétrie électrique de la molécule d'eau (existence d'un moment quadrupolaire).

Dans l'eau, la réorientation moléculaire n'est pas confinée à la première monocouche à cause de la nature associative de la liaison hydrogène, elle peut s'étendre sur une distance  $l$  comparable à la longueur de cohérence des liaisons ( $\approx 1$  nm). La forme analytique de cette relaxation peut être donnée, avec une bonne approximation, par une fonction exponentielle.

A la surface de la glace cristalline, l'orientation moléculaire ne peut se relaxer que par l'intermédiaire des défauts L et D existant dans le cristal. A  $-10^\circ\text{C}$  la concentra-

tion d'équilibre de ces défauts est de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , ce qui donne une profondeur de relaxation de l'ordre du mm [1, p.160]. Si tel était le cas, la perte d'entropie serait trop importante et une telle orientation n'aurait probablement pas lieu. Toutefois, il existe une autre possibilité, c'est que la surface de la glace soit recouverte d'une couche hautement désordonnée, voire liquide; dans ce cas la relaxation peut se faire sur une distance beaucoup plus courte.

## 2.2. LE MODELE DE FLETCHER

L'argumentation présentée par Fletcher est de nature thermodynamique et statistique. En vue de simplifier le traitement mathématique, il admet que la surface de la glace est recouverte d'une couche liquide d'épaisseur définie  $h$  dans laquelle la fraction de molécules orientées varie selon  $\alpha(z) = 1/2 + (\alpha_0 - 1/2)\exp(-z/l)$ .  $\alpha$  étant  $1/2$  dans la glace, le passage abrupt entre la couche et le cristal peut se faire grâce à une concentration élevée de défauts de Bjerrum à l'interface.

L'orientation moléculaire produit un champ électrique dipolaire  $E_1(z)$  perpendiculaire à la surface; les molécules d'eau peuvent interagir avec ce champ autogénéré et de ce fait le modifier. D'autre part, les ions libres de la couche liquide (défauts ioniques) peuvent se séparer partiellement près de la surface sous l'action du champ électrique et produire à leur tour un champ d'écran  $E_2(z)$ .

L'objectif principal est de montrer que l'énergie libre de Gibbs est minimale si une C-Q-L se forme à la surface. Le changement de l'énergie interne  $U$ , dû à la formation de la couche, peut être estimé à partir des contributions suivantes [5,5a] :

- 1) L'excès de l'énergie libre dû à la surfusion,  $\Delta G_v$
- 2) L'énergie associée à l'orientation dipolaire en surface,  $\Delta U_1$
- 3) L'énergie d'interaction entre le moment dipolaire des molé-

- cules et le champ électrique perpendiculaire,  $\Delta U_2$
- 4) L'interaction des quadrupoles moléculaires avec le gradient du champ électrique,  $\Delta U_3$
- 5) L'énergie de l'interface glace/couche quasi-liquide,  $\Delta U_4$

En conséquence, le changement de l'énergie de Gibbs, dû à la couche quasi-liquide, est

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 + \Delta U_4 - T\Delta S \quad (2-1)$$

Présentons ces termes explicitement.

- 1) Si  $\Delta S_V$  est l'entropie de fusion de la glace à la température  $(273 - T)$ , l'excès de l'énergie libre par unité de surface dû à la surfusion (glace recouverte d'une couche d'eau non orientée d'épaisseur  $h$ ) est donné par

$$\Delta G_V = h \Delta S_V (273 - T) \quad (2-2)$$

- 2) Si  $\epsilon_1$  est l'énergie nécessaire pour renverser l'orientation d'une molécule,  $n$  la densité superficielle des molécules et  $\alpha_0$  la fraction des molécules en surface dont le dipole est orienté perpendiculairement à la surface, la différence d'énergie par rapport à celle d'une surface dont les molécules sont orientées aléatoirement est

$$\Delta U_1 = n (\alpha_0 - 1/2) \epsilon_1 \quad (2-3)$$

- 3,4) Les contributions  $\Delta U_2$  et  $\Delta U_3$  proviennent de l'interaction du moment dipolaire  $M$  et quadrupolaire  $\hat{Q}$  des molécules avec le champ électrique total  $E(z) = E_1(z) + E_2(z)$ . Le calcul détaillé [5a] livre pour  $\Delta U_2$  et  $\Delta U_3$

$$\Delta U_2 = \int_0^\infty M(z) E(z) \delta(z/d) \approx 0,036 * \frac{\pi}{K} \left( \frac{n p}{d} \right)^2 [\alpha(h) - 1/2] \quad (2-4)$$

$$\Delta U_3 = \int_0^\infty n \hat{Q} \frac{dE}{dz} \delta(z/d) = 4\pi \frac{n^2 p}{K} \hat{Q} [\alpha(h) - 1/2] \quad (2-5)$$

avec  $[\alpha(h) - 1/2] = (\alpha_0 - 1/2)[1 - \exp(-h/l)]$ ;  $d$  est la distance entre deux monocouches,  $K=3$  est la partie électronique de la etc. diélectrique de l'eau et de la glace,  $p$  est le moment dipolaire de la molécule d'eau et  $l$  est la longueur de relaxation de l'orientation moléculaire  $\alpha(z)$ .

5) La contribution  $\Delta U_4$  provient du passage abrupt entre la C-Q-L et la glace; ce saut se fait par l'intermédiaire d'une concentration élevée de défauts de Bjerrum à cet endroit. Si  $\epsilon_2$  est l'énergie de formation d'un défaut L dans la C-Q-L, l'énergie de l'interface est donnée par

$$\Delta U_4 = n(\alpha_0 - 1/2)\epsilon_2 \exp(-h/l) \quad (2-6)$$

Finalement, la perte d'entropie  $\Delta S$ , due à l'orientation des molécules dans la C-Q-L, est calculée à partir de la perte d'entropie élémentaire  $\delta S$  associée à chaque monocouche de densité moléculaire  $n$  et d'orientation  $\alpha$

$$-\delta S = nk [\alpha \ln \alpha + (1 - \alpha) \ln (1 - \alpha) + \ln 2] \quad (2-7)$$

ce qui donne par intégration

$$\Delta S = d^{-1} \int_0^h \delta S(z) dz = - \frac{2(\alpha_0 - 1/2)^2 nk l}{d} [1 - \exp(2h/l)] \quad (2-8)$$

valable dans l'approximation  $|\alpha_0 - 1/2| \ll 1$ .

L'expression explicite  $\Delta G$  peut être facilement minimisée algébriquement par rapport à  $\alpha_0$ . La valeur de  $\alpha_0$  augmente avec l'épaisseur de la couche de 0,7 à 0,74. Par contre, la minimalisation en fonction de  $h$  doit se faire numériquement. Les résultats de ces calculs illustrés par la fig.3 sont tirés du travail de Fletcher (1973). Etant donné que les valeurs de  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  ne sont pas connues exactement, différents domaines pour ces grandeurs ont été pris en considération dans les calculs ( $-2,5 \leq \epsilon_1 \leq -0,25$  et  $0,5 \leq \epsilon_2 \leq 2,5$  en  $10^{-20} \text{ J} = 0,062 \text{ eV}$ ).

Il ressort de ce modèle théorique que la C-Q-L peut subsister à basse température si les valeurs de  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  sont suffisamment importantes et si  $|\epsilon_2| = |\epsilon_1|$ . D'autre part, les changements abrupts de l'épaisseur de la couche en fonction de  $\Delta T$  qui se manifestent pour les couples de valeurs  $|\epsilon_1| \neq |\epsilon_2|$

n'ont aucun sens physique. Ceci provient de l'approximation de la couche réelle variant graduellement par une couche homogène d'épaisseur  $h$  dans le modèle.

L'un des résultats importants du modèle de Fletcher est que les courbes  $h$  en fonction de la température  $\Delta T$ , peuvent être approchées par l'expression simple

$$h(\text{nm}) = (3,5 \pm 1,5) - 2,5 \log (273 - T) \quad (2-9)$$

bien que la forme analytique réelle soit plus compliquée.

Le modèle de Fletcher montre que du point de vue thermodynamique, une couche désordonnée peut exister à la surface de la glace de manière stable à des températures inférieures au point de fusion. Son épaisseur et son domaine de température dépendent directement des valeurs  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$ , de

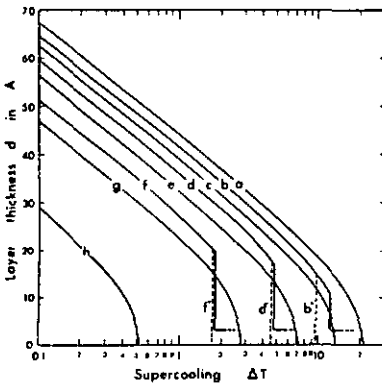


FIG. 1. Thickness  $d$  of the liquid transition layer on ice as a function of supercooling  $\Delta T$  as predicted by the theory for the following values of  $\epsilon_1$  and  $\epsilon_2$  (in units of  $10^{-13}$  erg): a:  $\epsilon_1 = -2.5, \epsilon_2 = 2.5$ ; b:  $\epsilon_1 = -2.5, \epsilon_2 = 2.0$ ; b':  $\epsilon_1 = -2.0, \epsilon_2 = 2.5$ ; c:  $\epsilon_1 = -2.0, \epsilon_2 = 2.0$ ; d:  $\epsilon_1 = -2.0, \epsilon_2 = 1.5$ ; d':  $\epsilon_1 = -1.5, \epsilon_2 = 2.0$ ; e:  $\epsilon_1 = -1.5, \epsilon_2 = 1.5$ ; f:  $\epsilon_1 = -1.5, \epsilon_2 = 1.0$ ; f':  $\epsilon_1 = -1.0, \epsilon_2 = 1.5$ ; g:  $\epsilon_1 = -1.0, \epsilon_2 = 1.0$ ; h:  $\epsilon_1 = -0.5, \epsilon_2 = 0.5$ .

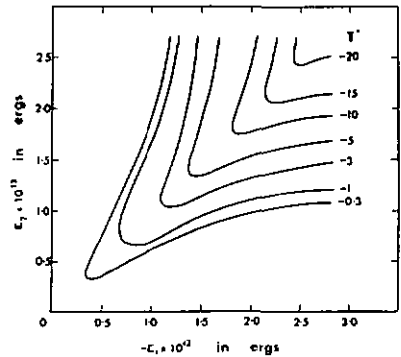


FIG. 3. Contours giving the temperature  $T^*$  above which a stable quasi-liquid surface film is present on the surface of ice, as calculated from the theory for a range of values of  $\epsilon_1$  and  $\epsilon_2$ .

Fig.3 : Epaisseur de la C-Q-L, en fonction de la température  $\Delta T$ , et la température  $T^*$ , au-dessus de laquelle la C-Q-L est stable, pour diverses valeurs de  $(\epsilon_1, \epsilon_2)$  selon Fletcher [5].

la longueur de cohérence  $l$  et du moment quadrupolaire  $Q_{zz}$ . Toutefois, l'existence de la C-Q-L et sa variation de l'épaisseur avec la température ne dépendent pas sensiblement des détails du modèle [5,5a]. Ces problèmes ont été revus et discutés dernièrement par Turner (1983) [27]; celui-ci propose quelques modifications au modèle de Fletcher (versions 1968 [5a] et 1973 [5] basées sur de nouveaux calculs de l'énergie d'interaction dipôle-quadrupôle) et qui n'affectent pas de façon significative le résultat final du modèle comme Fletcher l'a fait remarquer lui-même [27a].

L'hypothèse de Fletcher sur le potentiel chimique de la C-Q-L (égal à celui de l'eau) n'est pas totalement fiable. Sa justification est basée sur la ressemblance entre la structure de la glace amorphe "basse température" (déposée à 10 K) et celle de l'eau sur-refroidie. Les spectres Raman obtenus sur des monocristaux de glace  $I_h$  à  $-4^\circ\text{C}$  sont assez semblables à ceux de la phase amorphe "haute température" [25].

La théorie de Fletcher donne aussi une estimation de la conductivité superficielle  $\sigma_s$  de la glace près du point de fusion ( $\sigma_s \sim 10^{-8} \Omega^{-1}$ ). Cette valeur est de deux ordres de grandeur plus élevée que la valeur trouvée expérimentalement par Jaccard [12] à  $-11^\circ\text{C}$ ; ceci est simplement dû à la différence de température entre les deux cas. Maeno [13] a mesuré la conductivité superficielle en fonction de la température près du point de fusion. Au-dessus de  $-6^\circ\text{C}$   $\sigma_s$  augmente rapidement avec la température et l'ordre de grandeur observé près de  $0^\circ\text{C}$  est en accord avec la prédiction de Fletcher.

La chute du potentiel à travers la couche, due à la compensation incomplète du champ dipolaire par les ions, est estimée par ce modèle à  $-0,015$  V; Stillinger et al [26] ont trouvé environ  $-0,03$  V pour l'eau et à température ambiante.

Une autre conclusion importante de ce modèle est l'existence d'une C-Q-L à la surface non seulement dans la glace, mais aussi dans d'autres substances organiques formées de molécules polaires associées par des liaisons directionnelles. De telles substances (formamide, acetamide, etc.) ont été étudiées par photo-émission [19a]. Les résultats montrent l'existence d'un courant photo-émissif important similaire à celui observé dans la glace [19]. Pour cette raison Nason [19a] conclut à l'existence d'une couche quasi-liquide à la surface de ces composés.

Néanmoins, le domaine de température,  $\Delta T = T_f - T$ , observé pour la photo-émission est trop large ( $\Delta T$  varie entre  $50^\circ\text{C}$  et  $150^\circ\text{C}$ ). Les derniers travaux sur la C-Q-L de la glace [23] et le présent travail montrent qu'elle existe seulement dans un domaine  $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ . La photo-émission de ces substances à très basse température reste pour l'instant inexplicée.

CHAPITRE 3

METHODE EXPERIMENTALE ET APPAREILLAGE

3.1. LA TECHNIQUE RBS (RUTHERFORD BACKSCATTERING SPECTROMETRY)

Considérons un faisceau monoénergique d'ions légers ( $E_0, m$ ) qui pénètre à l'intérieur d'une cible, constituée d'atomes de masse  $M$ , sous un angle d'incidence  $\theta_1$  par rapport à la normale de la surface (fig.4). Les particules rétrodiffusées en direction  $\theta_2$  par la diffusion de Rutherford sont détectées et leur énergie est mesurée avec un analyseur multicanal (spectre en énergie).

L'ion incident perd de l'énergie le long de son parcours par le freinage électronique et son énergie  $E'$  juste avant la collision avec un atome de la cible à la profondeur  $\Delta x$  est donnée par la relation

$$E' = E_0 - \int_0^{\Delta x} \left( \frac{dE}{dx} \right) \frac{dx}{\cos \theta_1} \quad (3-1)$$

Aussitôt après la collision, l'énergie de l'ion rétrodiffusé est  $kE'$  où  $k$  est le facteur cinématique qui dépend de l'angle de diffusion  $\theta = \pi - \theta_1 - \theta_2$  (système laboratoire) et des masses  $m$  et  $M$  et il est donné par la formule

$$k = \left[ \frac{m \cos \theta + (M^2 - m^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{m + M} \right]^2 \quad (3-2)$$

A la sortie de la cible, l'énergie de l'ion rétrodiffusé est donnée par

$$E_1 = kE' - \int_0^{\Delta x} \left( \frac{dE}{dx} \right) \frac{dx}{\cos \theta_2} \quad (3-3)$$

La perte d'énergie ( $dE/dx$ ) dépend de l'énergie de l'ion et elle est liée au pouvoir d'arrêt  $\epsilon(E)$  ( $eV \text{ cm}^2/\text{at.}$ ) par l'équation  $(dE/dx) = N \epsilon(E)$  où  $N$  est la densité volumique de la

cible (at./cm<sup>3</sup>). Si  $\Delta x$  est petit ( $\leq 100$  nm),  $\epsilon(E)$  varie très peu avec l'énergie, il peut être considéré comme étant constant et sa valeur peut être estimée aux énergies moyennes,  $\bar{E}_{in}$  et  $\bar{E}_{out}$ , de l'ion incident sur son parcours d'entrée et de sortie, respectivement.

La différence d'énergie  $\Delta E = kE_0 - E_1$ , entre les ions rétrodiffusés par les atomes de la surface et ceux qui le sont par les atomes à la profondeur  $\Delta x$  (fig.4), est calculée à partir des équations (3-1,3-2,3-3); on obtient donc

$$\Delta E = \left[ k \frac{\epsilon(\bar{E}_{in})}{\cos\theta_1} + \frac{\epsilon(\bar{E}_{out})}{\cos\theta_2} \right] N \Delta x \quad (3-4)$$

L'équation (3-4) permet de calculer la profondeur  $\Delta x$  à partir de la valeur  $\Delta E$  déterminée expérimentalement. Cette relation entre  $\Delta E$  et  $\Delta x$ , valable dans l'approximation  $\Delta x \leq 100$  nm, donne une échelle linéaire de conversion énergie-profondeur. Pour des valeurs de  $\Delta x > 100$  nm les équations (3-1), (3-2) et (3-4) se résolvent par des méthodes itératives en partant de l'approximation linéaire. Pour plus de détails nous nous référons à l'ouvrage de W.K.Chu [60].

Le nombre d'ions rétrodiffusés à la profondeur  $\Delta x$  et qui sont enregistrés par l'analyseur multicanal,  $Y_1$ , dépend de la section efficace différentielle de diffusion Rutherford  $\sigma_R(E)$ , de la charge  $Q$  (nombre total d'ions incidents), de l'angle solide  $\Omega$  du détecteur et du nombre d'atomes par unité de surface  $N\delta x$  à la profondeur considérée.  $Y_1$  est donné par la relation

$$Y_1 = \sigma_R(E) Q \Omega N \delta x / \cos\theta_1 \quad (3-5)$$

L'épaisseur  $N\delta x$  est liée à l'énergie par canal de l'analyseur par une relation similaire à celle donnée par l'équation (3-4). La section efficace différentielle de Rutherford est calculée à l'énergie  $E'$  juste avant la collision.

Le méthode RBS que nous venons d'esquisser a été utilisée dans un grand nombre d'études et elle a été adaptée à beaucoup de cas spéciaux. Le nombre de publications relatives au développement et à l'application de RBS est trop grand pour en citer même une petite partie [60].

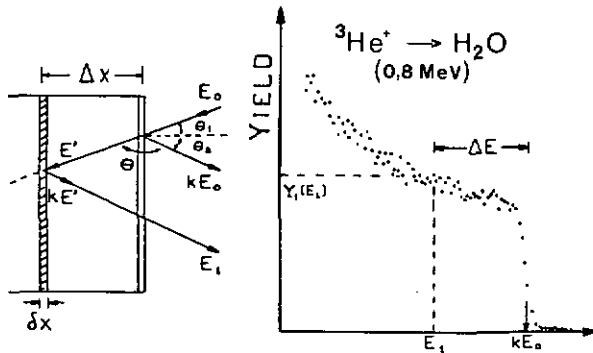


Fig.4 : Géométrie de rétrodiffusion dans la glace et analyse de l'énergie de l'ion rétrodiffusé (spectre en énergie).

#### Pouvoir d'arrêt dans la glace

Pour calculer le pouvoir d'arrêt des  $\text{H}^+$  et  $\text{He}^+$  dans la glace nous avons utilisé la règle de Bragg [60,p.43]

$$\epsilon(\text{H}_2\text{O}) = 2\epsilon(\text{H}) + \epsilon(\text{O}) \quad (3-6)$$

avec les valeurs numériques de  $\epsilon(\text{H})$  et  $\epsilon(\text{O})$  prises dans les tables semi-empiriques d'Andersen et de Ziegler [61]. Il existe des valeurs expérimentales de  $\epsilon$  pour la glace [62] et l'écart entre celles-ci et les valeurs données par la loi de Bragg est petit (10-12%). Nous avons préféré employer la loi de Bragg uniquement dans le but de comparer une partie de nos résultats (dégâts de radiation ionique) avec d'autres travaux existant dans ce domaine.

### 3.2. LA CANALISATION

Un cristal est constitué de rangées atomiques et de plans atomiques. Ces rangées bordent des canaux rectilignes creux; deux plans atomiques voisins délimitent une nappe plane (ou encore canal plan) creuse. Une particule positive (proton, particule  $\alpha$  ...) engagée dans un canal peut s'y trouver maintenue grâce au potentiel répulsif des rangées ou des plans. On dit alors qu'elle est canalisée. La canalisation est axiale dans le premier cas, planaire dans le second [65].

Des spectres en énergie ("RBS") d'ions rétrodiffusés à  $\theta = 150^\circ$  d'un cristal de glace sont représentés dans la fig.5a. Le spectre aligné est obtenu lorsque le faisceau est parallèle à l'axe c du cristal (canalisation axiale), tandis que le spectre aléatoire est obtenu en tournant le cristal de manière à éviter les axes et les plans réticulaires principaux.

Le rendement minimal de canalisation,  $\chi(x)$ , est défini comme

$$\chi(x) = Y_{\text{align.}}(x)/Y_{\text{aléat.}}(x) \quad (3-7)$$

Si on reporte le rendement minimal  $\chi_{\text{min}}$  en fonction de l'angle d'inclinaison entre le faisceau et l'axe principal du cristal, on obtient le "puits" de canalisation (fig.5b). La courbe  $\chi(\phi)$  est caractérisée par deux paramètres, la largeur à mi-hauteur  $2\psi_{1/2}$  et  $\chi_{\text{min}}$ . Ces quantités mesurées près de la surface déterminent les paramètres expérimentaux de la canalisation, l'angle critique de décanalisation et le rendement minimal. Elles peuvent être calculées directement à partir de l'amplitude de vibration thermique (perpendiculaire à l'axe de canalisation) de l'atome cible et d'autres paramètres du cristal. Les expressions théoriques pour  $\psi_{1/2}$  et  $\chi_{\text{min}}$  sont données au chapitre 5.

### 3.3. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

#### Chambre à réaction et faisceau ionique

Le fait de garder la glace en équilibre avec sa vapeur à haute température rend les mesures de RBS et de canalisation difficiles et délicates à réaliser. Le dispositif expérimental qui a été développé par Golecki [21], consistant en une chambre à diffusion sans fenêtre d'entrée dans laquelle le faisceau est injecté à travers une buse fine, lui a permis d'effectuer les premières expériences de canalisation sous une pression de quelques Torr.

Ce dispositif, modifié légèrement selon nos besoins, a été fixé au centre de la chambre à réaction par l'intermédiaire de trois goupilles de positionnement et trois vis. Le faisceau ionique est injecté à travers une buse conique en aluminium, d'un demi-angle d'ouverture de  $3^\circ$  (ou  $6^\circ$ ), ayant un diaphragme de sortie de 0,1 mm (ou 0,2 mm). La buse peut se déplacer depuis l'extérieur le long de l'axe du faisceau; cette mobilité de la buse permet de s'approcher de la surface du cristal aussi près que possible afin de minimaliser le trajet des ions dans la vapeur d'eau.

Cet arrangement expérimental permet de garder un bon vide dans la chambre à réaction ( $10^{-5}$  Torr) tout en ayant des pressions élevées (0,1 à 4 Torr) dans la chambre à diffusion. Les détails sur la construction de cette dernière et d'autres caractéristiques sont donnés dans la thèse de Golecki [21].

La chambre à réaction (diamètre 30 cm, hauteur 20 cm) possède 15 fenêtres d'accès avec des raccords normalisés qui peuvent être utilisées selon les besoins de chaque expérience. Le vide y est obtenu par une pompe turbo-moléculaire (350 l/s.) en série avec une pompe à sublimation de titane. Une surface cylindrique de 800 cm<sup>2</sup>, installée dans la chambre et refroidie par une circulation d'azote liquide, permet d'abaisser la pression partielle de vapeur d'eau à  $2 \cdot 10^{-9}$  Torr et de piéger les hydrocarbures issus du système de pompage de l'accéléra-

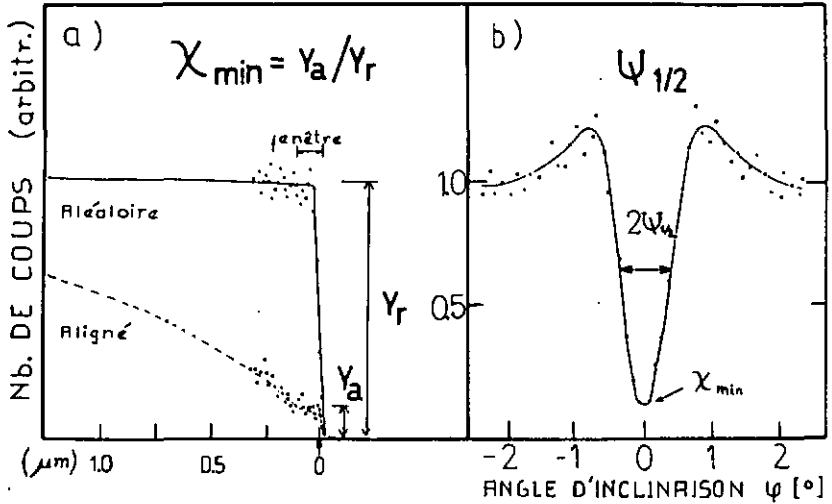


Fig.5 : a) Spectres "RBS" des  $H_2^+$  de 0,4 MeV rétrodiffusés à  $150^\circ$ . Le spectre aléatoire est obtenu en tournant le cristal de manière à éviter les axes et plans réticulaires principaux. b) Puits de canalisation obtenu en reportant le  $X_{min}$  en fonction de l'angle d'inclinaison  $\phi$  entre l'axe c de la glace et le faisceau.

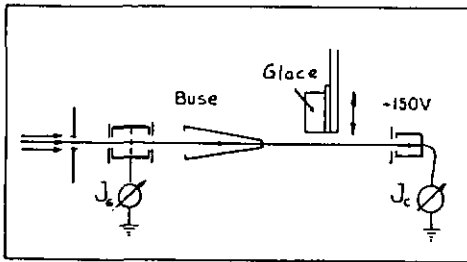


Fig.6

Dispositif de mesure de la charge. Le diamètre du faisceau est déterminé par la buse ( $\phi = 0,1$  ou  $0,2$  mm).

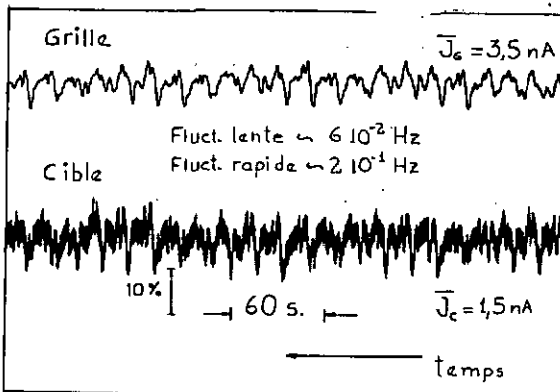


Fig.7

Courant sur la grille (C.F. à transmission) et sur la cible. Les courants moyens mesurés sont de 3,5 nA et de 1,5 nA, respectivement.

teur. Le vide est de  $5 \times 10^{-6}$  Torr dans les expériences à basse température et de  $2 \times 10^{-5}$  Torr lorsque celles-ci sont réalisées près du point de fusion de la glace.

Quant aux caractéristiques de l'accélérateur Van de Graaff (0,8-3 MeV) et du faisceau qu'il fournit, elles ont été décrites dans la thèse de Rudolf [63]. Notons simplement quelques particularités. La divergence angulaire minimale qui peut être réduite jusqu'à  $0,02^\circ$  est déterminée par deux diaphragmes alignés avec le faisceau à une distance de 2 m de l'un à l'autre. Le diamètre des diaphragmes peut varier de 0,3 mm à 2 mm ce qui permet de choisir l'intensité du faisceau entre 1 nA et 400 nA. Dans la chambre à diffusion, le courant est limité par l'ouverture de la buse ( $\leq 5$  nA).

#### Système de détection et mesure du courant

L'énergie des ions rétrodiffusés est mesurée avec des détecteurs à barrière de surface (Ortec - E025-12-100) connectés à une chaîne électronique standard (préamplificateur de charge Ortec 142 et amplificateur "Pile-up rejector" Elscint-CAV-N-3). Les signaux sont ensuite traités par un analyseur multicanaux. La résolution en énergie est de 9 keV pour les  $H^+$  et de 15 keV pour les  $He^+$ . L'étalonnage de l'électronique peut se faire de deux manières : soit avec une source radioactive  $^{241}Am$  et un générateur Research Pulse 448 Ortec, soit avec un faisceau produit par le Van de Graaff dont l'énergie est bien connue ( $\pm 5$  keV).

La mesure de la charge incidente sur un cristal isolant tel que la glace se fait par des méthodes indirectes. Une partie du faisceau est interceptée sur une grille métallique placée à l'intérieur d'une cage Faraday à transmission (fig.6); le courant de la grille  $J_G$  raccordée à un intégrateur de charge de haute performance (Ortec, modèle 439) permet de mesurer tous les spectres avec la même précision statistique.

La valeur exacte du courant ionique  $J_C$  qui arrive sur l'échantillon est mesurée à l'aide d'une cage Faraday située

derrière celui-ci. Le courant du faisceau n'est pas stable, il y a des fluctuations rapides caractéristiques de l'accélérateur (fig.7).

La précision absolue de la mesure de la charge concerne surtout les expériences de dégâts de radiation. La dose (charge/surface irradiée) est une mesure absolue et de ce fait elle est soumise à des erreurs plus importantes que la mesure relative de la charge. La surface effective irradiée est mesurée directement avec une erreur de 2,5% à l'aide d'un détecteur plastique CA-80-15 (Kodak) placé à l'endroit de la cible. La charge incidente absolue est connue avec une bonne précision ( $\pm 2\%$ ) mais, étant donné que les expériences sont contrôlées par le courant de la grille, une erreur supplémentaire estimée à  $\sim 5\%$  doit être ajoutée à cause de la reproductibilité de la transmission de la buse. Nous pouvons affirmer que la dose est connue avec une erreur relative plus petite ou égale à 10%.

#### Goniomètre et cryostat

Une partie de nos mesures ont été faites à l'aide d'un dispositif expérimental qui a été décrit en détail par Golecki [21] et par Huber [63].

Un nouveau goniomètre (trois axes de rotation et trois de translation) mieux adapté aux exigences de la technique de canalisation a été construit. Ses caractéristiques peuvent être résumées de la façon suivante (fig.8).

La rotation  $\theta = \pm 180^\circ$  et l'inclinaison  $\phi = \pm 15^\circ$  s'effectuent sur des roulements à billes spéciaux avec une précision de  $0,01^\circ$ . L'inclinaison et les translations horizontale et verticale utilisent l'élasticité d'un soufflet en acier inoxydable. La partie inférieure de celui-ci est soudée à une pièce dont la surface extérieure est sphérique. Cette pièce peut pivoter autour d'un joint circonférentiel en Viton fixé dans une rainure sur la partie inférieure du goniomètre, assurant ainsi l'étanchéité vers l'atmosphère (fig.8).

La rotation et l'inclinaison se font indépendamment l'un de l'autre à l'aide de deux moteurs pas à pas (ROTAS WITCH 820) directement commandés par ordinateur.

Le cryostat a été construit en éliminant au maximum les gradients de température sur le porte-cristal et de façon que le cristal soit le point le plus froid. Il est constitué d'une canne qui se fixe sur le flasque supérieur du goniomètre et d'un porte-cristal rotatif entraîné par une vis sans fin. A l'intérieur de la canne sous vide un circuit (aller-retour) de tuyaux en cuivre de  $\varnothing$  2 mm permet de faire circuler l'azote liquide. Une pièce en cuivre placée au bout de la canne sert de régulateur et elle est en contact thermique avec le porte-cristal au travers d'une paroi mince. Le système de chauffage et son thermorégulateur sont alimentés de l'extérieur.

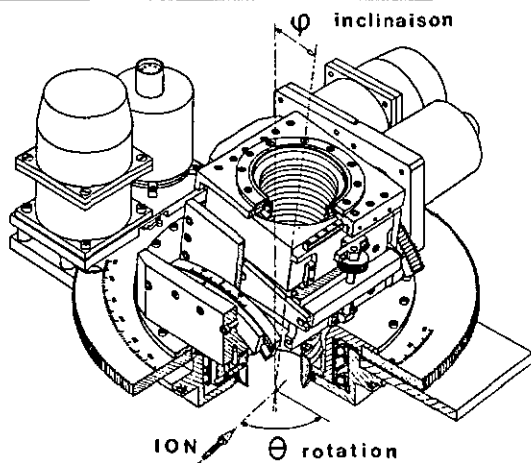


Fig.8

Goniomètre employé pour l'orientation et la translation du cristal par rapport au faisceau. La rotation et l'inclinaison sont contrôlées par des moteurs pas à pas.

### Orientation du cristal

L'alignement du cristal avec le faisceau se fait par la mesure des positions des puits planaires de canalisation dans l'espace ( $\theta, \phi$ ). L'intersection de ceux-ci définit la position

de la canalisation axiale (fig.9). Les puits planaires sont le résultat de la canalisation des ions incidents par les plans moléculaires (voir paragraphe 3.2.) ce qui produit une réduction du rendement d'ions rétrodiffusés. Ils sont obtenus en tournant le cristal autour de l'axe du faisceau et en enregistrant les ions rétrodiffusés sur une profondeur d'environ 250 nm près de la surface.

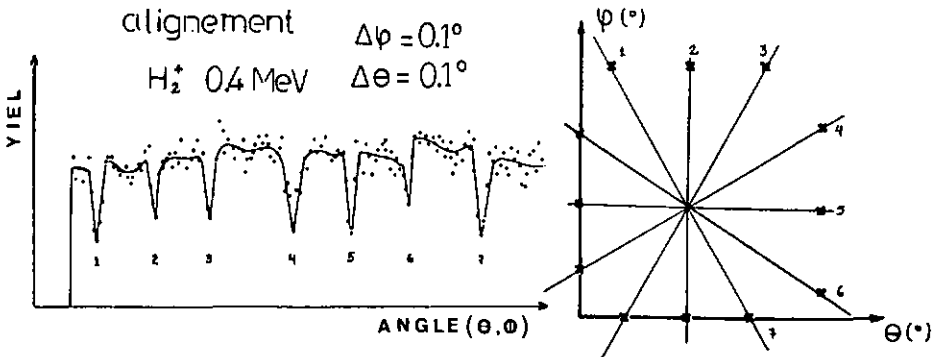


Fig.9 : Alignement du cristal avec le faisceau (voir texte). L'étoile à 12 branches dans la carte stéréographique est caractéristique de la symétrie hexagonale.

### Echantillons

Des blocs monocristallins d'un diamètre de 35 mm ont été gracieusement offerts par le Dr.J.H.Bilgam, de l'E.P.F. de Zürich. Les petits monocristaux utilisés dans nos mesures (8x8x3 mm) ont été découpés sur un tour refroidi par la vapeur d'azote liquide (-20°C). La surface de mesure est taillée avec une fraise de 8 mm  $\phi$  afin d'obtenir une surface plate. La soudure du cristal au porte-cristal se fait avec de l'eau bidistillée. Pour les expériences sur l'érosion à basse température, les films de glace amorphe s'obtiennent en introduisant de la vapeur d'eau bidistillée dans la chambre à diffusion au moyen d'un tube en acier inoxydable.

CHAPITRE 4

D E G A T S D E R A D I A T I O N

4.1. SITUATION ACTUELLE DE LA RECHERCHE

4.1.1. Introduction

Dans le domaine non relativiste, une particule chargée perd de l'énergie le long de son trajet dans la matière par des collisions inélastiques avec les électrons (excitation électronique) et par des collisions élastiques ou nucléaires (fig.10). Ces deux processus de perte d'énergie, appelés aussi pouvoir d'arrêt électronique  $\epsilon_e$  et nucléaire  $\epsilon_n$  (en  $eV cm^2$ ,  $\epsilon = N^{-1}dE/dx$  où  $N$  est la densité atomique de la cible), peuvent être liés à des dégâts dans la matière. Il faut remarquer que la pulvérisation est un type particulier de dégât (effet de surface)[28,29,38,49].

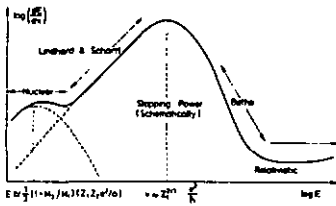


Fig.10  
Représentation schématique du pouvoir d'arrêt nucléaire et électronique en fonction de l'énergie de l'ion incident.

Traditionnellement, l'éjection d'atomes de la surface d'une cible bombardée avec des particules chargées a été désignée par des termes tels que pulvérisation, érosion, évaporation ou décapage de la surface. Actuellement ces termes sont employés couramment comme synonymes pour décrire les phénomènes de l'interaction entre les atomes ou molécules superficiels d'une cible et les ions incidents. L'émission d'atomes (ou de molécules) est mesurée convenablement en termes de rendement ou taux de pulvérisation  $S$  défini comme le nombre d'atomes qui sont éjectés de la surface par ion incident.

#### 4.1.2. Dégâts dans les isolants et la glace

La pulvérisation des isolants par des ions d'énergie élevée a attiré l'attention des chercheurs et suscité un vif intérêt pour la compréhension des mécanismes de conversion de l'énergie, déposée sous forme d'excitation électronique par l'ion incident, en énergie de déplacement atomique ou moléculaire dans le solide.

Actuellement il existe un grand nombre de travaux dans ce domaine; ainsi par exemple la pulvérisation des gaz moléculaires condensés ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ , etc.) et des gaz rares gelés a été étudiée en détail ces dernières années [29,31].

Il ressort de toutes ces études que le taux de pulvérisation n'est pas corrélé linéairement au pouvoir d'arrêt électronique  $\epsilon_e$  comme c'est le cas pour les collisions élastiques [28].  $S$  est plutôt de la forme  $S \sim (\epsilon_e)^n$  avec  $n \geq 2$  où la valeur  $n$  dépend de la combinaison ion/cible et du domaine d'énergie considéré. A basse température,  $S$  est indépendant de la température; toutefois lorsque celle-ci augmente, des effets thermiques se manifestent, donnant lieu à une contribution supplémentaire à  $S$ . Celle-ci suit généralement une loi exponentielle avec une énergie d'activation caractéristique des processus de diffusion [29] ou de sublimation [30] si la pression de vapeur est élevée.

Les particules éjectées sont essentiellement les atomes ou les molécules qui constituent la cible et elles sont neutres dans leur grande majorité (énergie  $\sim 1$  eV). Il peut également y avoir émission de nouvelles molécules (produits d'irradiation). Celles-ci peuvent se former dans le volume par des réactions chimiques similaires à celles existant en phase gazeuse et liquide.

En ce qui concerne la glace, l'ensemble des résultats obtenus par d'autres groupes de recherche peut se résumer de la façon suivante. Brown et al [29,29a] ont trouvé que le taux de

pulvérisation varie approximativement de manière quadratique avec  $\epsilon_e$  ( $S \sim \epsilon_e^2$ ) et qu'il est indépendant de la température au-dessous de  $-193^\circ\text{C}$ . Au-dessus de  $-193^\circ\text{C}$ ,  $S$  dépend de la température et augmente exponentiellement avec celle-ci. Dans ce domaine de température, une fraction des particules éjectées est constituée de molécules  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$  [29]. Ces expériences ont été faites seulement jusqu'à  $-120^\circ\text{C}$  et avec les ions  $\text{H}^+$ ,  $\text{He}^+$ ,  $\text{C}^+$  et  $\text{O}^+$ . Il n'existe pas d'autres travaux, à part des nôtres, au-dessus de  $-120^\circ\text{C}$ .

Seiberling et al [34] ont étudié la pulvérisation de la glace et de  $\text{UF}_6$  avec des ions  $\text{F}^+$  de 2 à 30 MeV. Dans ce cas le pouvoir d'arrêt électronique est 4 fois plus élevé que pour des  $\text{He}^+$  de 1 MeV et de ce fait la densité d'ionisation est aussi importante. Ce travail montre un taux de pulvérisation plutôt proportionnel à  $(\epsilon_e)^4$  et les auteurs concluent que la pulvérisation peut être décrite par le modèle dit "thermal spike". Une dépendance  $S \sim (\epsilon_e)^2$  est favorable au modèle "ion explosion" proposé par Brown et al [29a].

Il existe d'autres travaux sur l'érosion de la glace avec des ions de basse énergie ( $\text{H}_2^+$ ,  $\text{He}^+$ ,  $\text{N}^+$ ,  $\text{Ar}^+$  d'énergie  $\leq 2$  keV [46];  $\text{Ar}^+$  de 3 à 100 keV [47,48]). Les résultats sont expliqués par des collisions élastiques. Relevons simplement que de nouvelles molécules et des radicaux ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$ ) ont été observés parmi les molécules d'eau éjectées de la surface de la glace.

Pour terminer, nous allons résumer les résultats de Golecki [21] sur les dégâts des monocristaux, produits et analysés avec des  $\text{H}^+$  de 0,1 MeV entre  $-190^\circ\text{C}$  et  $-90^\circ\text{C}$ . Au-dessous de  $-180^\circ\text{C}$  les dégâts sont indépendants de la température; le cristal est rendu amorphe après une dose de  $1 \text{ H}^+/\text{canal} = 5,7 \cdot 10^{14} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ . Au-dessus de  $-180^\circ\text{C}$ , le mécanisme de formation des défauts dépend de la température. Pour une dose fixe, la production effective de défauts diminue entre  $-170^\circ\text{C}$  et  $-130^\circ\text{C}$  (énergie d'activation de 0,2 eV), elle passe par un minimum autour de  $-120^\circ\text{C}$ , et elle augmente rapidement entre

-100°C et -90°C avec une énergie d'activation de 0,4 eV. Le désordre observé a été attribué aux agrégats de lacunes et interstitiels. Toutefois, l'étude entre -120°C et -90°C n'a pas été faite en détail.

#### 4.1.3. Mécanismes responsables du déplacement d'atomes

Suivant le critère adiabatique de Bohr [35], les collisions proches ont une extension radiale  $r \ll r_0 = v/\omega$  où  $v$  est la vitesse de la particule chargée incidente et  $\hbar\omega$  est l'énergie de liaison électronique. Le temps d'une collision est  $\sim 10^{-17}$  s et celui d'une ionisation  $\sim 10^{-16}$  s.

Les électrons secondaires les plus rapides perdent rapidement ( $\sim 10^{-15}$  s) une partie de leur énergie en collisions inélastiques avec les atomes de la cible sur une distance approximativement égale au paramètre d'impact  $r_0 = 0,5$  nm. En moyenne, une à deux ionisations secondaires par ionisation primaire sont produites. Finalement les électrons secondaires de faible énergie et incapables d'ioniser s'étalent sur une distance d'environ 2 nm [37,39].

Après cette cascade d'ionisations, approximativement la moitié de l'énergie perdue par l'ion incident est emmagasinée sous forme d'énergie potentielle des paires électron-trou et sous forme de potentiel électrique des charges séparées. Environ 10% de l'énergie va aux excitations électroniques (sans ionisation). Le reste de l'énergie est contenu dans l'énergie cinétique des électrons secondaires (d'énergie  $\sim eV$ ). La densité linéaire d'ionisation primaire  $\lambda^{-1}$  peut être estimée à partir de l'énergie moyenne d'ionisation  $W (= 30$  eV pour la glace) et la perte d'énergie par la formule  $\lambda^{-1} = (dE/dx)_e/W = N^{-1} \epsilon_e/W$ .

A partir de la situation décrite ci-dessus, divers mécanismes ont été envisagés pour décrire le transfert de

l'énergie d'excitation électronique en énergie de déplacement atomique ou moléculaire dans la cible. La perte d'énergie des électrons secondaires par des collisions élastiques a été discutée par divers auteurs comme une source de génération des phonons dans le cristal. Notons toutefois que le temps nécessaire à la thermalisation des électrons est de  $\sim 10^{-12}$  s [30,36].

Si les charges électriques (électrons + ions) restent séparées suffisamment longtemps ( $\geq 10^{-13}$  s), des champs électriques répulsifs de grande intensité ( $\sim 10^9$  v/m) peuvent s'établir dans la zone ionisée; ces champs sont capables de déplacer les atomes ionisés loin de leurs sites d'équilibre en une sorte d'explosion [29a,38]. Ce modèle est connu sous le nom d'explosion coulombienne ("ion explosion"); une variante de ce modèle appelée "thermalized ion explosion" a été proposée par Seiberling et al [36].

Cependant, ces modèles ne sont pas tout à fait satisfaisants à cause du temps relativement long qu'ils supposent pour que le transfert d'énergie soit efficace, comme l'ont fait remarquer Johnson et Brown [37]. En effet, il n'est pas certain que les électrons secondaires restent loin de la zone ionisée; sous l'effet du champ électrique des charges séparées, ils peuvent retourner rapidement et se localiser autour de la zone ionisée pour former un plasma à deux composants en  $10^{-13}$  -  $10^{-14}$  s.

### Relaxation électronique

Les électrons "chauds" du plasma se refroidissent par des collisions avec les ions et les atomes neutres de la zone ionisée et des recombinaisons ion-électron ont lieu ultérieurement. Les atomes peuvent se relaxer par émission photo-nique et par des processus non-radiatifs.

Ritchie et Claussen [39] considèrent que la relaxation du plasma peut être un mécanisme efficace pour la génération

des phonons dans le cristal. Dans ce modèle, le gaz d'électrons chaud est entretenu par un processus Auger. Un tel processus est non-radiatif et l'énergie des électrons est postérieurement transférée au réseau par une cascade d'émission de phonons optiques. Le résultat final est l'existence d'atomes déplacés et d'excitations phononiques de faible énergie.

Un deuxième mécanisme de transfert d'énergie peut être envisagé à partir de la relaxation électronique proprement dite. Dans les isolants à large bande interdite, la recombinaison d'une paire électron-ion se fait généralement en deux étapes :

- i ) Un exciton faiblement lié est assez rapidement créé dans un état électronique supérieur. Cet état se relaxe vers les niveaux inférieurs en  $\sim 10^{-12}$  s essentiellement par des processus non-radiatifs (vibrationnels, dissociatifs) et il peut libérer  $\sim 20\%$  de l'énergie stockée par l'ionisation.
- ii) La relaxation des excitons auto-piégés à partir des niveaux excités les plus bas se fait principalement par émission photonique. Le caractère de la luminescence dépend de la température, de la structure des bandes excitoniques et de la nature de l'interaction exciton-phonon. Dans certains solides, les processus radiatifs et non-radiatifs peuvent entrer en compétition dans la relaxation à partir des niveaux les plus bas. Ces excitons ont une grande quantité d'énergie stockée et ils peuvent avoir de grandes longueurs de diffusion dans une substance cristalline. Si cette énergie est libérée près de la surface par un processus de désexcitation répulsive du type Pooley-Hersh [32,33], elle peut produire une émission d'atomes ou de molécules [40-42].

On sait maintenant qu'en phase gazeuse, des recombinaisons et des relaxations des états excités des molécules se réalisent couramment à partir des mécanismes dissociatifs répulsifs [43]. De telles recombinaisons dissociatives se produisent en des temps très courts qui peuvent être estimés par  $\tau_r \sim (r_+^2 \lambda / \alpha_r)$  où  $r_+$  est le rayon de la zone ionisée ( $\sim 0,5$  nm),  $\lambda$  est la distance entre deux ionisations primaires et  $\alpha_r$  est le taux de recombinaison. Pour la glace  $\alpha_r$  est de  $10^{-8}$  cm<sup>3</sup>/s [44]; avec  $\epsilon_e = \tilde{\epsilon} \times 10^{-15}$  eV cm<sup>2</sup> on obtient alors  $\tau_r \sim 10^{-12} / \tilde{\epsilon}$  secondes. Pour des valeurs de  $\tilde{\epsilon} = 40-70$  (cas des He<sup>+</sup> dans la glace), ce temps est très court et les recombinaisons dissociatives peuvent donc constituer un mécanisme de transfert d'énergie rapide et efficace. Johnson et Inokuti l'ont considéré comme un mécanisme possible de la pulvérisation [45].

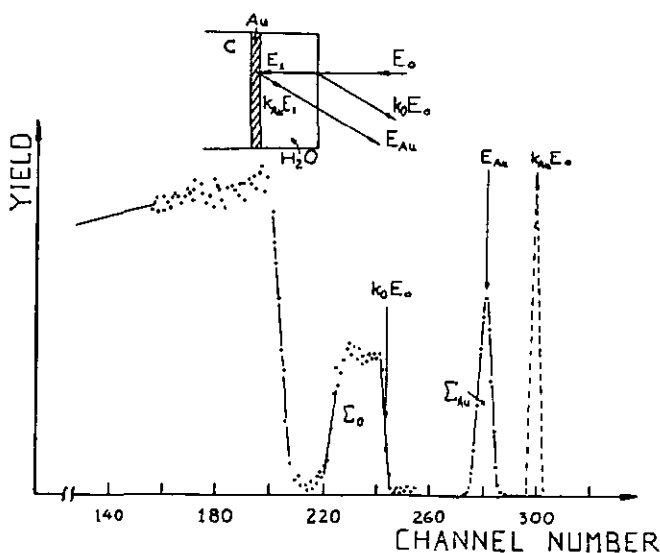


Fig.11 : H<sup>+</sup> de 1 MeV rétrodiffusés d'une cible (C + Au) recouverte d'une couche de glace. Le pic de l'or est déplacé du canal 300 au canal 280 après condensation de la couche de glace.

## 4.2. RESULTATS SUR LA PULVERISATION

### 4.2.1. Erosion des couches minces : $-130^{\circ}\text{C} \leq T \leq -60^{\circ}\text{C}$

La fig.11 montre un spectre RBS typique pour des  $\text{H}^+$  de 1 MeV obtenu à partir d'une couche fine d'or (5 nm) sur un substrat de carbone et recouverte d'une couche de glace amorphe. L'épaisseur de la couche peut être calculée de deux façons différentes : soit par intégration du pic de l'oxygène ( $\Sigma_{\text{O}}$ ) et de l'or ( $\Sigma_{\text{Au}}$ ), soit à partir du déplacement en énergie  $\Delta E = k_{\text{Au}} E_0 - E_{\text{Au}}$  du pic de l'or utilisé comme "marqueur". Le taux d'érosion S est déterminé à partir de la variation de l'épaisseur de la couche en fonction de la dose d'irradiation (les détails des calculs figurent dans l'appendice 1).

Les deux méthodes donnent la même valeur pour S dans la limite des erreurs expérimentales. Ceci signifie que la composition stoechiométrique de la couche ne change pas pendant l'irradiation. Nous avons employé surtout la seconde méthode. Elle est plus pratique lorsque l'érosion est importante; en effet, il est plus facile d'observer l'érosion à partir du spectre RBS de l'or car son enregistrement peut se faire avec de faibles doses grâce à sa section efficace de collision Rutherford élevée.

#### Effets de la dose et de l'épaisseur de la couche

Au-dessous de  $-100^{\circ}\text{C}$ , le taux de pulvérisation S ne dépend ni de l'épaisseur de la couche de glace déposée ni de la dose d'irradiation. Toutefois, ce comportement change à partir de  $-100^{\circ}\text{C}$  et on observe des effets non linéaires à des doses relativement élevées ( $\sim 7 \cdot 10^{15}$  ion/cm<sup>2</sup>). Dans le cas de films épais ( $N \cdot \Delta x \approx 10^{16}$  H<sub>2</sub>O/cm<sup>2</sup>) et après un bombardement prolongé, la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de l'or s'élargit notablement et, dans certains cas, il se partage en deux, avec un pic à haute énergie centré à la valeur  $k_{\text{Au}} E_0$ . Ceci signifie que la surface érodée n'est plus régulière, elle est de plus en plus vallonnée et finalement trouée.

Dans certains films dont l'épaisseur initiale était  $\leq 5 \cdot 10^{17} \text{H}_2\text{O}/\text{cm}^2$ , l'érosion devient moins importante lorsque l'épaisseur de la couche est diminuée de  $\sim 50\%$ . La fig.12 montre les résultats obtenus avec des  ${}^4\text{He}^+$  de 1,5 MeV à  $-100^\circ\text{C}$ . Le taux de pulvérisation augmente avec l'épaisseur du film et, à environ  $7 \cdot 10^{17} \text{H}_2\text{O}/\text{cm}^2$ , il devient indépendant de l'épaisseur.

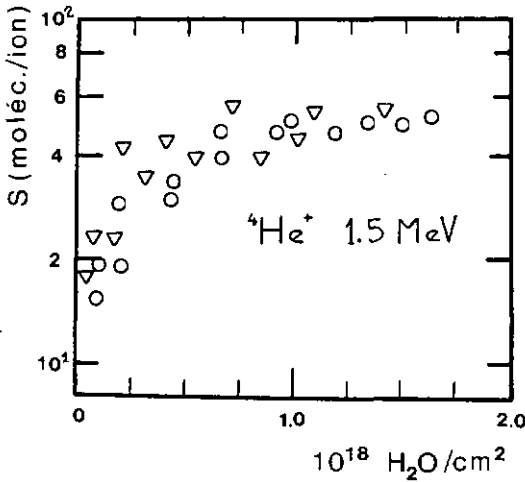


Fig.12  
Taux de pulvérisation en fonction de l'épaisseur du film de glace déposé. Mesures effectuées à  $-100^\circ\text{C}$  sur un substrat en Be ( $\nabla$ ) et sur un substrat en Cu (o).

#### Dépendance en température et en énergie

La fig.13a montre le taux de pulvérisation  $S$  en fonction de la température et de l'énergie pour les ions  $\text{H}^+$  et  $\text{He}^+$ . Vu que  $S$  dépend de l'épaisseur et de la dose, les valeurs reportées correspondent à l'érosion des films d'épaisseur  $\sim 10^{18} \text{H}_2\text{O}/\text{cm}^2$  avec des doses  $\leq 8 \cdot 10^{15} \text{ion}/\text{cm}^2$ .

Au-dessous de  $-80^\circ\text{C}$ ,  $S$  augmente exponentiellement avec l'inverse de la température. Deux énergies d'activation apparaissent clairement; l'une, d'environ 0,12 eV pour les  $\text{He}^+$ , et, l'autre de 0,05 eV correspondant à la pulvérisation produite par les  $\text{H}^+$  de 1 MeV (fig.13a).

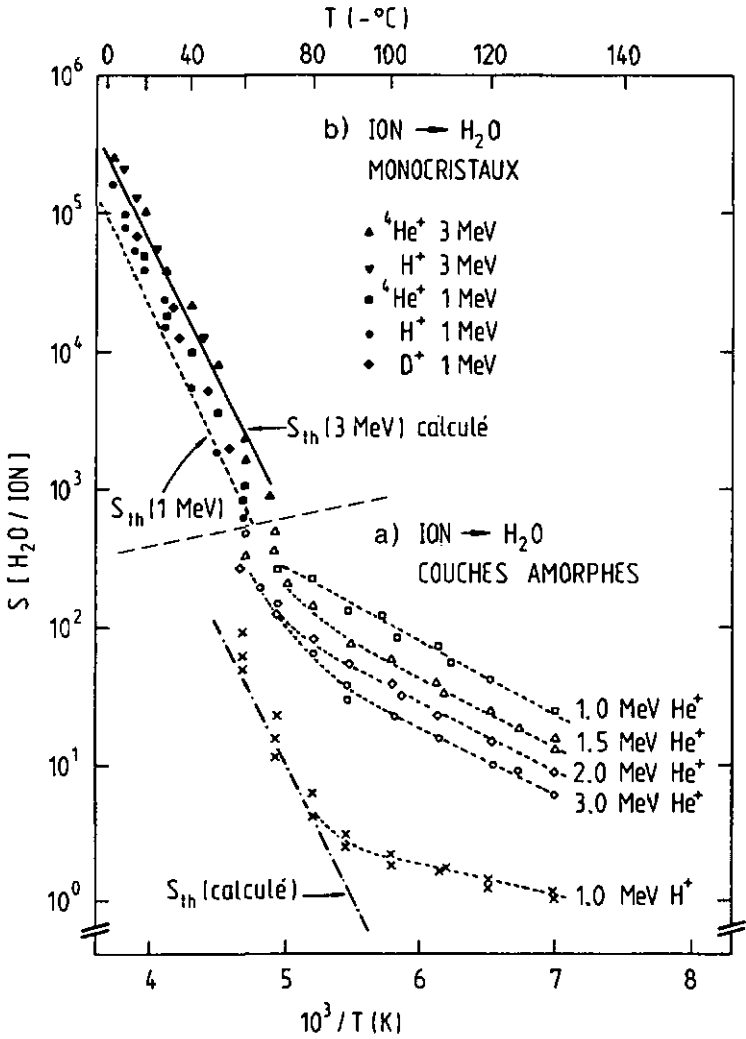


Fig.13 : a) Taux de pulvérisation des couches de glace amorphe déposées sur un substrat métallique. Les points reportés sont les valeurs moyennes de plusieurs mesures.

b) Taux de pulvérisation mesuré sur des cristaux massifs de glace monocristalline.  $S_{th}$  est la valeur estimée à partir d'un modèle simple d'évaporation.

A température fixe, l'érosion dépend également de l'énergie du faisceau, plus exactement du pouvoir d'arrêt électronique. Contrairement à la proposition de Brown et al [29],  $S$  n'est pas linéaire en  $\epsilon_e$ , là différence la plus marquée apparaît pour les ions  $H^+$ . Ce comportement montre que l'éjection des molécules dans la glace dépend de la densité d'ionisation. Des processus coopératifs jouent probablement un rôle important dans les mécanismes de transfert d'énergie et de diffusion des produits de la radiation.

Discutons maintenant spécifiquement le cas des  $He^+$ , étant donné qu'ils présentent les mêmes caractéristiques. Dans le but de déterminer une relation entre la pulvérisation et l'énergie déposée par l'ion incident, nous avons représenté l'expression  $\log[(S-S_0)/(\epsilon_e)^n]$  en fonction de  $1/T$  pour diverses valeurs de  $n$ .  $S_0$  est le taux de pulvérisation indépendant de la température observé à basse température [29]. Le taux de pulvérisation semble varier avec  $(\epsilon_e)^4$  comme le montre la fig.14. Toutefois les valeurs correspondant aux  $He^+$  de 3 MeV sont légèrement plus éloignés de l'ensemble de points.

Citons, dans ce contexte, la quantité  $dJ/dx$  nommée "ionisation spécifique primaire" qui a été souvent proposée par divers chercheurs à la place de  $(dE/dx)_e$  pour décrire la pulvérisation ou la formation de traces (tracks) dans certains isolants (notamment le nitrate de cellulose et le mica) [34,36,38]. Elle a été calculée par Bethe [51] et dans le cas non-relativiste ( $\beta = v/c < 0,1$ ) se réduit à

$$dJ/dx = A(Z_e/\beta)^2 \ln(B\beta^2) \quad (4-1)$$

La charge effective de l'ion lorsqu'il traverse la cible peut se calculer à partir de la formule donnée par Heckman [52]

$$Z_e = Z(1-10^{-137r}) \quad (4-2)$$

avec  $r = \beta/(32^{0.55})$ . Pour  $\beta \ll 1$ ,  $(dE/dx)$  et  $(dJ/dx)$  dépendent de manière identique des paramètres  $Z_e$  et  $B$ ; ce dernier contient les propriétés de la cible, telles que l'énergie moyenne d'ionisation. Les valeurs de  $A$  et  $B$  sont difficiles à cal-

culer ou à mesurer dans les matériaux, raison pour laquelle les valeurs de  $(dJ/dx)$  sont relativement peu sûres. En utilisant A et B comme paramètres ajustables nous avons trouvé que S est aussi proportionnelle à  $(dJ/dx)^4$  ce qui livre un meilleur accord avec l'expérience que  $(\epsilon_e)^4$  (fig.14).

Autour de  $-80$  °C, le comportement de S avec la température et avec l'énergie change radicalement. L'érosion devient plus importante et sa dépendance en énergie est moins marquée que celle observée au-dessous de  $-80$ °C. Le flux d'évaporation à travers le petit orifice de la buse est faible

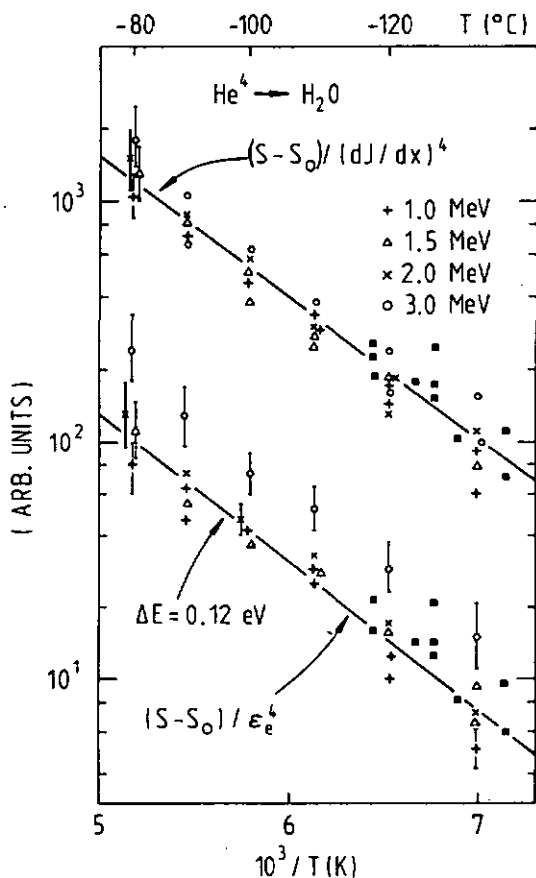


Fig.14  
Taux de pulvérisation des couches de H<sub>2</sub>O amorphe proportionnel à  $(\epsilon_e)^4$  et à  $(dJ/dx)^4$ . Les points ■ ont été repris de la réf.[29].  $(dJ/dx)$  est calculé avec  $B = 2 \cdot 10^4$ .

E(MeV)	$Z_e$	$(dJ/dx)/A \cdot 10^4$
1,0	1,63	1,15
1,5	1,74	1,02
2,0	1,81	0,91
3,0	1,88	0,75

comparé au flux d'érosion produit par le faisceau \*. Si on suppose que ces deux effets s'additionnent linéairement, la contribution du premier n'arrive pas à expliquer cette brusque augmentation de S observée entre  $-80^{\circ}\text{C}$  et  $-60^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.2.2. Erosion de monocristaux entre $-70^{\circ}\text{C}$ et $-10^{\circ}\text{C}$

Au-dessus de  $-60^{\circ}\text{C}$  l'étude de l'érosion de couches déposées devient pratiquement impossible à cause des valeurs très élevées de S. Dans le cas de cristaux massifs, une érosion importante donne lieu à une distorsion de la forme du spectre RBS due à un changement des conditions géométriques

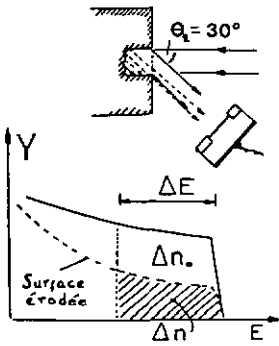


Fig.15 : Représentation schématique de la diminution du nb. d'ions rétrodiffusés à cause de la surface de la glace fortement érodée.

dans lesquelles les ions sont rétrodiffusés par la surface érodée (fig.15). Dès lors, le taux d'érosion peut être estimé à partir de l'ombre portée sur le détecteur de la façon suivante. A l'aide d'un analyseur monocanal on fixe une fenêtre d'énergie  $\Delta E$  et on enregistre le nombre  $\Delta n$  d'ions qui sont rétrodiffusés en fonction du temps (dose). L'estimation de S se fait à partir de la variation de  $\Delta n$  avec la dose (appendice 1). Le flux ionique employé ici est de  $4 \cdot 10^{13} \text{ ion/cm}^2 \text{ s}$ .

L'érosion a été faite sur le plan basal des monocristaux de  $\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{D}_2\text{O}$ . Aucune différence importante n'a été remar-

(\*) A  $-60^{\circ}\text{C}$  le pompage par la buse, estimé par RBS, est de  $2 \cdot 10^{14} \text{ H}_2\text{O/cm}^2$ . Pour une densité de courant de  $2 \cdot 10^{13} \text{ ion/cm}^2 \text{ s}$ , avec  $S=500 \text{ H}_2\text{O/He}^+$  et  $S=50 \text{ H}_2\text{O/H}^+$ , on obtient des flux d'érosion de  $\phi(\text{He}^+) \approx 10^{16}$  et  $\phi(\text{H}^+) \approx 10^{15} \text{ H}_2\text{O/cm}^2 \text{ s}$ , respectivement.

quée entre  $S(H_2O)$  et  $S(D_2O)$ . Les résultats obtenus peuvent se résumer de la façon suivante :

- ) Le taux d'érosion augmente exponentiellement avec l'inverse de la température, suivant une loi d'Arrhenius dont l'énergie d'activation est de 0,5 eV, indépendamment de l'énergie et de la nature de l'ion incident (fig.13b).
- ) Le comportement de  $S$  avec l'énergie diffère de celui observé à basse température ( $T \leq -80^\circ C$ ); selon toute apparence, des ions de 3 MeV semblent produire une érosion plus importante. Nous n'avons pas observé une augmentation importante de  $S$  avec le flux pour des valeurs comprises entre  $2 \cdot 10^{13}$  et  $10^{14}$  ion/cm<sup>2</sup> s.
- ) Les résultats sont reproductibles avec une erreur  $\leq 30\%$ ; dans certains cas on a observé des variations plus importantes qui peuvent être attribuées à des propriétés intrinsèques de la glace à l'endroit de l'irradiation.
- ) Entre  $-30^\circ C$  et  $-10^\circ C$ , nous avons éprouvé la validité de la méthode employée pour déterminer  $S$  à partir de répliques de la surface érodée obtenues à l'aide d'un produit de Woodhill Permatex vendu sous le nom de "Retouche Email". La réplique est observée au microscope optique. La forme du puits d'érosion est légèrement conique et le volume décapé est en accord à 50% près avec celui estimé par la méthode de "l'ombre portée".

#### Echauffement local et effet de sublimation

La glace est en équilibre thermodynamique avec sa vapeur et, de ce fait, les taux de sublimation et de condensation sont égaux. Ce flux moléculaire d'équilibre devient important à haute température à cause de la pression de vapeur élevée de la glace. Dans ces conditions une faible élévation de la température de l'endroit irradié par le faisceau peut causer une évaporation importante par cryopompage.

Pour fonder cette hypothèse nous avons estimé le flux moléculaire hors équilibre  $\Delta\phi$  (moléc./cm<sup>2</sup>s) causé par une élé-

variation de température  $\Delta T$  de la tache irradiée. Les molécules quittent une surface à température  $T + \Delta T$  pour se condenser sur une autre surface à température  $T$ , ce qui permet d'écrire

$$\Delta\phi = \phi(T + \Delta T) - \phi(T) \quad (4-3)$$

A partir de la théorie cinématique des gaz [49,50] on obtient

$$\Delta\phi(T, \Delta T) = \frac{\alpha P(T)}{\sqrt{2\pi kMT}} \left[ \sqrt{\frac{T}{T+\Delta T}} \times \exp\left(\frac{E_v}{kT} \times \frac{\Delta T}{T+\Delta T}\right) - 1 \right] \quad (4-4)$$

$$\Delta\phi(T, \Delta T) = \phi(T) F(T, \Delta T) \quad (4-5)$$

avec,  $\alpha$  = coefficient de condensation effectif,  $k$  = cte. de Boltzmann,  $M$  = masse de la molécule d'eau,  $E_v$  = énergie de sublimation et  $P(T)$  = pression de vapeur.

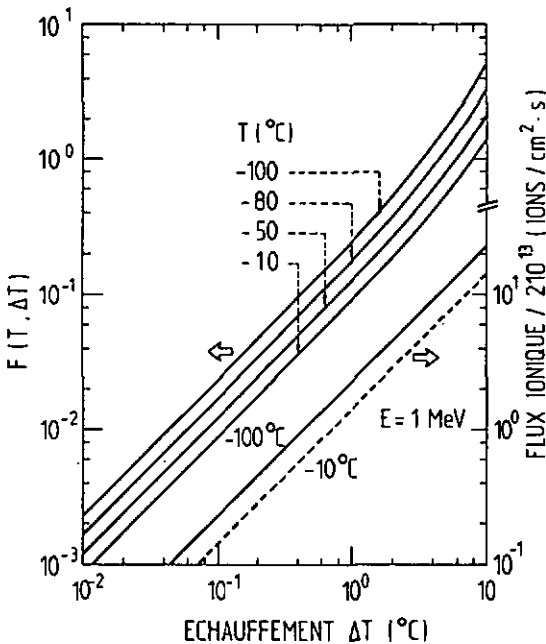


Fig.16  
Variation de  $F(T, \Delta T)$  en fonction de l'échauffement  $\Delta T$  de la glace irradiée de manière continue par le faisceau ionique. Les calculs ont été faits pour 4 températures différentes (voir texte).

L'augmentation de température  $\Delta T$  due à l'échauffement par un faisceau de particules chargées qui arrivent de manière continue sur une cible massive de conductivité thermique  $\kappa(T)$  peut être estimée à partir de la formule établie par Golecki [21]

$$\Delta T = \frac{r}{2\kappa(T)} \times V \times I \quad (4-6)$$

où  $r$  est le rayon de la section du faisceau,  $V$  est la tension d'accélération et  $I$  est le flux ionique ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

Nous avons reporté sur la fig.16 la fonction  $F(T, \Delta T)$  ainsi que  $\Delta T(I, V)$  donné par l'équation (4-6) où les valeurs de  $\kappa(T)$  employées sont celles données par Slack [53] (avec  $r=0,1$  mm). Pour les calculs de  $\Phi(T)$  nous avons utilisé les valeurs de  $\alpha(T)$  données par Hobbs [1, p.443] et  $P(T)$  a été tiré de A.I.P. Handbook (1972).

En divisant  $\Delta\Phi$  par le flux ionique  $I$ , on obtient le taux d'évaporation thermique  $S_{th}$  ( $\text{H}_2\text{O}/\text{ion}$ ) qui peut être comparé au taux d'érosion observé expérimentalement. Ceci est représenté dans la fig.13b. Le  $S_{th}$  a été calculé pour 1 et 3 MeV. On voit que  $S_{th}$  est bien du même ordre de grandeur que  $S$ .

La pulvérisation observée sur des films de glace entre  $-80^\circ\text{C}$  et  $-60^\circ\text{C}$  (fig.13a) peut aussi se justifier de la même façon. En effet, une partie seulement de l'énergie est absorbée par la couche de glace, le reste de l'énergie étant dissipé dans le substrat métallique.  $\Delta T$  est estimé en remplaçant dans la formule (4-6) le terme  $V$  par  $N\Delta x \epsilon_e / e$  (où  $e$  est la charge de l'électron et  $N\Delta x \approx 2 \cdot 10^{16} \text{H}_2\text{O}/\text{cm}^2$  l'épaisseur de la couche). Dès lors, entre  $-80^\circ\text{C}$  et  $-60^\circ\text{C}$ , on obtient un  $\Delta T = 2 \cdot \tilde{\epsilon}_e \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}$  \*. Le terme  $\tilde{\epsilon}_e$  varie entre 70 et 40 pour les  $\text{He}^+$  de 1 à 3 MeV et pour les  $\text{H}^+$  de 1 MeV  $\tilde{\epsilon}_e$  vaut 8. Le taux

(\*) Avec  $l = 4 \cdot 10^{13} \text{ ion}/\text{cm}^2 \text{ s}$ ,  $r = 0,1 \text{ mm}$ ,  $\epsilon_e = \tilde{\epsilon}_e \cdot 10^{-15} \text{ eVcm}^2$  et  $\kappa \approx 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ Watt}/\text{cm}^2 \text{ K}$ . D'autre part, à  $-80^\circ\text{C}$ ,  $\Phi(T)$  est de  $3,2 \cdot 10^{16} \text{H}_2\text{O}/\text{cm}^2 \text{ s}$  et  $P(T) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}$ .

d'évaporation estimé ainsi a été reporté sur la fig.13a. Dans ce cas on trouve un bon accord entre  $S_{th}$  (calculé) et les valeurs observées expérimentalement dans le cas des  $H^+$  de 1 MeV.

#### 4.3. DEGATS DE RADIATION DANS LES MONOCRISTAUX

Les monocristaux de glace ont été irradiés parallèlement à l'axe c avec un flux ionique de l'ordre de  $10^{13}$  ion/cm<sup>2</sup>s =  $1,75 \cdot 10^{-2}$  ion/s.canal (la surface d'un canal dans le plan basal est de  $0,175$  nm<sup>2</sup>). Ce flux choisi est un compromis entre un rendement "raisonnable" d'ions rétrodiffusés et un échauffement minimal de la glace par le faisceau. Le rendement minimal  $\chi_{min}(z_0)$  a été mesuré sur une profondeur de  $z_0 = 60$  nm pour les  $He^+$  et de  $z_0 = 200$  nm pour les  $H^+$  derrière le pic de surface à l'aide d'un analyseur monocanal. Des spectres RBS ont aussi été enregistrés de façon systématique pendant la formation des dégâts.

##### 4.3.1. Dégâts entre -120°C et -80°C

###### Dégâts dus aux ions $He^+$

Les changements de  $\chi_{min}$  en fonction de la dose D, de la température T et de l'énergie E sont représentés sur les fig. 17a,b et 18a,b. A température fixe, le rendement minimal augmente avec la dose et tend de façon asymptotique à une valeur maximale où des oscillations et des chutes assez importantes sont observées. Des chutes sont aussi observées dans les premiers stades de la formation de défauts et elles deviennent particulièrement importantes au-dessus de -100°C.

Les courbes obtenues avec des  $^3He^+$  de 2 MeV présentent une particularité intéressante surtout à -110°C (fig.18b). On distingue nettement deux niveaux dans la formation de défauts; tout d'abord,  $\chi_{min}$  augmente lentement avec la dose puis pour des doses modérées (10-50 ion/canal) on observe des

plateaux. Le deuxième niveau se caractérise par une augmentation plus rapide du rendement minimal ( $D \geq 60$  ion/canal). Le même comportement, mais moins marqué, est également observé avec des  ${}^4\text{He}^+$  de 2 MeV (fig.18a) et avec des  $\text{H}^+$  de 1 MeV (fig.17a).

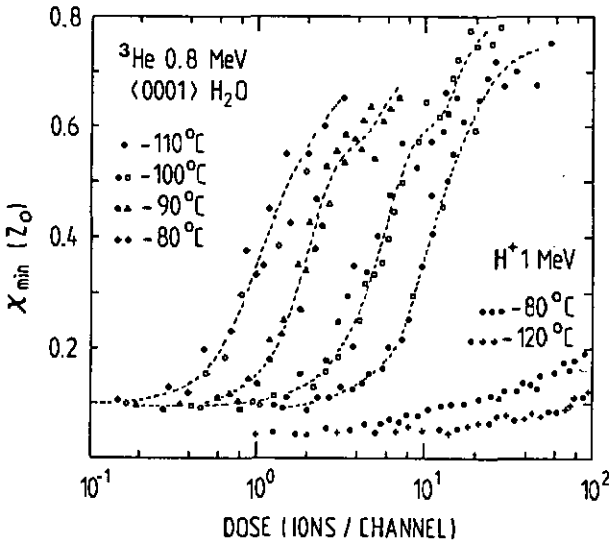


Fig.17a

Courbes de dégâts dans la glace irradiée avec des  ${}^3\text{He}$  de 0,8 MeV et avec des  $\text{H}^+$  de 1 MeV; les points en noir et en blanc se réfèrent à deux cristaux différents.

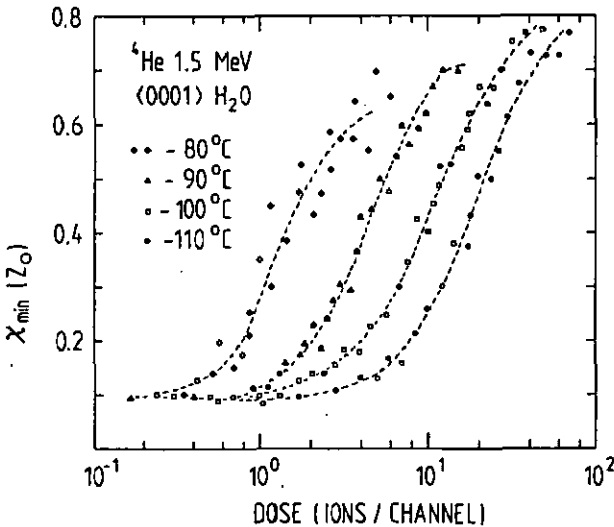


Fig.17b

Glace irradiée avec des  ${}^4\text{He}$  de 1,5 MeV. Les lignes discontinues ont été tracées uniquement pour mieux visualiser les courbes.

Le comportement de  $\chi_{\min}$  avec T montre que la sensibilité aux dégâts s'aggrave lorsque la température augmente (les courbes de dégâts sont déplacées vers les doses faibles). Ainsi donc à  $-80^{\circ}\text{C}$ , 1  $^3\text{He}^+$ /canal produit un désordre correspondant à  $\chi_{\min} = 0,4$  tandis qu'à  $-110^{\circ}\text{C}$  le même désordre est

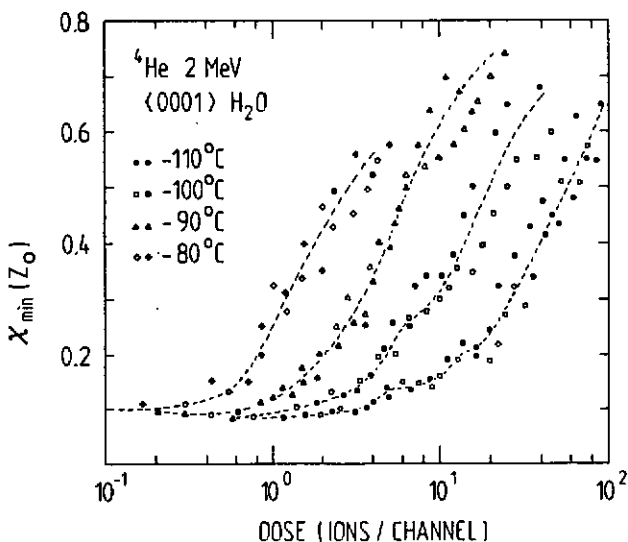


Fig.18a

Dépendance du rendement minimal en fonction de la dose (1 ion/canal =  $5,7 \cdot 10^{14}$  ion/cm<sup>2</sup>). Glace irradiée avec des  $^4\text{He}^+$  de 2 MeV.

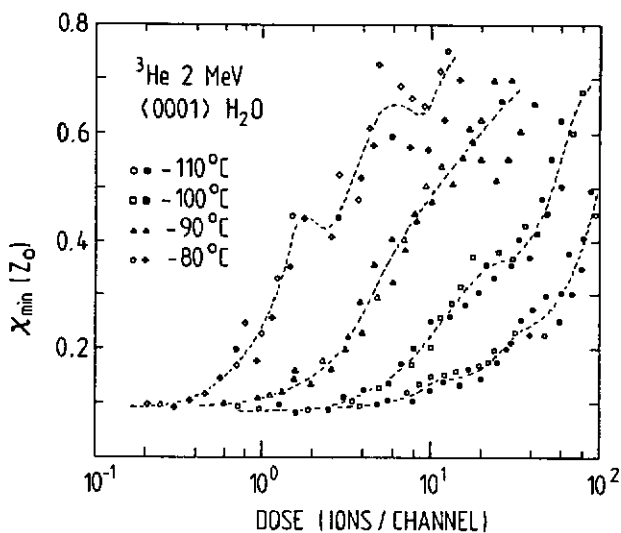


Fig.18b

Production de dégâts dans la glace avec des  $^3\text{He}^+$  de 2 MeV. On observe des chutes et des "plateaux" dans les courbes des dégâts.

atteint avec une dose 10 fois plus grande. En accord avec nos résultats sur l'érosion, les dégâts dans le volume dépendent aussi de  $\epsilon_e$ . On peut le mieux observer ce comportement en comparant les courbes des dégâts produits par les ions  ${}^3\text{He}^+$  et  ${}^4\text{He}^+$  de même énergie (2 MeV) mais qui ont différentes valeurs de  $\epsilon_e$  dans la glace (fig.18a,b).

#### Dégâts produits par les $\text{H}^+$ de 1 MeV

Contrairement aux  $\text{He}^+$ , les protons produisent moins de dégâts dans la glace. Sur la fig.17a nous avons représenté à titre de comparaison, le comportement de  $\chi_{\min}$  en fonction de la dose pour deux températures,  $-120^\circ\text{C}$  et  $-80^\circ\text{C}$ . Les dégâts augmentent très lentement avec la dose et avec la température, le  $\chi_{\min}$  ne dépasse jamais 0,2 même pour des doses de  $100 \text{ H}^+/\text{canal}$ .

#### Activation thermique et section efficace de production de défauts

Une caractéristique intéressante des courbes  $\chi_{\min}(T, D, \epsilon_e)$  est qu'elles ont toutes la même allure (excepté celles des  $\text{H}^+$ ) et peuvent se superposer par un simple décalage le long de l'échelle logarithmique de la dose. Un tel comportement a aussi été observé à basse température ( $T < -120^\circ\text{C}$ ) où la sensibilité aux dégâts de radiation augmente lorsque la température décroît [21].

L'analyse de nos résultats est compliquée par l'existence de deux effets supplémentaires, l'érosion de la surface et la régénération des défauts thermiquement activée et qui a été observée au-dessus de  $-100^\circ\text{C}$ . Ces effets peuvent modifier sensiblement l'allure des courbes  $\chi_{\min}$ .

Une première évidence de l'existence d'une activation thermique peut être obtenue de la façon suivante. Pour une énergie donnée, on fixe arbitrairement un niveau de désordre, par exemple  $\chi_{\min}' = 0,5$  pour les  ${}^3\text{He}^+$  de 0,8 MeV, et on représente la dose  $D$  nécessaire pour atteindre ce niveau en fonction de

$1/T$  sur une échelle semilogarithmique. En employant le même procédé pour les autres énergies, on obtient une loi linéaire entre  $-100^\circ\text{C}$  et  $-80^\circ\text{C}$  avec une énergie d'activation de  $0,27\text{ eV}$  (fig.19). A température fixe et pour des doses équivalentes, le niveau de désordre dépend de la perte d'énergie électronique. Bien que  $\epsilon_e$  soit à l'origine des dégâts dans la glace, la nature de ces derniers n'est pas connue exactement. La canalisation peut fournir quelques renseignements à ce sujet [72,73,76].

Près de la surface ( $z \leq 100\text{ nm}$ ), la concentration des défauts  $N_D$  peut être approchée à 10% près par l'équation

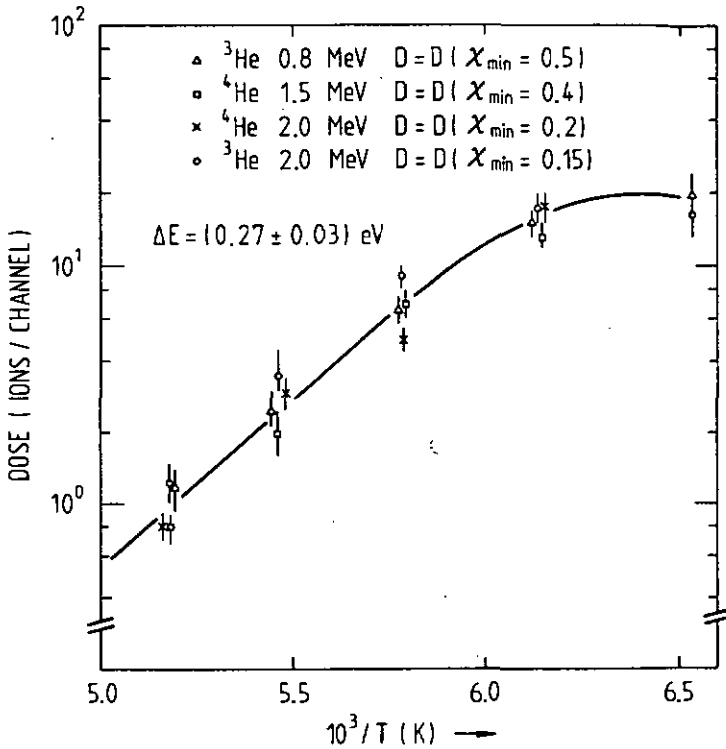


Fig.19 : Doses fixées arbitrairement (voir texte) en fonction de  $1/T$  pour différentes énergies.

$$\frac{X_{\min}^d - X_{\min}^v}{1 - X_{\min}^v} = N_d/N \quad (4-7)$$

où  $X_{\min}^v$  est le rendement d'un cristal non endommagé [72]. Nos résultats montrent que  $N_d$  dépend de la température, de la dose et de  $\epsilon_e$  et on peut poser en première approximation

$$N_d(T, D, \epsilon_e)/N = \sigma_d(T, \epsilon_e)D \quad (4-8)$$

$N$  est la densité moléculaire de la glace et  $\sigma_d$  est la section efficace de production de défauts. Malheureusement  $\sigma_d$  n'est pas connue et une approximation de celle-ci est assez difficile car elle est le résultat de deux processus complexes. Le premier est la formation des défauts primaires issus directement de l'ionisation et le deuxième correspond aux mécanismes de diffusion et de recombinaison de défauts formant ultérieurement de nouvelles espèces.

En conséquence,  $\sigma_d$  peut être décrit par le produit  $\sigma_i(\epsilon_e)F(T, \epsilon_e)$ . La section efficace de production des défauts primaires  $\sigma_i$  dépend de la densité d'ionisation  $\lambda^{-1} \sim \epsilon_e$ . La fonction  $F$  qui décrit les recombinaisons ultérieures peut dépendre de la température, de  $\epsilon_e$  et fait intervenir des effets coopératifs dans la zone ionisée. Dès lors, par analogie aux résultats obtenus pour la pulvérisation nous supposons que  $\sigma_d$  a la forme suivante :  $\sigma_d \sim (\epsilon_e)^n \exp(-\Delta E/kT)$  avec  $n \geq 1$ . La concentration de défauts peut alors s'écrire

$$N_d \sim (\epsilon_e)^n D \exp(-\Delta E/kT) \quad (4-9)$$

Afin d'éprouver cette hypothèse nous avons essayé de représenter les courbes de dégâts en fonction de  $(\epsilon_e)^n D$  pour diverses valeurs de  $n$ . Les courbes se superposent assez bien pour  $n = 2$ . Toutefois la représentation est bien meilleure si on emploie  $(dJ/dx)$  au lieu de  $\epsilon_e$  (fig.20). Nous l'avons gardé pour être cohérent avec nos résultats sur l'érosion. Le paramètre  $(dJ/dx)^2 D$  peut être interprété comme une dose spéci-

fique nécessaire à la formation du désordre observé par la canalisation. Dans cette nouvelle représentation, l'équation (4-9) donne une énergie d'activation de 0,3 eV.

#### 4.3.2. Dégâts au-dessus de $-80^{\circ}\text{C}$

Une étude détaillée des dégâts par canalisation est difficile à réaliser au-dessus de  $-80^{\circ}\text{C}$  à cause de la pulvérisation de la surface et des effets de régénérescence cristalline. Un bombardement prolongé creuse suffisamment l'échan-

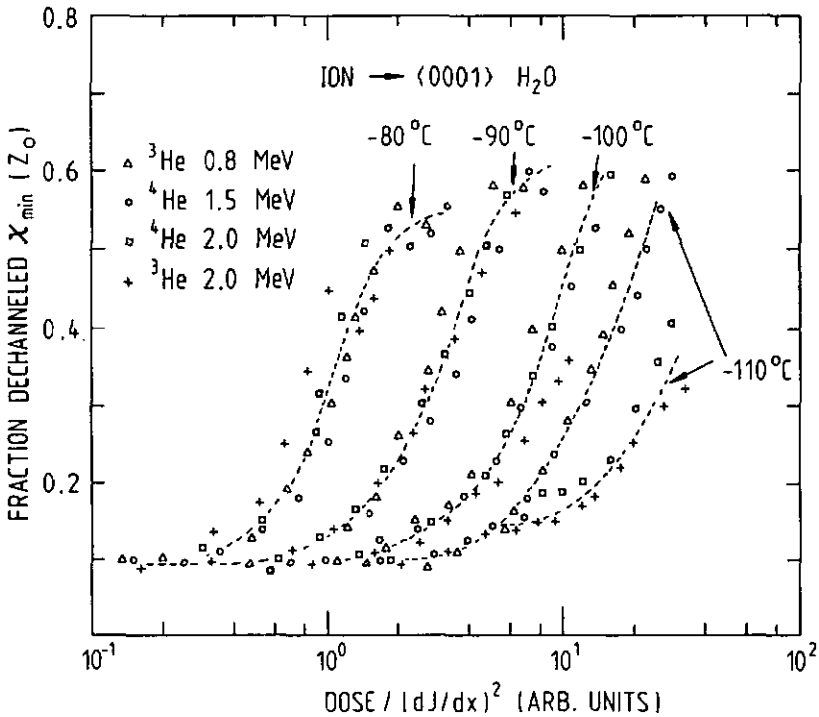


Fig.20 : Courbes de dégât à température fixe en fonction du paramètre  $(dJ/dx)^2 \times \text{Dose}$ .

tillon pour changer la symétrie de la surface, ce qui se manifeste par une déformation du spectre RBS de la canalisation. La régénérescence de la structure cristalline est assez importante. Un cristal fortement endommagé se régénère dans les quelques minutes qui suivent l'interruption du faisceau comme cela est illustré à la fig.21. Les courbes  $\chi(z)$  ont été obtenues avec une dose de 0,5 ion/canal. A  $-80^{\circ}\text{C}$ , un cristal irradié avec une dose de  $2 \text{ }^3\text{He}^+(0,8 \text{ MeV})/\text{canal}$  donne un  $\chi_{\min}$  de 0,55. Trois et cinq minutes après l'interruption du faisceau, de nouvelles mesures de  $\chi_{\min}$  donnent seulement de valeurs de 0,3 et 0,2 respectivement. Le même comportement est observé à  $-70^{\circ}\text{C}$  et  $-50^{\circ}\text{C}$  mais avec moins de dégâts pour la même dose.

Ces résultats ne sont pas reproductibles et ils varient beaucoup d'une mesure à l'autre. Ainsi à  $-70^{\circ}\text{C}$  on a observé des cas de recristallisation presque complète après seulement quelques dizaines de secondes. Dans d'autres cas la régénérescence est partielle et peut durer de 5 à 10 minutes ou même plus. D'autre part, des échantillons irradiés de manière continue avec des doses identiques présentent une grande fluctuation du désordre observé.

Le dépouillement de tels résultats est compliqué; la diminution du  $\chi_{\min}$  avec la température peut être due à une récupération instantanée du cristal, à un mécanisme qui produit moins de défauts ou à une combinaison de ces deux effets. Au-dessus de  $-50^{\circ}\text{C}$ , il y a toujours formation de défauts (semblable au comportement à  $-50^{\circ}\text{C}$  montré à la fig.21) pour des doses plus grandes que 1 ion/canal. A des doses plus faibles ou égales que 0,5 ion/canal, aucun effet significatif n'est observé.

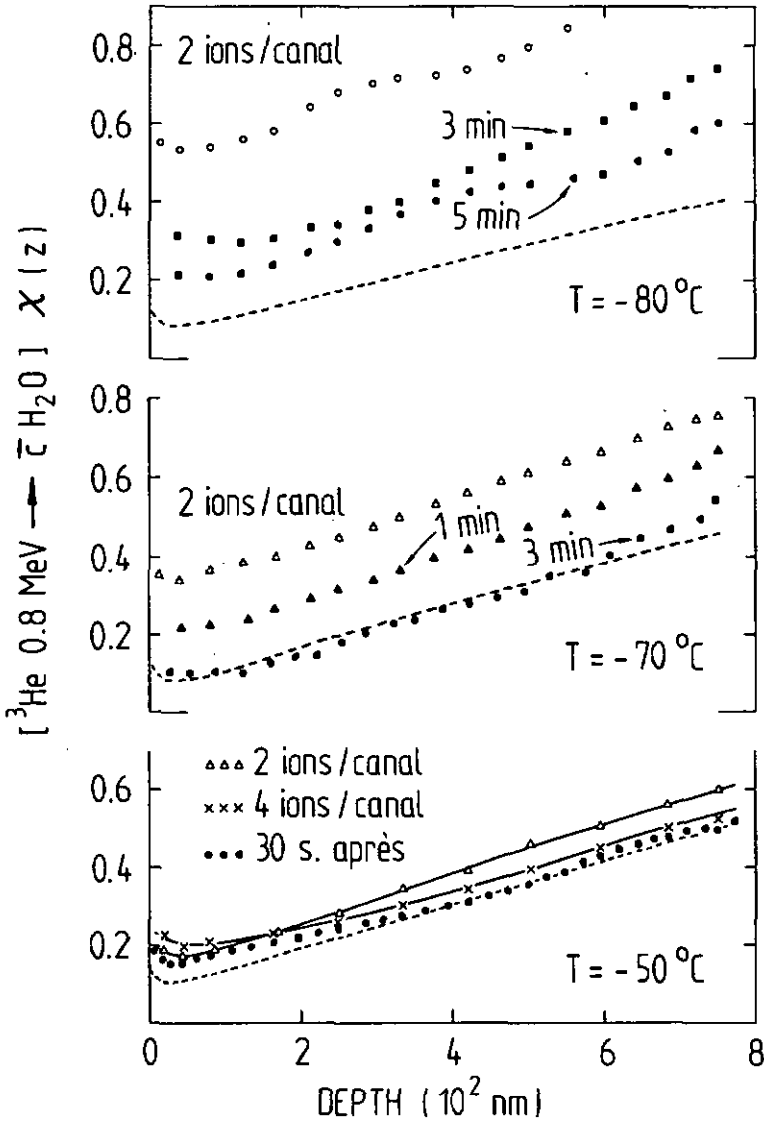


Fig.21 : Dégâts de radiation à haute température et effets de régénérescence cristalline. La courbe en tirets est le rendement minimal mesuré sur un cristal non endommagé. La dose employée pour les mesures est de 0,5 ion/canal.

#### 4.4. DISCUSSION

Nous proposons la relaxation électronique non-radiative comme mécanisme primaire pour décrire l'éjection des molécules et la formation de défauts dans la glace. Le modèle de la relaxation d'excitons a été appliqué aux halogénures alcalins et aux cristaux de gaz rares avec un certain succès sur la base de la luminescence observée dans ces cristaux [40-42,45]. Un tel modèle ne peut être appliqué à la glace irradiée que sous certaines réserves en attendant que l'identité des espèces luminescentes et de leurs précurseurs soit complètement connue [54] (appendice 2-A).

Au paragraphe 4.1.3., nous avons présenté les deux étapes de la relaxation des excitons dans les cristaux moléculaires. Nous rappelons que cette relaxation se fait essentiellement par des mécanismes dissociatifs entre les états électroniques supérieurs et par émission photonique ou par de processus non-radiatifs à partir des niveaux électroniques les plus bas (voir appendice 2-B).

L'état actuel de nos résultats et de ceux de la luminescence ne permet pas de préciser lequel des deux mécanismes de relaxation est le plus important. Toutefois, l'accroissement de l'intensité lumineuse de la glace irradiée avec des  $H^+$  de 1 MeV accompagné d'une diminution de dégâts dans le volume (appendice 2-A), nous fait supposer que le déplacement de molécules dans la glace se fait efficacement à partir de la relaxation répulsive des excitons des niveaux excités les plus bas.

#### Pulvérisation entre -130°C et -80°C

L'éjection des molécules peut se faire à partir de la désexcitation répulsive d'excitons piégés près de la surface. Si les excitons créés loin de la surface sont mobiles, ils peuvent migrer et être trappés à la surface ce qui augmente la densité d'excitons piégés et favorise l'existence des processus coopératifs responsables de la dépendance  $S \sim (\tau_e)^4$ .

Les observations des dégâts produits dans la glace avec des  $H^+$  de 0,1 MeV entre  $-180^\circ C$  et  $-130^\circ C$  viennent confirmer cette hypothèse. En effet Golecki [21] a observé que les défauts se forment et s'accumulent préférentiellement à la surface de la glace. De plus, l'énergie d'activation de 0,11 eV déterminée par Golecki, correspondant aux chutes de  $\chi_{\min}$ , a la même valeur que celle obtenue pour la pulvérisation dans notre travail.

La diffusion d'excitons permet d'expliquer les effets de la dose et de l'épaisseur des films sur la pulvérisation. Dans des films d'épaisseur inférieure à  $7 \cdot 10^{17} H_2O/cm^2 = 220$  nm, une partie de l'énergie livrée par l'ion incident est transférée au substrat par la diffusion d'excitons ce qui diminue l'effet d'érosion. La valeur limite de 220 nm, pour laquelle  $S$  devient indépendant de l'épaisseur, correspondrait à la longueur de diffusion de l'exciton dans la glace. Ce phénomène n'est pas observé à basse température parce que les excitons sont rapidement piégés dans la glace amorphe. On sait que les transformations amorphe  $\rightarrow$  cubique  $\rightarrow$  hexagonale se réalisent à environ  $-130^\circ C$  et  $-100^\circ C$ , respectivement [1, p.57].

Quant à l'effet de la dose, il peut s'expliquer de la façon suivante. Une irradiation prolongée perturbe complètement la structure. Dès lors, les excitons sont piégés par les défauts ou auto-piégés efficacement et ils peuvent rester très localisés autour de la trace de l'ion incident. L'énergie libérée dans ce cas peut augmenter considérablement l'éjection des molécules. Une migration des petits agglomérats, faiblement liés à cause de la structure perturbée, n'est pas exclue non plus. Expérimentalement nous avons observé une énergie d'activation plus grande (0,2 eV) pour ce régime d'érosion.

La différence entre la production de dégâts par les  $H^+$  et  $He^+$  doit être attribuée à la densité d'ionisation primaire. A énergie égale, les  $He^+$  produisent une ionisation

9 fois plus importante que les  $H^+$  dans la glace (à 1 MeV on a 2,6 et 0,3 moléc. ionisées par couche, respectivement). Une superposition d'événements est alors possible pour les  $He^+$  mais elle est douteuse pour les  $H^+$ . Des tels processus coopératifs peuvent modifier les mécanismes de transfert d'énergie et de diffusion des produits résultant de la radiation. De ce fait, il est difficile de donner une interprétation exacte des énergies d'activation observées dans notre cas.

#### Dégâts dans le volume entre $-120^\circ C$ et $-80^\circ C$

Avant de discuter la nature des défauts observés, signalons que la canalisation est plus sensible aux interstitiels, aux "clusters" et aux défauts d'empilement et moins marquée par les lacunes et les boucles de dislocations.

Les réactions chimiques dans les solides ne sont pas encore bien connues comme c'est le cas dans les gaz et les liquides. On peut supposer que les mêmes réactions se produisent dans la glace à partir des produits de décomposition de la molécule d'eau ( $H$ ,  $OH$ ,  $H_2O^+$ ,  $H_2O_2$ , etc.). En plus des réactions décrites dans l'appendice 2-B, les réactions  $H + O_2 \rightarrow HO_2$  et  $2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$ , peuvent avoir lieu. De telles molécules dans le réseau correspondent forcément à des atomes interstitiels.

Selon Kawata [55] et Buxton [56], des lacunes et des défauts simples se forment dans la glace irradiée avec des photons et des électrons à basse température. Les lacunes et les radicaux deviennent mobiles au-dessus de  $-170^\circ C$  avec une énergie de migration de 0,34 eV et ce processus s'accélère lorsque la température augmente. Il y a aussi formation d'aggrégats de lacunes dont la taille augmente avec la température. A  $-130^\circ C$ , le diamètre de telles cavités est de 1,5 nm [57] et, à  $-80^\circ C$ , des cavités de  $\varnothing$  de 2 à 50 nm ont été observées [58].

Il résulte de ces faits, que le désordre observé par la canalisation doit être attribué principalement à l'existence

d'agrégats de défauts qui se forment par une chaîne de réactions entre les défauts simples issus de l'excitation électronique. La formation d'agrégats de défauts dépend alors de la production, de la diffusion et de la probabilité de recombinaison des défauts primaires.

Ainsi donc, la sensibilité minimale aux dégâts observée autour de  $-120^{\circ}\text{C}$  peut s'expliquer de la façon suivante. La recombinaison des défauts simples avec les lacunes est optimisée par la diffusion mais elle dépend du taux d'ionisation. Si la densité d'ionisation est faible (cas des  $\text{H}^+$ ), les recombinaisons telles que  $\text{OH}_{\text{int}} + \square + \text{OH}_{\text{sub}}$ ,  $\text{OH}_{\text{int}} + \text{H}_{\text{int}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{int}}$ ,  $\text{OH}_{\text{sub}} + \text{H}_{\text{int}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{sub}}$ , etc., donnent un petit nombre d'espèces interstitielles qui augmentent lentement avec la dose.

Si la production des défauts primaires est plus grande (cas des  $\text{He}^+$  de 2 MeV), les lacunes proches peuvent se combiner pour former des cavités; les interstitiels simples, qui sont situés plus loin des lacunes au moment de leur création, peuvent former de petits agglomérats. Les cavités et les agglomérats ayant atteint une taille critique se recombinent à leur tour pour former des défauts étendus de moindre importance pour la décanalisation. Ceci est suggéré par l'existence des "plateaux" ou niveaux de saturation observés à  $-110^{\circ}\text{C}$  dans les courbes de dégâts des  $^3\text{He}^+$  et  $^4\text{He}^+$  de 2 MeV (fig.18). Cependant, si la densité d'ionisation est importante ( $\text{He}^+$  de 1 et 1,5 MeV), la formation des défauts peut s'accélérer et faire disparaître les niveaux de saturation.

L'augmentation de la sensibilité aux dégâts au-dessus de  $-110^{\circ}\text{C}$  semble être due à une migration importante d'agglomérats et d'entités plus grandes, accélérant ainsi la formation des défauts dans la glace. L'activation peut se faire par l'agitation thermique et par l'énergie libérée par la relaxation vibrationnelle. L'énergie d'activation observée ici ( $\approx 0,3$  eV) est comparable à celle de la diffusion des lacunes

(0,34 eV) ou à celle de centres colorés dans la glace (0,24 à 0,36 eV selon Weiss-Eiben [59]).

La section efficace de production de défauts  $\sigma_d \sim (\epsilon_e)^2$ , observée expérimentalement pour les  $\text{He}^+$ , est en accord avec l'existence des processus coopératifs dans les mécanismes de recombinaison.

#### Discussion des effets observés au-dessus de $-80^\circ\text{C}$

Le changement du comportement de l'érosion avec la température et la diminution de la production des dégâts dans le volume peuvent être expliqués par un changement dans le mécanisme de la relaxation électronique. Celle-ci fait intervenir principalement la génération de phonons (relaxation vibrationnelle), donc un réchauffement de la cible. Ceci est suggéré en partie par la diminution de l'intensité lumineuse de la glace irradiée avec des  $\text{H}^+$ .

Dans les gaz moléculaires condensés, les molécules ont des niveaux vibroniques faiblement couplés aux phonons du réseau; la relaxation vibronique ne peut ainsi produire qu'un petit nombre de phonons de faible énergie, ce qui est sûrement insuffisant pour produire des défauts en grande quantité dans le volume. A la surface la situation est différente, l'énergie des vibrations moléculaires peut excéder l'énergie des liaisons de surface et produire une évaporation des molécules (par exemple dans la glace on a  $h\nu_1 = 0,453$  eV,  $h\nu_2 = 0,198$  eV,  $h\nu_3 = 0,466$  eV et  $U = 0,55$  eV). A haute température le temps de refroidissement par conduction thermique est dix fois plus grand qu'à basse température ce qui permet une plus grande évaporation des molécules de la surface.

Une étude détaillée des dégâts est difficile, voire impossible à haute température à cause de l'accumulation d'effets mal contrôlables (régénérescence cristalline, sublimation de la surface, évaporation induite par le faisceau, etc.).

#### 4.5. CONCLUSION

Nous devons constater que certains aspects de la glace irradiée avec des protons ou d'autres particules chargées ne sont pas compris de manière satisfaisante et restent mal connus pour le moment. Pour ces raisons nous avons préféré traiter cette partie de façon essentiellement descriptive, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour des travaux tant expérimentaux que théoriques.

Les points d'interrogation sont en particulier la nature exacte de la relaxation non-radiative des excitons et l'identité des centres luminescents dans la glace irradiée avec des particules chargées. Un modèle tenant compte de la production et diffusion d'excitons est nécessaire pour décrire la pulvérisation et la formation des défauts primaires. Une étude détaillée de la luminescence ainsi que des dégâts produits par des électrons ( $\epsilon_e < 10^{-15}$  eV cm<sup>2</sup>) pourrait apporter une contribution importante à la compréhension de tous ces phénomènes dans la glace.

Le résultat le plus significatif de ce travail est le fait que la sensibilité aux dégâts change de comportement autour de -80°C. Bien qu'on observe une augmentation de la pulvérisation, la production de défauts diminue rapidement avec la température au-dessus de -80°C ce qui permet de faire des expériences de canalisation avec un minimum de dégâts (chapitre 5).

## CHAPITRE 5

### DECANALISATION THERMIQUE ENTRE $-120^{\circ}\text{C}$ ET $-10^{\circ}\text{C}$

#### 5.1. INTRODUCTION

La décanalisation de particules chargées dans un cristal parfait a été abondamment étudiée ces deux dernières décennies ainsi que son application à l'analyse des défauts de la structure cristalline [66-76].

Les concepts principaux sur le mouvement des particules chargées dans un canal ont été développés par Lindhard [65]. Le modèle est basé sur la conservation de l'énergie transversale  $E_{\perp}$  (composante perpendiculaire à l'axe du canal) de l'ion canalisé. Toutefois la distribution de l'énergie transversale peut augmenter à cause des collisions de l'ion canalisé avec les électrons (diffusion électronique) et avec les atomes du réseau déplacés par les vibrations thermiques (diffusion nucléaire). Ceci conduit à une décanalisation plus importante et qui augmente avec la température\*. Par exemple, Barrett [71] a montré, par des simulations de Monte Carlo, que les vibrations thermiques affectent le  $\chi_{\min}$  plus que ne le prédit la théorie de Lindhard et ces résultats ont été confirmés expérimentalement.

L'importance d'une telle étude réside essentiellement dans la compréhension des mécanismes conduisant à la décanalisation dans un cristal parfait et dans un cristal contenant des défauts. Des informations utiles sur le type et la quantité de défauts sont alors obtenues par la comparaison de la canalisation dans un cristal parfait avec celle dans un cristal contenant les défauts et elles dépendent du modèle théorique choisi.

(\*) A partir du modèle de Lindhard, d'autres approches théoriques et des simulations numériques à l'ordinateur ont été réalisées [66-71,75,77,78].

Toutes les mesures présentées dans ce chapitre ont été faites dans les conditions suivantes. Pour minimiser les dégâts (chapitre 4), le faisceau est constamment déplacé sur une surface vierge afin d'avoir une dose d'irradiation inférieure ou égale à 0,5 ion/canal. Le flux ionique est de  $10^{13}$  ion/cm<sup>2</sup>s =  $1,75 \cdot 10^{-2}$  ion/s.canal (dans ce cas l'échauffement maximal de l'endroit irradié est de 0,6°C à -10°C). Ce flux permet d'obtenir dans un "temps raisonnable" des spectres statistiquement significatifs.

L'alignement du cristal se fait à -110°C avec des H<sup>+</sup> de 1 MeV. L'état de la surface ainsi que l'alignement de la zone à irradier pour la mesure sont également contrôlés à cette température. Dans ces conditions, la reproductibilité des mesures est assurée à 20%.

## 5.2. PRESENTATION DES RESULTATS

### 5.2.1. Décanalisation en fonction de la profondeur z du cristal

Pour les calculs de la fraction décanalisée  $X(z)$  en fonction de la profondeur de pénétration de la particule chargée nous avons considéré une perte d'énergie  $(dE/dx)_e$  isotrope dans le cristal. Le pouvoir d'arrêt dans la glace a été calculé à partir de la loi de Bragg et les valeurs données par les tables de Ziegler (voir chapitre 3, paragraphe 3.1.).

Les fig.22 et 23 montrent le changement de la fraction décanalisée avec la profondeur de pénétration pour différentes températures et énergies. Il existe dans la littérature deux fonctions qui décrivent la décanalisation au moyen de paramètres simples [79,80]

$$1 - X(z) = (1 - X_0) [1 - \exp(-L/z)] \quad (5-1)$$

$$1 - X(z) = (1 - X_0) \exp(-\alpha z) \quad (5-2)$$

Dans notre cas, à l'exception de la région initiale, la frac-

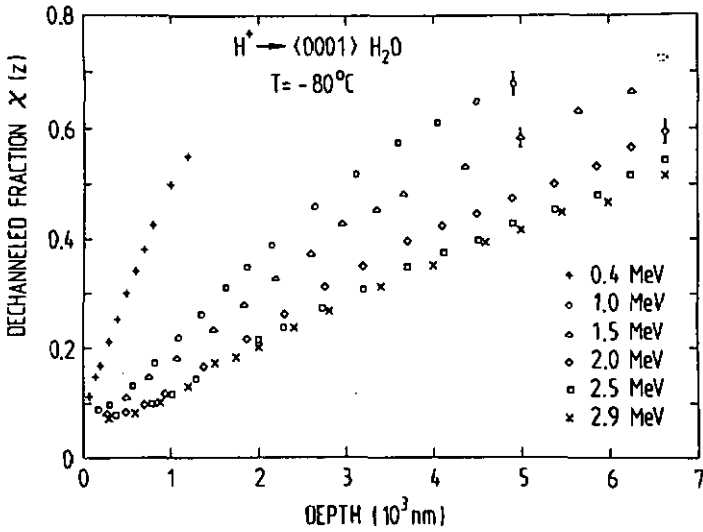


Fig.22 : Rendement minimal en fonction de la profondeur  $z$  pour des  $H^+$  de 0,4 à 3 MeV dans la glace mesuré à  $-80^\circ C$ .

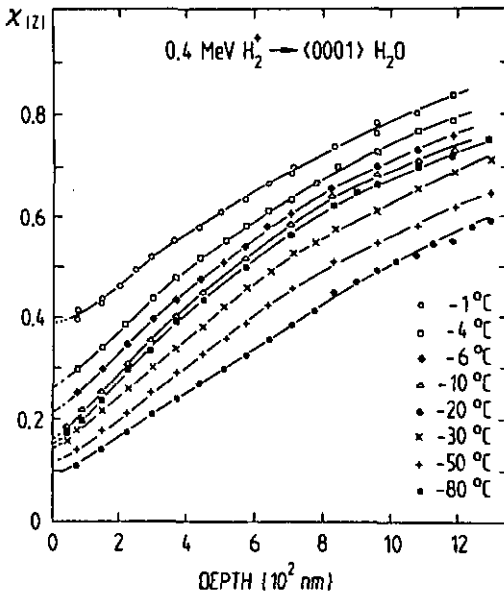


Fig.23  
Rendement minimal en fonction de la profondeur  $z$  et de la température pour des  $H_2^+$  de 0,4 MeV.

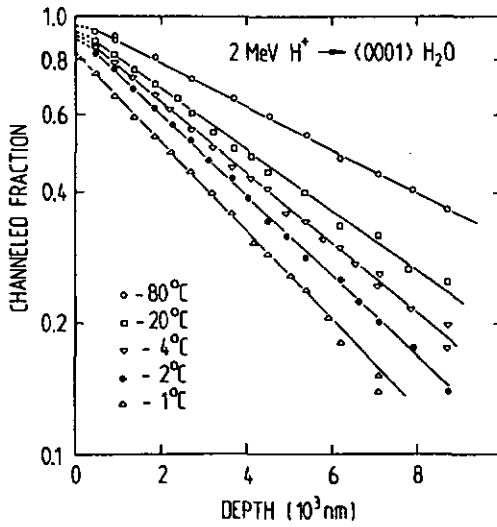
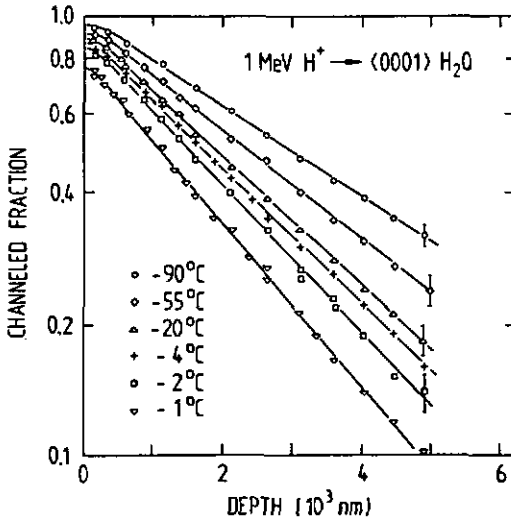


Fig.24 et 25 : Fraction canalisée en fonction de la profondeur de pénétration  $z$  dans la glace pour des  $H^+$  de 1 MeV (fig. supérieure) et 2 MeV (fig. inférieure). Les mesures ont été faites à diverses températures.

tion d'ions  $H^+$  canalisés  $F(z) = 1 - X(z)$  est mieux représentée par la deuxième équation (fig.24,25). La décanalisation des  $He^+$  suit la même loi.

### 5.2.2. Comportement de $F(z)$ avec la température et l'énergie

Nos résultats montrent que la fraction canalisée dépend fortement de la température  $T$  de la cible et de l'énergie  $E$  de l'ion canalisé. A température fixe,  $\alpha$  est proportionnel à  $E^{-1}$  et à énergie fixe  $\alpha$  varie linéairement avec le carré de l'amplitude de la vibration thermique  $U_1^2(T)$  de l'atome d'oxygène, perpendiculaire à l'axe  $c$ .

Après quelques essais nous avons adopté selon Foti et al [84] une représentation unique (fig.26) pour  $F(z)$  en introduisant le paramètre  $x = U_1^2 Z_1 z/E$  (où  $Z_1$  est le numéro atomique de l'ion incident); nous avons choisi deux températures représentatives,  $-80^\circ C$  et  $-20^\circ C$ , uniquement par souci de clarté. Les valeurs obtenues pour d'autres températures s'interpolent bien dans l'ensemble des points.

Dans le cas des  $H_2^+$  (0,4 MeV) et  $^3He^+$  (0,8 MeV), le  $\chi_0 = \chi(z=0)$  est beaucoup plus important que celui des  $H^+$ . Ceci donne des valeurs plus faibles pour  $F(x)$ . Dès lors, pour la représentation,  $F(x)$  a été normalisé par  $F_1^i(x) = F_i(x) + \chi_0^i - \chi_0(H^+)$  où  $i = H^+, H_2^+, ^3He^+$ . Dans la représentation réduite  $F(x)$  diminue exponentiellement.

### 5.2.3. Angle critique $\Psi_{1/2}$ et $X_{\min}$ à la surface

Des expressions théoriques pour l'angle critique de décanalisation et pour le rendement minimal à la surface ont été données par Lindhard [65]. A la suite de calculs par la méthode de Monte Carlo, Barrett [71] a donné des expressions plus complètes en incorporant, dans chaque équation, l'influence de la température et de l'énergie du faisceau. Ces formules sont :

$$\Psi_{1/2} = k T(\xi) \Psi_1 \quad (5-3)$$

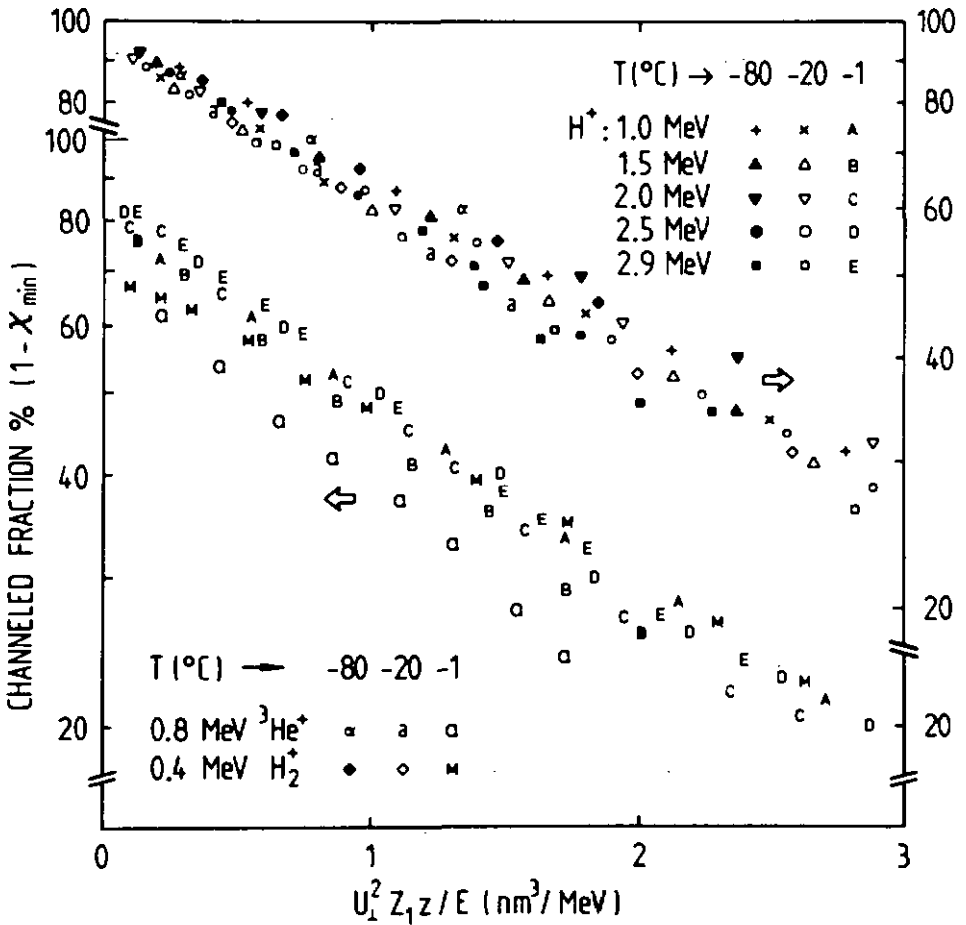


Fig.26 : Représentation réduite des courbes  $F(z,E,T)$  (fraction canalisée) en fonction du paramètre unique  $x = U_1^2 Z_1 z / E$  pour des températures  $T \leq -10^\circ\text{C}$  et près du point de fusion ( $-1^\circ\text{C}$ ). Voir texte. Pour les calculs nous avons employé les valeurs de  $U_1^2$  mesurées par Pavalow et Zajac [82]; à  $-1^\circ\text{C}$ , les valeurs utilisées ont été extrapolées à partir de celles à basse température.

$$\chi_0 = \pi N d (C_1 U_1^2 + C_2 a_{T.F.}^2) \quad (5-4)$$

où  $\Psi_1 = (2Z_1 Z_2 e^2 / dE)^{1/2}$ ,  $T(\xi)$  est une fonction tabulée qui dépend de la température,  $\xi = m U_1 / \sqrt{2}$ ,  $N$  est la densité atomique,  $d$  est la distance entre deux monocouches et  $a_{T.F.}$  est le rayon de Thomas-Fermi. Pour la canalisation axiale et à "haute énergie" on a :  $k = 0,8$ ;  $m = 1,2$ ;  $C_1 = 3 \pm 0,2$  et  $C_2 = 0,2 \pm 0,1$  ( $a_{T.F.} = 0,02$  nm pour  $H^+$ ,  $He^+ + O^+$ ).

La contribution du terme  $C_2 a_{T.F.}^2$  dans l'équation (5-4) est petite dans le cas de la glace (5%). Le comportement de  $\chi_0$  avec la température dépend alors seulement de celui de  $U_1^2$  avec  $T$ . La variation de  $\chi_0$  avec l'énergie est pratiquement négligeable; le facteur de correction est donné par  $[1 + \zeta^{-2}]^{1/2}$  où  $\zeta = 2,2 U_1 / (\sqrt{2} d \Psi_{1/2})$  ce qui donne une correction de 0,3% à 0,03% entre 0,4 et 3 MeV. On peut donc considérer  $\chi_0$  comme indépendant de l'énergie, étant donné que la dispersion de nos résultats est de 20% (calculs avec  $U_1^2 d$  après la réf. [82]).

L'angle critique de décanalisation a été mesuré à une profondeur de 100 nm pour diverses énergies et à différentes températures. Les valeurs trouvées sont relativement plus faibles que celles données par la formule de Barrett (fig.27). De la représentation de  $\Psi_{1/2}$  en fonction de  $T(\xi)\Psi_1$  on trouve la valeur de 0,74 pour le paramètre  $k$ .

Les valeurs de  $\chi_0$ , obtenues par extrapolation à partir de  $\chi(z)$  pour  $z = 0$ , sont représentées dans la fig.28. Pour les  $H^+$  de 1 à 3 MeV, les résultats expérimentaux sont en accord avec les valeurs calculées à partir de la formule (5-4). Par contre, pour les  $H_2^+$  de 0,4 MeV et pour les  $^3He^+$  de 0,8 MeV les valeurs de  $\chi_0$  sont plus importantes que celles prédites par la formule de Barrett (de 80% et de 30%, respectivement).

Cette décanalisation plus importante pour les  $H_2^+$  peut être attribuée à la configuration spatiale de la molécule  $H_2^+$  et à son interaction avec la surface du cristal [81]. En effet,

si un atome de la molécule incidente arrive sur un canal, l'autre atome a plus de chance d'entrer en collision avec les atomes de la cible (notons que la distance de  $d_{H-H}$  est de 0,1 nm dans la molécule  $H_2^+$ ).

En ce qui concerne les  $He^+$ , il est difficile de déterminer si l'augmentation du  $X_0$  est due à une décanalisation plus importante des ions  $He^+$  dans la glace (près de la surface) ou s'il s'agit d'un effet dû aux dégâts instantanés.

Décanalisation "anormale" au-dessus de  $-10^\circ C$

Le carré de l'amplitude de vibration thermique  $U_1^2$  augmente linéairement avec la température [82] et de ce fait le rendement minimal varie proportionnellement avec la température. Cependant au-dessus de  $-10^\circ C$  on observe une déviation importante à cette loi linéaire (fig.28). L'analyse de ces résultats ainsi que la discussion sont présentées au chapitre suivant consacré au désordre superficiel de la glace.

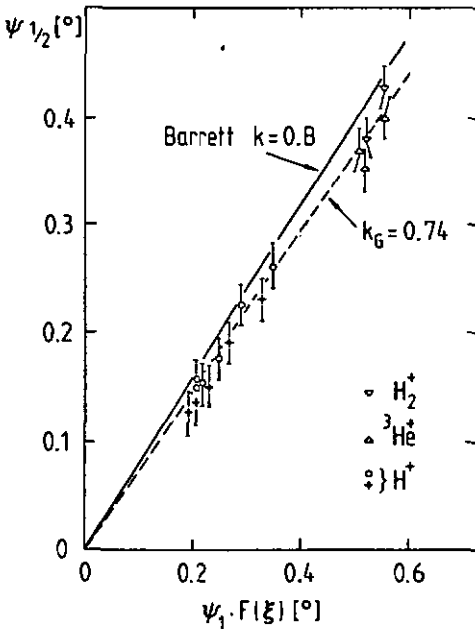


Fig.27  
Angle critique de décanalisation  $\psi_{1/2}$  des  $H^+$  et  $He^+$  dans la glace (axe c) en fonction du paramètre  $F(\xi)\psi_1$  (Barrett [71]). La fonction  $F(\xi)$  est désignée dans le texte par  $T(\xi)$ . Les mesures ont été faites à diverses énergies et températures.

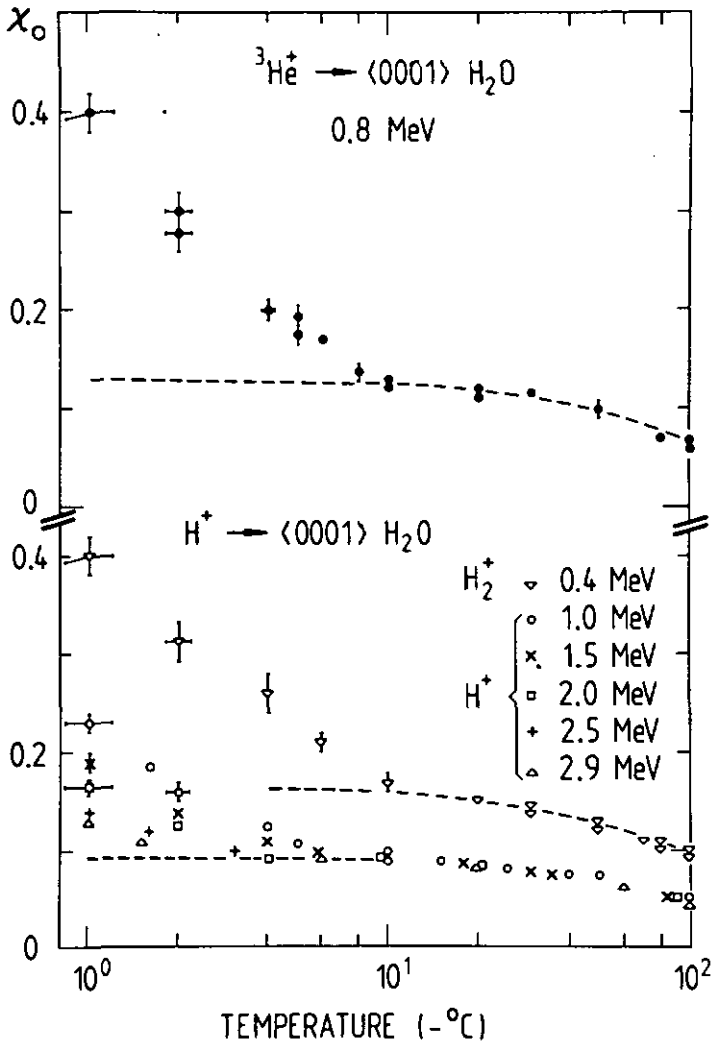


Fig.28 : Rendement minimal extrapolé à la surface,  $\chi_0$ , dans la glace (axe c) en fonction de la température. Au-dessus de  $-10^\circ\text{C}$  on observe une décanalisation anormalement élevée. Plusieurs séries de mesures ont été faites pour chaque type d'ion et pour chaque énergie. Certains points sont des valeurs moyennes par souci de clarté.

### 5.3. DISCUSSION

Les résultats de l'étude de la décanalisation décrits au paragraphe précédent montrent que la fraction canalisée peut être représentée par l'équation (5-2) faisant intervenir un seul paramètre qui dépend de la température et de l'énergie de la particule chargée ( $\alpha \sim U_{\perp}^2/E$ ).

Le fait que  $F(z)$  dépende du terme  $U_{\perp}^2/E$  suggère que la contribution principale à la décanalisation provient de la vibration thermique de l'atome d'oxygène dans la glace. Le paramètre unique  $x = U_{\perp}^2 Z_{\perp} z/E$  trouvé n'est certainement pas le résultat d'un hasard car son utilité a également été confirmée dans d'autres cristaux tels que le silicium, le germanium et le  $\text{SiO}_2$  [70,84,85] \*. Cependant  $F$  suit une loi linéaire dans la représentation réduite contrairement à nos résultats selon lesquels la fraction canalisée diminue exponentiellement avec la profondeur réduite  $x$ .

Une telle loi exponentielle, pour  $F(z)$ , est plutôt caractéristique d'une canalisation planaire où la contribution de la diffusion électronique est supérieure à celle de l'effet thermique [87-90]. Le comportement de  $F(z)$  avec le terme  $U_{\perp}^2$  et avec l'énergie peut être assez complexe dans les cristaux de structure compliquée ou non élémentaires comme la glace. Nous allons discuter précisément ces aspects dans le cadre de la théorie de la diffusion multiple appliquée à la décanalisation [66-69,84,89].

Une particule initialement canalisée sort du canal lorsque son énergie transversale  $E_{\perp}$  excède une certaine valeur critique  $E_{\perp C}$ . L'augmentation de  $E_{\perp}$  est due à la diffusion nucléaire ( $n$ ) et électronique ( $e$ ). La contribution de ces deux termes à l'augmentation  $\delta E_{\perp}$  sur un parcours  $\delta z$  peut s'écrire

(\*) Toutefois,  $x$  n'est pas un paramètre universel pour décrire la décanalisation axiale; il existe des cas où  $F(z)$  est indépendant de l'énergie et moins influencé par la température [83].

de façon générale comme

$$\delta E_{\perp} = [A_n(E, T) f_n(\epsilon) + B_e(E) f_e(\epsilon)] \delta z \quad (5-5)$$

Les fonctions  $f_n$  et  $f_e$  dépendent seulement du paramètre sans dimension  $\epsilon_{\perp} = 2 E_{\perp} / (E \Psi_1^2)$  qui varie entre 0 et 2. Le terme  $A_n$  dépend de  $U_1^2$  et de l'énergie, tandis que le terme électronique  $B_e$  dépend uniquement de l'énergie du faisceau. Diverses expressions existent pour ces fonctions selon le modèle proposé.

Etant donné que nos résultats expérimentaux sont similaires à ceux du groupe Catania [84,89], nous avons estimé la contribution du terme nucléaire et du terme électronique à l'augmentation de  $\delta E_{\perp}$  à partir du modèle proposé par Foti et al [84]. Les calculs ont été faits pour  $T = -20^{\circ}\text{C}$  et pour les trois énergies différentes 0,4 , 1 et 3 MeV (fig.29).

Sur la fig.29 on voit que la diffusion électronique est importante pour toutes les particules dont l'énergie réduite est plus petite ou égale à 0,5. Pour des valeurs comprises entre 0,5 et 1, les deux contributions sont en compétition, et, pour des valeurs plus grandes que 1, le terme nucléaire domine.

L'énergie critique pour la décanalisation  $E_{\perp C}$  peut être calculée théoriquement à partir du potentiel d'interaction  $u(r)$  [84]. Cela donne pour les  $H^+$  dans la glace  $\epsilon'_{\perp C} = 1$ . On peut également estimer  $\epsilon_{\perp C}$  à partir de l'angle critique par la formule  $\epsilon_{\perp C} = 2(\Psi_{1/2}/\Psi_1)^2$ , ce qui donne une valeur plus faible pour  $\epsilon_C$  ( $\epsilon''_{\perp C} = 0,7$ ). Nous préférons garder cette dernière parce qu'elle est obtenue à partir de la valeur expérimentale de l'angle critique  $\Psi_{1/2}$ .

Ainsi donc, les deux contributions participent à l'augmentation de l'énergie transversale et la décanalisation peut se faire par diffusion nucléaire et électronique à la fois. Ceci explique donc la diminution exponentielle de  $F(x)$ .

Néanmoins la quantité  $B_e$  de la contribution électronique dépend de  $L_e/E$  où  $L_e$  est le terme logarithmique de la formule de Bethe pour le pouvoir d'arrêt électronique [84]. Ce terme varie comme  $\log(E)$  dans le domaine d'énergie considéré dans notre cas. Dès lors, si les deux contributions sont à peu près équivalentes, on doit s'attendre à un comportement de la décanalisation en fonction de l'énergie suivant une loi intermédiaire entre  $E^{-1}$  et  $E^{-1/2}$ . Expérimentalement on observe seulement le terme en  $E^{-1}$ .

L'explication de ce fait peut se trouver dans la structure de la glace monocristalline. Jusqu'à présent nous avons considéré uniquement le réseau cristallin constitué d'atomes d'oxygène sans tenir compte des atomes d'hydrogène. Ceux-ci peuvent également modifier la distribution de l'énergie transversale des ions canalisés à l'intérieur du cristal.

Les collisions  $H^+$ ,  $He^+ + H^+$  ne contribuent pas directement à  $\chi_{\min}(z)$ , mais elles participent à la décanalisation en

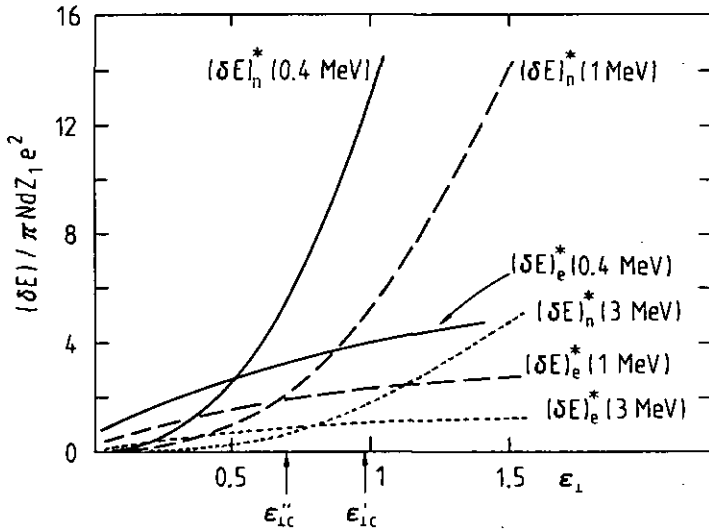


Fig.29 : Contributions nucléaire (n) et électronique (e) à la décanalisation des  $H^+$  dans la glace selon le modèle de Foti et al [84]. Voir texte.

augmentant le terme  $(\delta E_{\perp})_n$ . Près de la surface la contribution indirecte au terme  $\chi_0$  est négligeable à cause de la faible section efficace de la collision  $H^+, He^+ \rightarrow H^+$ . Derrière la surface, et au fur et à mesure que l'ion pénètre dans le cristal, les collisions ion  $\rightarrow H^+$  sont fréquentes parce que le "sous-réseau" protonique "vu" par les ions canalisés devient de plus en plus désordonné.

En effet les expériences de canalisation des  $H^+$  dans la glace  $D_2O$  montrent l'existence d'un sous-réseau protonique désordonné qui a été interprété comme une structure mosaïque légèrement désalignée (voir appendice 3)[64].

La canalisation des ions dans un tel "sous-réseau" présente les caractéristiques suivantes :

- ) La décanalisation augmente avec l'énergie de la particule incidente à cause du désalignement des micro-cristaux.
- ) Dans le sous-réseau protonique, les ions sont décanalisés beaucoup plus rapidement que dans le réseau d'atomes d'oxygène. Par exemple pour les  $H^+$  de 1 MeV, l'énergie critique de décanalisation dans le sous-réseau est  $E_{IC}^H = 3 \text{ eV}$  (car  $\psi_{1/2}^H = 0,1^\circ$ ) tandis que pour le "réseau oxygène"  $E_{IC}^O = 22 \text{ eV}$  ( $\psi_{1/2}^O = 0,27^\circ$ ).

Si on tient compte du sous-réseau protonique, la décanalisation dans la glace s'interprète de la façon suivante. L'énergie transversale d'une particule canalisée dans la glace augmente au fur et à mesure qu'elle pénètre dans le cristal à la suite de la diffusion électronique, de la diffusion nucléaire sur les atomes d'hydrogène du sous-réseau protonique et de la diffusion sur les atomes d'oxygène. La particule est rapidement décanalisée dans le sous-réseau protonique, les protons constituent alors des centres diffuseurs en position non-substitutionnelle dans le réseau constitué par les atomes d'oxygène. Dès lors la contribution nucléaire provient des

vibrations thermiques des atomes d'oxygène dans le réseau et des atomes d'hydrogène en position interstitielle.

La contribution nucléaire des atomes d'hydrogène est à peu près le quart de celle des atomes d'oxygène selon le modèle de Campisano [89] ( $A_n \sim Z_1 Z_2 N U_1^2 / E$  ; l'amplitude de vibration  $U_1$  de l'atome d'hydrogène est du même ordre de grandeur que celui de l'atome d'oxygène dans la glace et  $N = 6 \cdot 10^{22}$  H/cm<sup>3</sup>).

#### 5.4. CONCLUSION

En conclusion, les mesures de la canalisation en fonction de la température et en fonction de l'énergie entre -120°C et -10°C ont révélé l'existence d'un paramètre unique qui permet de décrire la décanalisation des ions dans la glace.

La relation de ce paramètre avec la température, par l'intermédiaire de l'amplitude de vibration thermique  $U_1$ , et avec l'énergie permet de comprendre, au moins qualitativement, la nature de la contribution thermique à la décanalisation à l'aide du modèle de Campisano et al [89]. Une conclusion importante de cette étude est le fait que les protons participent à la décanalisation. Ils peuvent être considérés comme atomes interstitiels dans le réseau des atomes d'oxygène; ce qui amplifie encore la décanalisation. Ce point est important pour la discussion du désordre observé à la surface de la glace près de son point de fusion.

## CHAPITRE 6

### LE DESORDRE SUPERFICIEL ET LA COUCHE-QUASI-LIQUIDE

#### 6.1. INTRODUCTION

Toutes les mesures de canalisation décrites dans ce chapitre ainsi que dans le chapitre précédent ont été réalisées en incidence normale et détection à  $150^\circ$  ( $\theta_{in} = 0^\circ$ ;  $\theta_{out} = 30^\circ$ ).

Le flux ionique est de  $1,75 \cdot 10^{-2}$  ion/s.canal. Le faisceau est constamment déplacé sur une surface vierge afin d'avoir une dose d'irradiation plus petite ou égale à 0,1 ion/canal. La buse est suffisamment proche de la surface du cristal ( $\pm 1$  mm) pour éviter une contribution supplémentaire de la vapeur d'eau aux spectres RBS.

La température est mesurée avec un thermocouple cuivre/const. placé entre le porte-échantillon et le support de celui-ci (queue du cryostat), avec un thermistor de précision sur la plaquette porte-échantillon à côté du cristal; un manomètre MKS Baratron mesure la pression de vapeur d'eau. Dans ces conditions le thermistor et le manomètre donnent presque la même température avec un écart plus petit que  $0,2^\circ\text{C}$ . La température du thermocouple est plus basse d'environ  $0,4^\circ\text{C}$  mais la précision de lecture de celui-ci est seulement  $\pm 0,3^\circ\text{C}$ .

Entre  $-20^\circ\text{C}$  et  $0^\circ\text{C}$  le manomètre est plus sensible; pour cette raison nous considérons la température donnée par celui-ci comme étant la plus précise. La précision de lecture de la température est de  $\pm 0,02^\circ\text{C}$  dans ce cas et la précision du manomètre est de  $\pm 10^{-3}$  Torr. Nous pouvons affirmer que la température du cristal est connue avec une précision bien meilleure que  $0,2^\circ\text{C}$ .

## 6.2. DECANALISATION "ANORMALE" AU-DESSUS DE $-10^{\circ}\text{C}$

D'après les mesures de Pavalow et Zajac [82], le carré de l'amplitude de vibration thermique  $U_{\perp}^2$  de l'atome d'oxygène augmente linéairement avec la température jusqu'à  $-10^{\circ}\text{C}$  (des mesures au-dessus de  $-10^{\circ}\text{C}$  n'ont pas été publiées). Ceci donne une augmentation linéaire de  $\chi_0$  avec la température selon la formule (5-4) et en accord avec les résultats expérimentaux.

Si on suppose que la relation entre  $U_{\perp}^2$  et T reste linéaire au moins jusqu'à  $-1^{\circ}\text{C}$ , le  $\chi_0$  ne doit pratiquement pas changer entre  $-10^{\circ}\text{C}$  et  $-1^{\circ}\text{C}$ . Expérimentalement on observe au-dessus de  $-10^{\circ}\text{C}$  une augmentation importante du rendement minimal, que nous désignons par  $\chi_0^{\text{C}}$ , et qui dépend de l'énergie de l'ion incident et de la température de l'échantillon.

La variation du  $\chi_0^{\text{C}}$  avec la température est bien visible dans le cas des ions  ${}^3\text{He}^+$  et  $\text{H}_2^+$  (0,4 MeV) (fig.28). Pour les  $\text{H}^+$ , la déviation de la loi linéaire devient perceptible à partir de  $-5^{\circ}\text{C}$ . La fig.30 montre le comportement de la canalisation des protons en fonction de l'énergie à  $-1^{\circ}\text{C}$ . Le  $\chi_0^{\text{C}}$  diminue de 0,4 à 0,13 lorsque l'énergie augmente de 0,4 MeV à 2,9 MeV. D'autre part, la fraction canalisée  $F(z)$  diminue encore exponentiellement avec la profondeur de pénétration (fig.31).

Les courbes  $F(z)$  peuvent aussi être représentées à l'aide du paramètre unique  $x = U_{\perp}^2 z / E$  près du point de fusion (fig.26). Cependant la pente de décanalisation  $dF/dx$  est plus importante que celle observée à basse température ( $T \leq -10^{\circ}\text{C}$ ).

Ce comportement peut être expliqué par l'existence d'une couche désordonnée à la surface. Celle-ci cause une divergence angulaire du faisceau ou, considérant l'énergie transversale, une augmentation de l'énergie initiale  $E_{0\perp}$ , ce qui conduit évidemment à une décanalisation plus rapide dans le cristal.

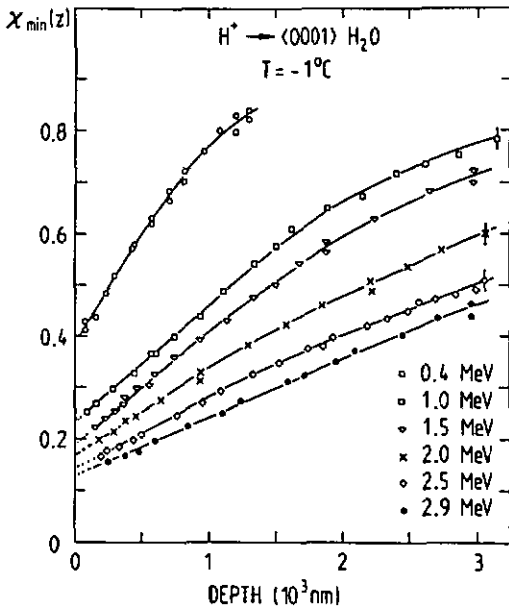


Fig.30  
Rendement minimal en fonction de la profondeur z et de l'énergie pour les protons dans la glace près du point de fusion.

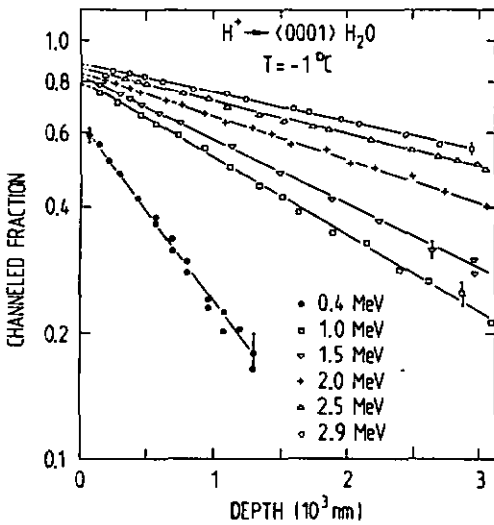


Fig.31  
Fraction canalisée en fonction de la profondeur z et de l'énergie (voir aussi fig.30).

Le comportement du rendement minimal en fonction de l'énergie apporte quelques informations concernant la nature de la décanalisation dans le cas de défauts simples (dislocations, interstitiels, bulles de gaz, etc.) [72,73]. Pour ce faire, nous avons représenté  $\Delta\chi = \chi_o^C - \chi_o$  et la probabilité de décanalisation, définie par  $P = (\chi_o^C - \chi_o) / (1 - \chi_o)$ , en fonction de l'énergie (fig.32). Il résulte de cette analyse que P et  $\Delta\chi$  présentent les caractéristiques d'une décanalisation par diffusion multiple sur une couche désordonnée ou amorphe [76,91-94].

Pour ces raisons nous devons admettre que le désordre observé par la canalisation entre  $-10^\circ\text{C}$  et  $-1^\circ\text{C}$  est intrinsèque à la surface de la glace et non pas un effet dû aux dégâts de radiation. Dès lors, on en tire la conclusion qu'au-dessus de  $-10^\circ\text{C}$ , la surface de la glace présente une zone désordonnée dont l'épaisseur augmente rapidement avec la température.

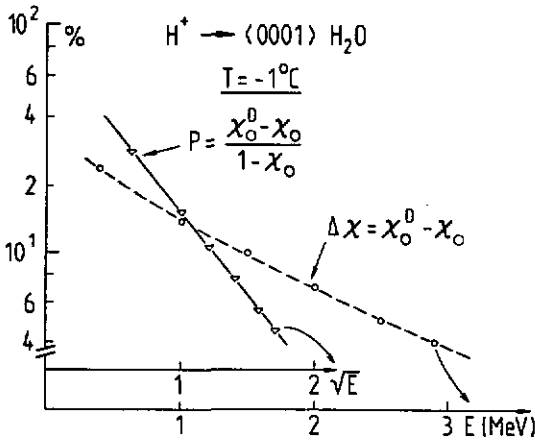


Fig.32 : Augmentation "anormale" du rendement minimal  $\Delta\chi$  en fonction de l'énergie des ions  $\text{H}^+$  près du point de fusion de la glace. La probabilité de décanalisation P est également représentée en fonction de  $\sqrt{E}$ .

### Estimation de l'épaisseur de la couche désordonnée

Pour estimer l'épaisseur de cette couche désordonnée, nous supposons qu'il s'agit d'une couche amorphe ou complètement désordonnée et homogène d'une épaisseur variant avec la température.

Dans ce cas, la théorie de la diffusion multiple de Meyer [93] permet de calculer l'épaisseur de la couche amorphe qui recouvre le cristal à partir du rendement minimal mesuré expérimentalement. On utilise les expressions suivantes [92,94]

$$P(\hat{\theta}_C, m) = [\chi^C(z) - \chi^S(z)] / [1 - \chi^S(z)] \quad (6-1)$$

$$\hat{\theta}_C = a_{T.F.} \frac{E}{2Z_1 Z_2 e^2} \Psi_{1/2} \quad (6-2)$$

$$m = \pi a_{T.F.}^2 N_C \Delta z \quad (6-3)$$

où  $\chi^C$  et  $\chi^S$  sont les rendements mesurés avec la couche et sans la couche respectivement,  $\hat{\theta}_C$  est l'angle réduit qui est lié à  $\Psi_{1/2}$  (mesuré dans le cristal sans couche) et  $m$  est l'épaisseur réduite qui s'exprime en fonction de l'épaisseur réelle  $\Delta z$  et de la densité atomique  $N_C$  de la couche amorphe.  $P(\hat{\theta}_C, m)$  est la fraction décanalisée due à la diffusion multiple dans la couche; elle a été calculée et représentée graphiquement en fonction de  $\hat{\theta}_C$  pour diverses valeurs de  $m$  ( $0,2 \leq m \leq 20$ ) [94].

Pour déterminer  $P(\hat{\theta}_C)$  et  $\hat{\theta}_C$  dans la glace nous avons procédé de la façon suivante. Pour chaque énergie, l'angle  $\Psi_{1/2}$  employé dans la formule (6-2) a été calculé à partir de la formule de Barrett où le paramètre  $k$  a été ajusté à partir des mesures faites à basse et haute température ( $k = 0,74$ ; voir paragraphe 5.2.3.). Comme l'angle critique dépend aussi de la température, nous avons pris la valeur de  $\Psi_{1/2}$  à  $-10^\circ\text{C}$ .

La détermination de P est plus délicate. Les spectres RBS de la canalisation ne présentent pas de "pic de surface" caractéristique des surfaces désordonnées ou amorphes d'épaisseur bien déterminée. Ceci implique que le désordre dans la glace décroît sûrement de façon graduelle depuis la surface vers l'intérieur du cristal donnant ainsi une couche d'épaisseur mal délimitée. Il est difficile, en conséquence, de déterminer le  $\chi^C$  juste derrière la couche amorphe. Nous avons approché P en considérant seulement la valeur du rendement minimal extrapolé à la surface,  $\chi^C(z=0) = \chi_0^C$ . Pour  $\chi_0$  nous avons pris les valeurs expérimentales obtenues à  $-10^\circ\text{C}$  (ce procédé est expliqué en détail dans la thèse de Golecki [21]).

La fig.33 montre les différentes valeurs de m (épaisseur réduite) obtenues à partir de la théorie de Meyer. A température fixe, les valeurs de m sont comparables indépendamment de l'énergie et de la nature de l'ion incident. D'autre part, l'épaisseur réduite augmente lorsque la température s'approche du point de fusion en suivant approximativement la forme fonctionnelle proposée par Fletcher [5].

Pour obtenir l'épaisseur réelle de la couche équivalente il faut connaître sa densité  $N_C$ . Nous supposons qu'elle est la même que dans la glace à  $0^\circ\text{C}$  ( $N = 3,07 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ ). Cela donne, à partir de l'équation (6-3),  $\overline{\Delta z} = (170 \pm 50) \text{nm}$  à  $-1^\circ\text{C}$  et  $\overline{\Delta z} = (16 \pm 12) \text{nm}$  à  $-6^\circ\text{C}$ . Dans le but de comparer les résultats de nos mesures avec la théorie de Fletcher nous avons établi l'expression de  $\overline{\Delta z}$  en fonction de la variable  $-\text{cte.} \log(T_f - T)$  proposée par Fletcher. On obtient (en nm)

$$\overline{\Delta z}(T) = 34 \{ (5 \pm 1,5) - (2,5 \pm 1) \log(273 - T) \} \quad (6-4)$$

En comparant cette équation à celle de Fletcher (ég.2-9, chapitre 2), on constate que nos résultats donnent des valeurs environ 34 fois plus grandes que celles prédites par la

théorie

$$\overline{\Delta z}(T) = 34 h(T) \quad (6-5)$$

Néanmoins la valeur de  $\overline{\Delta z}$  à  $-1^\circ\text{C}$  est comparable à celle trouvée par canalisation de  $\text{H}^+$  de 0,1 MeV ( $\approx 100$  nm) [21].

Une interprétation quantitative précise des résultats de la canalisation est difficile car la nature exacte des centres diffuseurs n'est pas connue. Il peut s'agir, en effet, d'atomes d'oxygène en position interstitielle ou simplement déplacés de leur position d'équilibre d'au moins un rayon de Thomas-Fermi,  $a_{\text{T.F.}} = 0,02$  nm. Les atomes d'hydrogène peuvent également participer à la diffusion, d'autant plus qu'ils ont

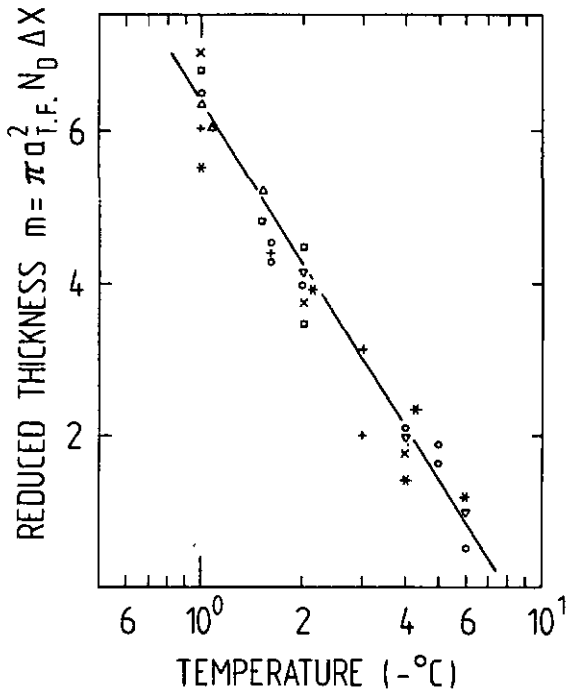


Fig.33 : Epaisseur réduite  $m$  de la zone désordonnée à la surface de la glace en fonction de la température, calculée d'après les mesures de  $\chi_0^C$  et  $\psi_{1/2}$  à l'aide de la théorie de Meyer [93]. Voir texte.

une section efficace de décanalisation de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-19}$   $\text{cm}^2$  [95].

L'approximation employée (éq.6-1) pour estimer la probabilité de décanalisation  $P(\hat{\theta}_C, m)$  est assez imprécise. L'expression correcte est [92,94]

$$\{X^C(z) - X^V(z)\} / [1 - X^V(z)] = P + \{1 - P\}N_C/N \quad (6-6)$$

où le terme supplémentaire représente la contribution directe qui provient de la collision des ions alignés du faisceau avec les atomes de la couche amorphe. Dans la glace, la "couche amorphe" et le cristal se confondent, raison pour laquelle il est difficile de séparer la contribution directe de la contribution indirecte qui est due à la diffusion des ions sur la couche. Une erreur d'environ 50% sur P et sur  $\Delta z$  n'est pas exclue à cause d'une surestimation de la valeur de  $X^C$ .

### 6.3. DISCUSSION

En guise d'introduction résumons brièvement les résultats les plus importants de ce chapitre :

- ) La surface de la glace présente un désordre structurel important près de la température de fusion et qui a les caractéristiques d'une couche dont le degré de désordre décroît graduellement de la surface vers l'intérieur du cristal (absence du pic de surface).
- ) Contrairement aux résultats de Golecki [21], cette couche apparaît seulement au-dessus de  $-10^\circ\text{C}$ .
- ) L'épaisseur moyenne de la couche amorphe équivalente par son pouvoir décanalisant à la couche désordonnée,  $\overline{\Delta z}$ , varie avec la température et suit approximativement la forme fonctionnelle proposée par Fletcher. A  $-1^\circ\text{C}$  l'épaisseur de la couche est de  $(170 \pm 50)$  nm. Un comportement similaire est également observé dans la glace lourde [64].

Discutons maintenant les différents aspects du désordre observé par la canalisation.

#### Domaine d'existence de la C-Q-L et l'approche mathématique

Au chapitre 1 nous avons présenté un résumé de l'ensemble des résultats obtenus par diverses méthodes concernant l'épaisseur de la couche et son domaine d'existence  $\Delta T = T_f - T$  au-dessous de  $0^\circ\text{C}$ . Sur ce dernier point, nos résultats sont en accord avec la plupart des travaux tels que les expériences de RMN [16-18], de potentiel de Volta [20], de conductivité électrique [12,13], d'adhésion mécanique [9] et d'ellipsométrie [23] qui tous concluent à l'existence de la C-Q-L seulement dans l'intervalle  $\Delta T \approx 10^\circ\text{C}$ .

Le désordre observé par canalisation des  $\text{H}^+$  de 100 KeV entre  $-40^\circ\text{C}$  et  $-20^\circ\text{C}$  [21], doit être attribué aux dégâts de radiation et non pas à une couche désordonnée comme cela a été proposé par Golecki. Les mesures de ce dernier ont été faites avec des doses d'irradiation de l'ordre de 1 ion/canal; au chapitre 4 nous avons montré qu'une telle dose induit des dégâts dans le cristal.

Le domaine de température  $\Delta T = 10^\circ\text{C}$  observé pour la couche quasi-liquide de la glace est comparable à celui trouvé dans les phénomènes de préfusion observés à la surface d'autres substances telles que les halogénures alcalins [97],  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  [98], certains acides gras [99],  $\text{KCN}$  et  $\text{SbCl}_3$  [100]. Notons dans ce contexte que des travaux de simulation à l'ordinateur sur la fusion d'un cristal cubique à faces centrées (pseudo-bidimensionnel) ont montré qu'il peut fondre à une température inférieure de 4% au point de fusion [103], ce qui correspondrait dans la glace à une préfusion à  $\approx -11^\circ\text{C}$ .

Quant à l'expression de  $h(T)$  en fonction de  $\log(T_f - T)$  proposée par Fletcher [5], la grande dispersion de nos résultats (fig.33) ne permet pas d'affirmer avec certitude

qu'elle soit la seule forme mathématique permettant de représenter la relation observée entre l'épaisseur réduite  $m$  et la température  $\Delta T$ . Une autre représentation est possible, par exemple  $m(T) \sim \Delta T^{-1}$ .

Malgré le fait que diverses expériences [17,18,20] permettent de représenter l'épaisseur de la C-Q-L en fonction de  $\log \Delta T$ , il se peut que cette expression du modèle de Fletcher ne soit qu'une approche "fortuite" d'une fonction analytique plus compliquée.

#### Épaisseur absolue de la couche désordonnée

Au paragraphe précédent nous avons fait remarquer que la détermination quantitative exacte de l'épaisseur de la couche désordonnée est particulièrement difficile dans le cas de la glace. La raison en est que nous ne pouvons pas séparer la contribution directe (due aux atomes de la couche) de la contribution indirecte (décanalisation due à la divergence angulaire du faisceau après le passage de la couche).

La valeur de (100 - 170) nm près du point de fusion, obtenue par les expériences de canalisation, est environ 10 fois plus grande que celle estimée par d'autres techniques. Par exemple, les mesures par ellipsométrie estiment que l'épaisseur de la couche quasi-liquide est de 13 nm à  $-1,5^{\circ}\text{C}$  [23]. Les mesures de RMN sur des dispersions fines de glace (qivre) indiquent une épaisseur d'environ 6 nm à  $-1^{\circ}\text{C}$ ; relevons cependant que cette estimation dépend des valeurs de la surface réelle et de la densité de la glace dispersée qui sont mal connues [16-18]. Les mesures des propriétés diélectriques de microcristaux de glace en émulsion livrent une valeur moyenne de 42 nm, en supposant un diamètre moyen de  $1,5\mu$  pour les microcristaux [15].

Quant à l'épaisseur de 170 nm, estimée à partir de nos résultats expérimentaux, elle doit être considérée avec une

certaine réserve. Nous pensons que le modèle de Meyer tel que nous l'avons appliqué à la glace donne une surestimation de l'épaisseur de la couche désordonnée.

Selon Lindhard [65], la contribution  $\Delta X$  au rendement minimal  $\chi_0$ , d'une couche amorphe constituée de  $L$  monocouches, est donnée par

$$\Delta X = (L/S)\sigma$$

où  $S$  est la surface du canal hexagonal et  $\sigma$  est la section efficace de décanalisation. Malheureusement cette dernière n'est pas connue expérimentalement. Une estimation théorique donne  $\sigma \approx 5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$  et  $\sigma \approx 7 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$  pour les  $\text{H}^+$  (1 MeV) et  $\text{He}^+$  (1 MeV) respectivement. En général, les valeurs théoriques sont toujours plus petites que celles trouvées expérimentalement pouvant aller jusqu'à un facteur 10 [101,102]. D'autre part, Jousset et al [95] ont déterminé la section efficace de décanalisation des particules  $\alpha$  par les atomes d'hydrogène en solution dans le palladium;  $\sigma_{\text{H}}$  est de  $(6 \pm 3) E^{-1/2} \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 (\text{MeV})^{1/2}$ .

Au chapitre 5 nous avons montré que les protons de la glace participent à la décanalisation de manière non négligeable. Ce phénomène s'accroît à l'approche du point de fusion en raison de l'augmentation du désordre protonique causé par les vibrations thermiques [82,96].

Compte tenu de ce qui précède, des valeurs de  $\sigma (\text{H}^+) \approx 10^{-18} \cdot E^{-1/2}$  et de  $\sigma (\text{He}^+) \approx 2 \cdot 10^{-18} E^{-1/2}$  peuvent être envisagées pour la glace; dès lors une épaisseur de la couche désordonnée de  $\approx 70 \text{ nm}$ , au lieu de  $170 \text{ nm}$ , suffit pour expliquer nos résultats à  $-1^\circ\text{C}$  (on obtient pour les  $\text{H}^+$   $\Delta X \approx 0,11/\sqrt{E}$  avec  $L = 190$  et  $S = 17,6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ ).

Par ailleurs, les calculs théoriques de la diffusion multiple requièrent la connaissance de la section efficace de

diffusion individuelle de chaque type de centre diffuseur. Dans la glace,  $\sigma_O$  et  $\sigma_H$  sont comparables, en conséquence la densité des centres diffuseurs qui intervient dans l'épaisseur réduite  $m$  de la théorie de Meyer doit être reconsidérée. Si on prend  $N_C = 9 \cdot 10^{22} \text{cm}^{-3}$  on obtient, près du point de fusion, une épaisseur de la couche de seulement 60 nm.

En conclusion, il se peut que la couche désordonnée, telle qu'elle est observée par la canalisation, ait une épaisseur plus petite que 70 nm près du point de fusion. De ce fait, il est raisonnable de ne parler que d'ordre de grandeur et non pas de valeur absolue.

#### Couche désordonnée et couche quasi-liquide

Les résultats de Beaglehole et Nason [23], montrant l'existence d'une anisotropie dans la préfusion de la glace, semblent être en contradiction avec nos résultats obtenus sur le plan basal. Toutefois, le désordre observé par canalisation n'est pas nécessairement le même que celui observé par ellipsométrie dont l'interprétation dépend de la valeur de la constante diélectrique; si la couche désordonnée a la même densité que celle de la glace aucune différence n'est observée. La canalisation est sensible aux atomes déplacés de leur position d'équilibre ou à d'autres agents qui bloquent ou déforment les canaux.

Certains modèles de la fusion supposent que les solides fondent lorsque l'amplitude des vibrations thermiques atteint une certaine valeur critique et que la fusion commence par la surface à des températures inférieures au point de fusion [103-109]. Ces températures dépendent de l'orientation cristallographique de la surface du solide.

Il a également été démontré à partir des résultats expérimentaux et des calculs théoriques que l'amplitude des vibrations thermiques est plus grande à la surface que dans

le volume [111]. En conséquence, le degré d'anharmonicité est plus important à la surface ce qui favorise la rupture des liaisons permettant ainsi la formation de dislocations [103,104] ou de défauts ponctuels [105] ou encore d'instabilité de la surface [109,110].

La décanalisation observée au-dessus de  $-10^{\circ}\text{C}$  peut donc être caractérisée en termes de vibrations thermiques de grande amplitude près de la surface. En effet, la décanalisation par des couches amorphes est strictement équivalente à celle d'un cristal porté à très haute température [71,72,75].

Si on se réfère aux travaux de Pietronero et al [109] et de Wallis [111], les vibrations thermiques génèrent des déplacements atomiques parallèles à la surface. Le carré de ces amplitudes,  $U_{1S}^2$ , peut être de deux à quatre fois plus grand que le carré des amplitudes,  $U_{1B}^2$ , dans le volume. Dans la glace, la propagation de telles amplitudes à l'intérieur du volume peut se faire facilement à cause de la nature de la liaison hydrogène.

Nos résultats sur la canalisation, représentés en fonction du paramètre réduit  $x$  (fig.26) sont assez significatifs dans ce sens. En effet, la fraction décanalisée  $1 - F(x)$  près de la surface est proportionnelle au carré de l'amplitude des vibrations thermiques. En comparant  $F(x=0)$  à basse température ( $T < -10^{\circ}\text{C}$ ) avec celui obtenu à  $-1^{\circ}\text{C}$ , on obtient un rapport  $U_{1S}^2 / U_{1B}^2 \approx 2,5$ . Ceci tend à confirmer notre hypothèse. Soulignons aussi que les mesures de Pavalow et Zajac [82] ont montré l'existence d'une augmentation rapide de l'amplitude de vibration de l'atome d'hydrogène parallèle à l'axe  $c$  qui est de 17% plus grande à  $-5^{\circ}\text{C}$  par rapport à la valeur mesurée à  $-10^{\circ}\text{C}$ .

Le fait d'interpréter le désordre observé par la canalisation par des vibrations thermiques de grande amplitude est simplement une autre façon de caractériser la couche quasi-

liquide. La face prismatique est sûrement plus favorable à la rupture des liaisons que la face hexagonale; les expériences de croissance cristalline montrent, en effet, que celle-ci se développe principalement à partir de la face prismatique aux températures supérieures à  $-10^{\circ}\text{C}$  [86].

#### 6.4. CONCLUSION

Nos mesures ont montré l'existence d'une zone désordonnée à la surface de la glace. Cette zone peut être caractérisée par des vibrations thermiques de grande amplitude qui se propagent à l'intérieur du cristal. Bien que la valeur exacte de l'épaisseur de la couche n'ait pas été déterminée, les résultats les plus importants concernent son domaine d'existence ( $\Delta T \approx 10^{\circ}\text{C}$ ) et la variation de son épaisseur équivalente avec la température, correspondant assez bien aux prédictions de la théorie de Fletcher.

Au lieu de l'épaisseur de la couche il serait préférable de parler de distance ou profondeur sur laquelle les perturbations se propagent. Une distance de l'ordre de 50 nm est raisonnable près du point de fusion.

Il est nécessaire de déterminer expérimentalement la section efficace de décanalisation; la valeur de  $\sigma \sim 10^{-18}\text{cm}^2$  que nous proposons est pour le moment spéculative mais semble être raisonnable.

Quant à la théorie de la diffusion multiple de Meyer appliquée aux couches amorphes, elle doit être traitée avec une certaine prudence dans la glace car il s'agit d'un cristal moléculaire recouvert d'une couche moléculaire [112,113]. Dernièrement Gärtner et al [75] ont fait remarquer qu'à haute température ( $U_1 > 0,01\text{ nm}$ ) la décanalisation ne doit pas être considérée comme un simple processus de diffusion.

## CHAPITRE 7

### CONCLUSIONS ET REMARQUES FINALES

L'étude systématique de la glace par faisceaux ioniques nous a permis de comprendre et d'expliquer certains problèmes relatifs à l'interaction des particules chargées avec la matière (dégâts de radiation et phénomène de canalisation) et à la couche quasi-liquide près du point de fusion. Ce travail peut être divisé en trois parties.

#### Dégâts dus à la radiation ionique

L'analyse de nos données expérimentales nous a permis de comprendre qualitativement les mécanismes primaires de la production de défauts et de l'éjection des molécules de la surface dans la glace. Au-dessous de  $-80^{\circ}\text{C}$ , les résultats peuvent s'interpréter dans le cadre d'une théorie axée sur la production et diffusion d'excitons, et, la désexcitation répulsive de ceux-ci. La densité d'ionisation joue un rôle important, le taux de pulvérisation  $S \sim (dE/dx)^n$  et la section efficace de production de défauts  $\sigma_d \sim (dE/dx)^2$  sont assez significatifs dans ce sens et ils semblent révéler l'existence des processus coopératifs.

Au-dessus de  $-80^{\circ}\text{C}$ , il s'opère un changement dans le mécanisme dans la relaxation électronique. Celle-ci se réalise de manière efficace par la relaxation vibrationnelle. A la surface l'énergie des vibrations moléculaires peut excéder l'énergie des liaisons de surface et produire une évaporation des molécules. Dans le volume, les phonons générés par la relaxation vibrationnelle sont peu nombreux et ils produisent moins de défauts.

Une étude plus détaillée de la luminescence induite par un faisceau de particules chargées est nécessaire pour com-

prendre les mécanismes de la relaxation radiative et non-radiative. Un point important à clarifier est l'identité des centres luminescents et leur relation avec les dégâts observés. Des informations utiles pourraient être obtenues en observant la surface irradiée au microscope électronique.

### Décanalisation thermique

Les expériences de canalisation entre  $-120^{\circ}\text{C}$  et  $-10^{\circ}\text{C}$  montrent que la fraction d'ions canalisés,  $F(z) = 1 - \chi(z)$ , décroît exponentiellement avec la profondeur  $z$  du cristal. On peut donner une représentation unique des courbes  $F(z, T, E)$  en choisissant le paramètre réduit  $U_1^2 Z_1 z / E$ . Ces résultats suggèrent que l'augmentation de l'énergie transversale  $E_1$ , conduisant à la décanalisation, est due aux collisions de l'ion incident avec les atomes d'oxygène (diffusion nucléaire) et avec les électrons (diffusion électronique). Toutefois, les protons constituent un sous-réseau désordonné et, de ce fait, ils participent aussi à la décanalisation. L'ion incident est rapidement décanalisé dans le sous-réseau protonique et les protons sont considérés comme centres diffuseurs en position interstitielle dans le réseau des atomes d'oxygène. La contribution des protons au terme nucléaire est approximativement le quart de celle des atomes d'oxygène.

### Désordre superficiel au-dessus de $-10^{\circ}\text{C}$

Les mesures de canalisation révèlent l'existence d'un désordre structurel important à la surface de la glace. Cette zone désordonnée a les caractéristiques d'une couche dont le degré de désordre décroît graduellement de la surface vers l'intérieur du cristal. Le profil exact du désordre ainsi que son étendue sont difficiles à déterminer uniquement par la méthode de canalisation. Une estimation de l'épaisseur est toutefois possible à partir de la théorie de la diffusion multiple de Meyer [93] et en supposant qu'il s'agisse d'une couche amorphe et homogène. L'épaisseur de la couche équivalente est de  $(170 \pm 50)$  nm à  $-1^{\circ}\text{C}$ . La variation de l'épaisseur

avec la température suit approximativement la forme fonctionnelle proposée par Fletcher;  $\overline{\Delta z}(\text{nm}) = (170 \pm 50) - (85 \pm 34) \log(273 - T)$ .

Le profil de désordre observé par canalisation et le rapport  $U_{1S}^2 / U_{1B}^2 \approx 2,5$  (où s désigne la surface et B le volume) déduit à partir de la représentation unique sont conciliables avec l'hypothèse de l'existence de vibrations thermiques de grande amplitude près de la surface. Un modèle théorique plus complet rendant compte de ces aspects est nécessaire pour mieux comprendre le phénomène de la préfusion dans la glace.

Dans l'état actuel de nos résultats, nous ne pouvons pas préciser la valeur exacte de l'épaisseur ou de la profondeur sur laquelle s'étend le désordre. Nous supposons qu'elle est plus petite d'un facteur trois que celle estimée par la théorie de Meyer. Une analyse plus poussée de nos résultats requiert la connaissance préalable de la section efficace de décanalisation  $\sigma$ . Toutefois, nos résultats les plus importants concernent le domaine d'existence de la couche désordonnée,  $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ , et la variation de son épaisseur équivalente avec la température, lesquels sont en accord avec diverses observations expérimentales et la théorie de Fletcher.

A P P E N D I C E 1

A) EPAISSEUR DES COUCHES MINCES

Les énergies notées sur la fig.11 sont données par

$$E_1 = E_0 - N_G \Delta x \varepsilon (\bar{E}_{in}) \quad (1-1)$$

$$E_{Au} = k_{Au} E_1 - N_G \Delta x \varepsilon (\bar{E}_{out}) / \cos \theta_2 \quad (1-2)$$

où  $\varepsilon$  est le pouvoir d'arrêt dans la glace calculé aux énergies moyennes  $\bar{E}_{in} = (\frac{1}{2})(E_0 + E_1)$  et  $\bar{E}_{out} = (\frac{1}{2})(k_{Au} E_1 + E_{Au})$ ; dès lors le déplacement en énergie du pic de l'or est

$$\Delta E = (N_G \Delta x) [k_{Au} \varepsilon (\bar{E}_{in}) + \varepsilon (\bar{E}_{out}) / \cos \theta_2] \quad (1-3)$$

Le taux d'érosion est estimé à partir de la variation de  $\Delta E$  avec la dose d'irradiation. S peut aussi être déterminé à partir du nombre total  $\Sigma_O$  d'ions rétrodiffusés par les atomes d'oxygène de la couche de densité atomique  $N_O$ ; on a alors

$$\Sigma_O = (\Omega Q) N_O \int_0^{\Delta x} \sigma_O(E) dx \quad (1-4)$$

La charge Q et l'angle solide de détection  $\Omega$  sont éliminés de l'éq.(4) par la relation (pic de l'or)

$$\Sigma_{Au} = (\Omega Q) N_{Au} t \sigma_{Au}(E_0) \quad (1-5)$$

On obtient finalement (Chu et al [60] p.91-93)

$$(N_O \Delta x) = \frac{\Sigma_O \sigma_O(E_0) E_1}{\Sigma_{Au} \sigma_{Au}(E_0) E_0} (N_{Au} t) \quad (1-6)$$

où  $\sigma$  est la section efficace de diffusion Rutherford calculé à  $E_0$  et  $N_{Au}$  est la densité atomique de l'or. L'énergie  $E_1$  est calculée par des méthodes itératives.

B) ESTIMATION DE S DANS LE CAS DES CRISTAUX MASSIFS

Le nombre d'ions rétrodiffusés par seconde,  $\Delta n_o$ , d'une couche d'épaisseur  $N_G \Delta x \sim \Delta E$  (fig.15) est donné par

$$\Delta n_o = \Omega \sigma J_o (N_G \Delta x) \quad (1-7)$$

Lorsque le puits d'érosion se forme, une partie seulement des ions rétrodiffusés de la surface totale irradiée  $A_0$  sont détectés par l'analyseur monocanal. Ceci peut s'interpréter, en supposant que l'érosion est uniforme et en symétrie cylindrique, par une diminution du flux ionique initiale  $J_0$  à cause de la diminution de la surface effective  $A_0$  (fig. ci-dessous). Alors, par des considérations géométriques simples,  $\Delta n(t)$  au temps  $t$  peut s'écrire

$$\Delta n(t) = \Omega \Omega J_0 \pi^{-1} [\alpha(t) - \sin \alpha(t)] (N_G \Delta x) \quad (1-8)$$

$\Delta n_0$  et  $\Delta n(t)$  sont connus expérimentalement et  $\alpha(t)$  est déterminé en fonction de la dose  $D = J_0 t / A_0$ .

$$\Delta n(t) / \Delta n_0 = \pi^{-1} [\alpha(t) - \sin \alpha(t)] \quad (1-9)$$

L'épaisseur totale découpée  $L(t)$  au temps  $t$  est  $L(t) = 2\sqrt{3}r \cos(\alpha/2)$  et le taux d'érosion peut être estimé par

$$S = N_G L(t) / D \quad (1-10)$$

où  $N_G$  est la densité moléculaire de la glace.

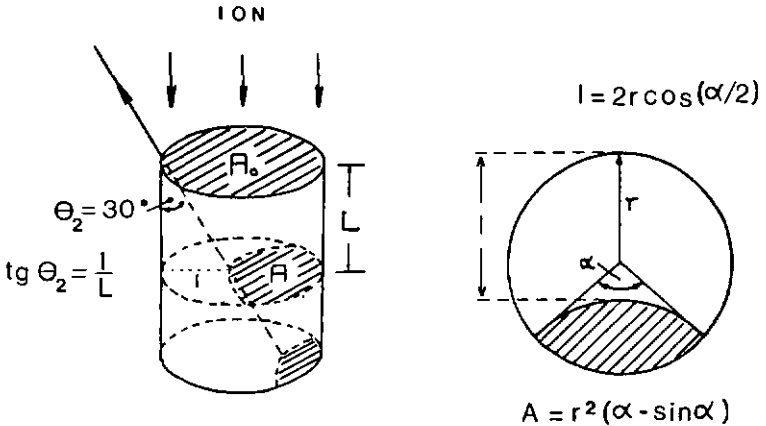


Fig.(1-1) : Représentation schématique de l'ombre portée sur le détecteur pour un faisceau de section  $A_0$  en incidence normale et une détection à  $30^\circ$  par rapport à la normale de la surface. Nous supposons que le puits érodé est de symétrie cylindrique.

A P P E N D I C E 2

A) LUMINESCENCE DE LA GLACE IRRADIEE AVEC DES RX ET H<sup>+</sup>

Un travail détaillé sur la radioluminescence de la glace irradiée avec des rayons X a été fait par Steen et Holteng [54]. Les résultats peuvent se résumer comme suit. La radiofluorescence de la glace H<sub>2</sub>O présente un pic centré à 373 nm, tandis que la glace D<sub>2</sub>O possède en plus un deuxième pic centré à 534 nm. Les deux bandes de la glace D<sub>2</sub>O semblent être associées à deux espèces différentes et formées par des mécanismes distincts. L'intensité lumineuse ainsi que le temps de relaxation diminuent lorsque la température augmente entre -190°C et -90°C. Les précurseurs sont des entités mobiles inconnues pour le moment mais on peut exclure les électrons, le OH, et, probablement les H.

Dans un travail préliminaire à celui-ci nous avons fait quelques observations de la luminescence dans la glace D<sub>2</sub>O irradiée avec de H<sup>+</sup> de 1 MeV. Une étude systématique n'a pas été faite étant donné que le but principal de notre travail était l'étude de la C-Q-L; néanmoins quelques informations ont été obtenues.

La luminescence en irradiation continue présente un pic assez large centré à 520 ± 10 nm, la bande à 373 nm observée en R.F. n'est pas présente ici. L'intensité ne change pas avec la dose (dose maximale de 5.10<sup>15</sup>H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>); le même comportement a été observé pour la bande 534 nm, par contre la bande 373 nm augmente avec la dose en radioluminescence. Un comportement significatif et différent de ce qui a été observé en radioluminescence concerne l'intensité lumineuse en fonction de la température. Entre -190°C et -90°C, l'intensité augmente tout d'abord, passe par un maximum à -150°C, pour ensuite diminuer rapidement avec la température.

L'augmentation de l'intensité de 30% entre  $-190^{\circ}\text{C}$  et  $-130^{\circ}\text{C}$  semble indiquer que les centres luminescents de la bande 520 nm sont en quelque sorte liés aux dégâts observés; une augmentation de la luminescence correspondant à une diminution des dégâts dans le volume peut signifier alors que la relaxation répulsive est moins efficace dans cet intervalle de température. Le fait que la luminescence de la bande 520 nm n'est pas cumulative avec la dose montre qu'il s'agit de produits qui réagissent instantanément.

## B) REACTIONS DISSOCIATIVES

De nouvelles espèces et de produits ( $\text{H}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}_2$ ) se forment dans la glace irradiée [29,59]. Les recombinaisons peuvent être rapides, par exemple la réaction  $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}$  se produit dans la glace en  $10^{-14}$  s avec une grande probabilité [59]. Dans la vapeur d'eau les réactions suivantes ont lieu :  $\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \Delta E$ ;  $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H} + \text{HO} + \Delta E$ ;  $\text{OH} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{OH} + \text{H} + \text{H}_2\text{O} + \Delta E$ .

On peut supposer que les mêmes réactions se produisent dans la glace. Dès lors, le modèle d'excitons dans la glace peut se résumer de la façon suivante. Après l'ionisation, la molécule d'eau  $\text{H}_2\text{O}^+$  peut se lier à une molécule voisine (ou rester libre) pour former un trou quasi-moléculaire auto-piégé excité dans un état électronique supérieur. Puisque les recombinaisons électron-trou sont favorisées dans de tels sites, en présence d'électrons libres, une transition non-adiabatique peut avoir lieu entre l'état répulsif d'un niveau électronique inférieur et un état attractif du niveau électronique supérieur s'il y a dégénérescence entre ces deux états. Après la recombinaison dissociative un des produits reste dans un état excité et l'énergie libérée  $\Delta E \approx 2$  eV est transférée aux produits en énergie cinétique. Le produit excité peut perdre son énergie cinétique en se recombinant pour former un nouvel exciton auto-piégé dont le niveau d'énergie est plus bas.

A P P E N D I C E 3

CANALISATION DES H<sup>+</sup> DANS LA GLACE D<sub>2</sub>O

Une étude préliminaire de la canalisation réalisée avec des monocristaux de D<sub>2</sub>O, orientés selon l'axe c [64], a montré l'existence d'un sous-réseau pour la collision H<sup>+</sup> + D<sup>+</sup> (ou H<sup>+</sup>). Les paramètres  $\Psi_{1/2}^D$  et  $\chi_o^D$ , mesurés à -120°C, sont résumés dans le tableau suivant.

E (MeV)	$\Psi_{1/2}^D$ (exper.)	$\Psi_{1/2}^D$ (Barrett)	$\chi_o^D$ (exper.)	$\chi_o^D$ (Barrett)
1,0	(0,10 ± 0,03) <sup>o</sup>	0,140 <sup>o</sup>	0,30 ± 0,05	0,086
1,4	(0,10 ± 0,03) <sup>o</sup>	0,120 <sup>o</sup>	0,35 ± 0,05	"
1,6	(0,07 ± 0,03) <sup>o</sup>	0,110 <sup>o</sup>	0,35 ± 0,05	"
2,0	(0,07 ± 0,03) <sup>o</sup>	0,098 <sup>o</sup>	0,40 ± 0,05	"
2,5	(0,06 ± 0,03) <sup>o</sup>	0,088 <sup>o</sup>	0,54 ± 0,05	"
2,8	(0,05 ± 0,03) <sup>o</sup>	0,084 <sup>o</sup>	0,50 ± 0,05	"

Pour les calculs de  $\Psi_{1/2}^D$  et  $\chi_o^D$  nous avons pris  $N_H = 6 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ,  $d_H = d_O$  et  $a_{T.F.} = 0,03 \text{ nm}$  (pour la collision H<sup>+</sup> + D<sup>+</sup>). Ce dernier a été calculé à partir de la formule  $a_{T.F.} = 0,885 \times a_o \times (Z_1^{23} + Z_2^{23})^{-12}$  avec  $a_o = 0,053 \text{ nm}$ .

Les valeurs faibles de  $\Psi_{1/2}(\text{exp.})$  et la décanalisation excessive à la surface, comparées aux valeurs théoriques, nous font penser que le sous-réseau, formé par les atomes de D(H) dans la glace, n'est pas parfait.

Ces résultats peuvent être interprétés de la façon suivante: Dans le domaine d'énergie du MeV, la vitesse des ions légers est beaucoup plus grande que celle des atomes qui

vibrent. Donc, pour les ions incidents, la structure dynamique des protons se présente comme un réseau statique avec des irrégularités ou défauts dus aux vibrations thermiques. D'autre part, la variation du  $\chi_o(\text{exp.})$  avec l'énergie (fig. ci-dessous) nous donne une information supplémentaire sur le type de "défaut".

Alors, sous ces aspects, le sous-réseau protonique peut être considéré comme un réseau désordonné qui présente une structure mosaïque formée par de petits blocs qui sont légèrement désorientés d'un certain angle  $\phi$ . Pour une telle structure, un ion canalisé passant d'un bloc à l'autre voit son énergie transversale  $E_{\perp} = E\psi^2$  modifiée sensiblement par l'angle  $\phi$  de désalignement. Dans ce modèle, la décanalisation devient importante seulement lorsque l'angle critique  $\psi_{1/2}$  est plus petit que  $\phi$ , c'est-à-dire à haute énergie. C'est précisément ce qui est observé expérimentalement (fig.3-1).

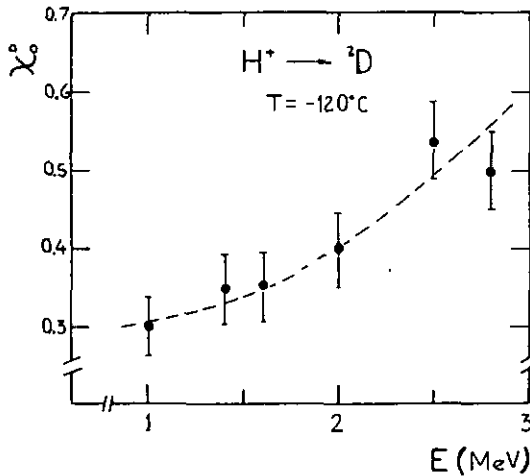


Fig.(3-1) : Rendement minimal extrapolé à la surface  $\chi_o^D$  pour la collision  $H^+ \rightarrow D^+$  dans le sous-réseau protonique de la glace (axe c).

B I B L I O G R A P H I E

- { 1 } P.V. Hobbs, Ice Physics (Clarendon Press: Oxford 1974)
- { 2 } W.H. Barnes, Proc. Roy. Soc. A 125 (1925) 670
- { 3 } E. Whalley, Physic of Ice ( Plenum Press: New York 1969 )
- { 4 } J.D. Bernal and R.H. Fowler, J. Chem. Phys. 1 (1933) 515
- { 5 } N.H. Fletcher, Phys. and Chemistry of Ice, p. 132 , Eds. E. Whalley, S.J. Jones and L.W. Gold ( Royal Soc. of Canada, Ottawa, 1973 )
- { 5a } N.H. Fletcher, Phil. Mag. 7 (1962) 255 ; 8 (1963) 1425 ; 18 (1968) 1287
- { 6 } M. Faraday, Proc. Roy. Soc. ( London ) 10 (1860) 440
- { 7 } U. Nakaya and A. Matsumoto, J. Colloid Sci. 9 (1954) 41-9
- { 8 } D.C. Jensen, M.S. Thesis, p. 110 , Pennsylvania State University (1956)
- { 9 } H.G. Jellinek, J. Colloid Sci. 14 (1959) 268 ; Can. J. Phys. 40 (1962) 1294 ;  
J. Colloid Interface Sci. 25 (1967) 192
- { 10 } O.A. Kiseleva, S.N. Klačko, V.D. Sobolev and N.V. Churaev, Kolloidnyi Zhurnal 37 (1975) 1220
- { 11 } S.S Barer, V.I. Kvlilidze, A.B. Kurzaev, V.D. Sobolev and N.V. Churaev, Doklady Akad Nauk SSSR 235 (1977) 601
- { 12 } C. Jaccard, Physic of Snow and Ice, Proc. Int. Conf. Sapporo (1966), Ed. H. Oura ( Hohhaido Univ., Sapporo 1967), vol. 1, p. 173
- { 13 } N. Maeno, dans Ref.[5] p. 140 (1973) ; Proc. Symp. Phys. and Chemistry of Ice, Cambridge UK (1977) dans J. Glaciology 21 (1978) N° 85
- { 14 } G. Evrard, B.Lagourette, J.P. Montfort, C.R. Acad. Sc. Paris 279 (1974) Série B, 491
- { 15 } B. Lagourette, C. Boned and R. Royer, J. Physique 37 (1976) 955
- { 16 } V.I. Kvlilidze, V.F. Kiselev and L.A. Ushakova, Akad. Nauk USSR, Ser. Fiz. Khim. 191 (1970) 307 ; Surf. Sci. 44 (1974) 60
- { 17 } K.F. Voitkovskiy, V.N. Goluber, N.I. Lapteva, E.S. Troshkina, L.A. Ushakova, A.V.Pavlov, Proc. Snow Mech. Symp.,Grindelwald (1974), IAHS N° 114 (1975)
- { 18 } Voir Ref. [11]
- { 19 } D. Nason and N.H. Fletcher, J. Chem. Phys. 62 (1975) 4444
- { 19a } D. Nason, J. Chem. Phys. 64 (1976) 3930
- { 20 } E. Mazzega, U. del Pennino, A. Loria and S. Mantovani, J. Chem. Phys. 64 (1976) 1028
- { 21 } I. Golecki, Thèse (1978) , Univ. de Neuchâtel-Suisse; I. Golecki and C. Jaccard: " Intrinsic surface disorder in ice..." in J. Phys.C 11(1978) 4229, "Rad. damage in ice at low temp...." in J.Glaciology 21 (1977) 85
- { 22 } S. Valeri and S. Mantovani, J. Chem. Phys. 69 (1978) 5207

- (23) D. Beaglehole and D. Nason, *Surf. Sci.* 96 (1980) 357
- (24) W.A. Weyl, *J. Colloid Sci.* 6 (1951) 389
- (25) J.R. Scherer and R.G. Snyder, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 4794
- (26) F.H. Stillinger and A. Ben-Naim, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 4431
- (27) G.J. Turner, *Phil. Mag.* A4B (1983) L 45
- (27a) N.H. Fletcher, *Phil. Mag.* A4B (1983) L 51
- (28) Voir par exemple: P.Sigmund, *Phys. Rev.* 184 (1969) 383 ; M. Szymonski, *Nucl. Instr. and Meth.* 194 (1982) 523 ; J.P. Biersack and E. Santner, *Nucl. Instr. and Meth.* 132 (1976) 229
- (29) W.L. Brown, W.M. Augustyniak, L.J. Lanzerotti, R.E. Johnson and R. Evatt *Phys. Rev. Lett* 45 (1980) 1632 ; W.L. Brown, W.M. Augustyniak, E. Simmons, K.J.Marcantonio, L.J.Lanzerotti, R.E. Johnson, J.W.Boring, C.T. Reimann, G. Foti and V. Pirronello, *Nucl. Instr. and Meth.*198 (1982)1-8
- (29a) W.L. Brown, W.M. Augustyniak, E. Brody, B. Cooper, L.J. Lanzerotti, A. Ramirez, R.Evatt and R.E.Johnson, *Nucl. Instr. and Meth.* 170 (1980) 321
- (30) F. Besenbacher, J. Böttiger, O. Graversen, J.L. Hansen and H. Sørensen, *Nucl. Instr. and Meth.* 191 (1981) 221
- (31) R.W. Ollerhead, J. Böttiger, J.A. Davies, J. L'Ecuyer, H.K. Haugen and N. Matsunami, *Rad. Effects* 49 (1980) 203
- (32) N. Itoh, *Nucl. Instr. and Meth.* 132 (1976) 201
- (33) D. Pooley, *Proc. Phys. Soc.* 87 (1966) 257
- (34) L.E. Seiberling, C.K. Meins, B.H. Cooper, J.E. Griffith, M.H. Mendenhall and T.A. Tombrello, *Nucl. Instr. and Meth.* 198 (1982) 17
- (35) N. Bohr , *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selk.* 18 (1948) N° B
- (36) L.E. Seiberling, J.E. Griffith and T.A.Tombrello, *Rad. Eff.* 52 (1980) 201
- (37) R.E. Johnson and W.L. Brown, *Nucl. Instr. and Meth.* 198 (1982) 103
- (38) R.L. Fleischer, P.B. Price and R.M. Walker, *Phys. Rev.* 156 (1967) 353 ; *Nuclear Tracks in Solids* ( Univ. of California Press: Berkeley 1975)
- (39) R.H. Ritchie and C. Claussen, *Nucl. Instr. and Meth.* 198 (1982) 133
- (40) R.E. Johnson and W.L. Brown, *Nucl. Instr. and Meth.* 209/210 (1983) 469
- (41) P.D. Townsend, *Nucl. Instr. and Meth.* 198 (1982) 9
- (42) P. Borgensen, J. Schou and H. Sørensen, *Appl. Phys. A* 29 (1982) 57
- (43) D.C. Lorentz, *Physica* 82C (1976) p. 19
- (44) H. Eigen and L. De Mayer, *Proc. Roy. Soc. Lond.* A247 (1958) 505
- (45) R.E. Johnson and M. Inokuti, *Nucl. Instr. and Meth.* 206 (1983) 289
- (46) G.D. Tantsyrev and E.N. Nikolaev, *Doklady Akad Nauk SSSR* 206 (1972) 151
- (47) R.A Haring, A. Haring, F.S. Klein, A.C. Kummel and A.E. De Vries, *Nucl. Instr. and Meth.* 211 (1983) 529

- (48) G. Foti, L. Calgano and O. Puglisi, Nucl. Instr. Meth. 209 (1983) 87
- (49) R. Kelly, Surf. Science 90 (1979) 280
- (50) S. Dushman and J.M. Lafferty, ed. Sci.Found. of Vacuum Technique (Wiley: New York 1962) p.87-90
- (51) H.Bethe, Ann. Physik 4 (1930) 443
- (52) H.H. Eckman, E.L. Hubbard and W.G. Simon, Phys. Rev. 129 (1963) 1240
- (53) G.A. Slack, Phys. Rev. B 22 (1980) 3065
- (54) H.B. Steen and Aa. Holteng, J. Chem. Phys. 63 (1975) 2690
- (55) K. Kawabata, J. Chem. Phys. 65 (1976) 2235
- (56) G.V. Buxton, H.A. Gillis and N.V. Klassen, Can. J. Chem. 55 (1977) 2385
- (57) M. Eldrup, J. Chem. Phys. 64 (1976) 5283
- (58) P.N.T. Unwin and J. Muguruma, Phys. Stat. Sol.(a) 14 (1972) 207
- (59) J.J. Weiss, p. 195 ; K. Eiben, p. 184 ; in Phys. of Ice, Ref. [3]
- (60) W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, Backscattering spectrometry, New York (Academic press, 1978)
- (61) H.H. Andersen and J.F. Ziegler, The Stopping and Ranges of Ions in Matter, vols. 3 and 4 ( Pergamon, London, 1977)
- (62) W.A. Wenzel and W. Whaling, Phys. Rev. B7 (1952) 499 ; S. Matteson, D. Powers and E.K.L. Chau, Phys. Rev. A15 (1977) 856
- (63) J. Huber (1974) ; F. Rudolf (1979) : Thèses, Univ. de Neuchâtel, Suisse.
- (64) R. Berger, R. Sanjines and C. Jaccard, Nucl. Instr. Meth. 194 (1982) 181
- (65) J. Lindhard, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 34 (1965) N° 14
- (66) Voir par exemp.: Atomic Collision in Solides IV, Ed. S. Andersen, K. Björkqvist, B.Domeij, W.G.E. Johansson( Gordon and Breach, Sci. Publ. Lond.1972)
- (67) M. Kitagawa and Y.H. Ohtsuki, Phys. Rev. BB (1973) 3117
- (68) C. Ellegaard and N.O. Lassen, K.Dan. Vid. Selsk. Mat. Fys. Medd. 35 (1967) N° 16
- (69) H.E. Schiot, E.Bonderup, J.U. Andersen and H. Esbensen (Int. Conf.Atom. Col. Sol.) Gatlingurg,1973 (Plenum, New York, 1975) vol.2, p.843
- (70) N. Matsunami and L.M. Howe, Rad. Effects 51 (1980) 111
- (71) J.H. Barret, Phys. Rev. B3 (1971) 1527
- (72) E. Bøgh, Can. J. Phys. 46 (1968) 653
- (73) Y.Quéré, Phys.Stat.Sol. 30 (1968) 713 ; J. Nucl. Materials 53 (1974) 262
- (74) H. Kudo, Phys. Rev. B18 (1978) 5995 ; J.Phys. Soc. Jap. 40 (1976) 1645
- (75) K.Gärtner, K.Hehl and G.Schlottzauer, Nucl. Instr. Meth. 216 (1983) 275
- (76) S.T. Picraux, E. Rimini, G.Foti, S.U. Campisano, Phys. Rev. B18 (1978) 2078
- (77) A. Bontemps and J. Fontenille, Phys. Rev. B18 (1978) 6302
- (78) H.D. Carstanjen, Phys. Rev. B3 (1971) 1527
- (79) F. Fujimoto, K. Komaki and H.Nakayama, Phys. Stat. Sol.(a) 5 (1971) 725

- { 80} J.A. Davies, J. Denhartog and J.L. whitton, Phys. Rev. 165 (1968) 345
- { 81} T.A. Tombrello and J.M. Caywood, Phys. Rev. B8 (1973) 3065
- { 82} M. Pavalow and A. Zajac, dans Ref. [5] p. 12B
- { 83} J.A. Davies, L.M. Howe, D.A. Marsden and J.L. Whitton, dans Ref.[66] p.205
- { 84} G.Foti, F.Grasso, R. Quattrocchi and E. Rimini, Phys. Rev.B3 (1971) 2169
- { 85} F.Abel, G.Amsel, M. Bruneaux and C.Cohen, Rad. Eff. 12 (1972) 35
- { 86} W.Beckmann (and R. Lacmann), J. Crystal Growth, 5B (1982) 443 [Ibid.,433]
- { 87} B.R. Appleton, L.C. Feldman and W.L.Brown, Confer. on Solid. Stat. Phys. with Accelar., Brookhaven,Nat.Lab.,Upton, N.Y.(1967) BNL 50083,45
- { 88} L.C. Feldman and B.R. Appleton, Phys. Rev. BB (1973) 935
- { 89} S.U. Campisano, G.Foti, F.Grasso, M. Losavio, R.Rimini, Ref [66] p.249
- { 90} K.Morita and N. Itoh, J.Phys. Soc. Jap. 30 (1971) 1430
- { 91} E.Rimini, E. Lugujo and J.W. Mayer, Phys. Rev. B6 (1972) 718
- { 92} S.U. Campisano, G.Foti, F.Grasso and E. Rimini, Phys. Rev. BB (1973) 1811
- { 93} L. Meyer, Phys. Status Solidi B44 (1971) 253
- { 94} E. Lugujo and J.W. Mayer, Phys. Rev. B7 (1973) 1782
- { 95} J.C. Jousset, J.Mory and J.J.Quillico, Jour. Phys. Lett 35 (1974) L229
- { 96} M. Kunst and J.M. Warman , Nature vol. 288 (1980) 465; Ref[1] p. 110
- { 97} J.L. Tallon, W.H.Robinson, S.I.Smedley, J. Phys. Chem. 82 (1978) 1277
- { 98} R.W. Carling and E. F. Westrum, J. Chem. Therm. 8 (1976) 269
- { 99} M.R. Barr, B.A. Dunell and R.F. Grant, Can. J. Chem. 41 (1962) 11BB
- { 100} B.A. Orlov and A. F. Skryshevskii, Fiz. Zhidk. Sostoy. SSSR 3 (1975) 132
- { 101} M. Matsunami and N. Itoh, Phys. Lett. A43 (1973) 435; L.M. Howe, M.L. Swanson and A.F. Quenneville, Nucl. Instr. Meth. 132 (1976) 241
- { 102} M. Roulet, H. Huber and C. Jaccard, Phys. Stat. Sol.(a) 35 (1976) 97
- { 103} R.M.J. Cotterill, Phil. Mag. 32 (1975) 12B3
- { 104} R.M.J. Cotterill and J.K. Kristensen, Phil. Mag. 36 (1977) 437; Ibid. 453
- { 105} F.C. Frank, Proc. R. Soc. A,170 (1939) 1B2; J. Frenkel, Kinetic Theor. of Liquids ( Dover Publications),(1955) p. 106
- { 106} F.A. Lindemann, Phys. Z. 11 (1910) 609
- { 107} J.Q. Brogthon and L.V. Woodcock, J. Phys. C: Sol.Stat. Phys.11(1978) 2743
- { 108} P.R. Couchman and W.A. Jesser, Phil. Mag. 35 (1977) 7B7
- { 109} L. Pietronero and E. Tosatti, Solid. State Commun., 32 (1979) 255
- { 110} Y. Ida, Phys. Rev. 1B7 (1969) 951 ; Ibid. B1 (1970) 248B
- { 111} R,F. Wallis, Progress in Surface Science vol.4, part 3 (Pergamon Press 1973); L.S. Kothari,Phys.Lett. A 24A (1967) 382
- { 112} D. Schmauss, F. Abel, M. Bruneaux, C. Cohen, L. Hoir, G. Della Mea, A.V. Drigo, S. Lo Russo and G.C.Bentini, Phys.Rev. B19 (1979) 5581
- { 113} H. Knudsen and H.H. Andersen, Nucl. Instr. and Meth. 136 (1976) 199

## R E M E R C I E M E N T S

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance au Professeur C. Jaccard sous la direction duquel j'ai commencé ce travail et qui, après son départ de l'Institut de Physique, a continué à me faire bénéficier de son assistance et de ses précieux conseils.

J'aimerais remercier très chaleureusement le Professeur Y. Baer qui a bien voulu s'intéresser à ce travail et accepter d'être directeur de thèse après le départ du Professeur C. Jaccard.

Ma reconnaissance va également au Professeur J. Rossel, ancien directeur de l'Institut de Physique, ainsi qu'à son successeur, le Professeur P. Martinoli, qui m'ont permis de réaliser cette thèse dans le groupe de physique du solide et qui m'ont apporté leurs encouragements et leur soutien.

C'est un grand plaisir pour moi d'exprimer ma gratitude au personnel technique du Van de Graaff pour sa collaboration efficace et dévouée ainsi qu'à MM. Bourquin, Margot, Tissot, Varidel et Steiner pour le soin apporté à l'exécution du goniomètre et du cryostat.

Un grand merci à mes camarades de l'Institut, tout particulièrement à L. Fluri, G.-A. Racine et E. Wuilloud, pour leur amitié et disponibilité inconditionnelles ainsi que pour les bons moments que nous avons passés ensemble.

Je voudrais enfin remercier le personnel technique et administratif pour son aide indispensable.

Ce travail a bénéficié de l'appui financier du Fonds National pour la Recherche Scientifique.