

## **Effet de l'oxygène sur les radiations optiques émises lors de la pulvérisation de l'aluminium par un faisceau d'ions**

**Mohammed Ait El Fqih<sup>1</sup>, Abdelilah Faké<sup>2</sup>, Khalid Berrada<sup>1</sup> et Abdelilah KADDOURI<sup>1\*</sup>**

*<sup>1</sup>Equipe SIAM - UFR: MEC, Département de Physique, Faculté des Sciences Semlalia, Université Cadi Ayyad, B.P. 2390 - Marrakech – MAROC*

*<sup>2</sup>Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Chouaib Doukkali, B.P. 20 - El Jadida – MAROC*

---

\* Correspondance, courriel : [kaddouri@ucam.ac.ma](mailto:kaddouri@ucam.ac.ma)

### **Résumé**

La présence de l'oxygène au voisinage d'une surface métallique lors d'un bombardement ionique, provoque une décroissance du rendement total de pulvérisation mais elle modifie considérablement les proportions des diverses espèces éjectées de cette surface. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'effet de l'oxygène sur la lumière émise lors de la pulvérisation d'une surface d'aluminium par des ions  $Kr^+$  d'énergie cinétique de 5 keV. Le spectre de luminescence relevé à une pression de  $10^{-7}$  Torr est comparé à celui mesuré lorsque la cible est soumise à une atmosphère d'oxygène. L'examen des intensités des raies spectrales montre que toutes les raies Al I manifestent une dépendance positive avec la pression en oxygène alors que des raies Al II manifestent une dépendance négative. Nous avons aussi enregistré que des raies Al III restent insensibles à la présence de ce gaz. Ces observations sont comparées avec les spectres de luminescences de l'alumine bombardée dans les mêmes conditions expérimentales. Les résultats obtenus sont interprétés dans le cadre du modèle de transfert d'électrons entre la surface et la particule éjectée. La validité du modèle suggère qu'en

présence de l'oxygène, une structure est formée et dont le schéma de bandes d'énergie est intermédiaire entre celui de l'aluminium et celui de l'alumine.

**Mots-clés :** *pulvérisation, émission optique, aluminium, alumine, modèle de transfert d'électrons; analyse de surface, spectroscopie optique.*

### **Abstract**

#### **Oxygen effect on the optical radiations emitted during ion bombardment of aluminium target**

The presence of oxygen at the vicinity of a metal surface under energetic ion bombardment causes a decrease of the total sputtering yield and considerably modifies the proportions of the species ejected from this surface. In this work, the effect of oxygen on the light emissions of atoms sputtered from an aluminium surface bombarded by 5 keV Kr<sup>+</sup> ions has been studied. The luminescence spectra taken at a pressure of 10<sup>-7</sup> torr were compared with those measured when the target is exposed to an oxygen atmosphere. The examination of the intensities of the spectral lines shows that all the Al I lines exhibit a positive dependence with the oxygen pressure, while some Al II lines show a negative dependence. On the other hand, the recorded Al III lines remain insensitive to the presence of this gas. These observations are compared with the luminescence spectra of alumina bombarded under the same experimental conditions. The obtained results are interpreted in terms of the electron-transfer model between the surface of the target and the ejected particles. The validity of this model suggests that a structure was formed in the presence of oxygen and whose energy band diagram is intermediate between that of aluminium and that of alumina.

**Keywords :** *sputtering; optical emission; aluminium; alumina; electron-transfer model; surface analysis; optical spectroscopy.*

## 1. Introduction

Lorsqu'un faisceau d'ions d'énergie cinétique de quelques keV interagit avec une cible solide renfermée dans une enceinte sous vide, une pulvérisation a lieu et des particules de différents types ( $e^-$ , espèces neutres ou ioniques) sont éjectées de la cible [1]. Ce type d'interaction donne lieu aussi à l'émission de radiations électromagnétiques qui résultent de la désactivation d'espèces éjectées dans des états électroniques excités [2]. Les spectres de luminescence observés consistent généralement en une série de raies fines qui, dans certains cas, sont superposées à un continuum. L'analyse de ces spectres donne des renseignements sur les mécanismes de formation d'atomes (neutres ou ioniques) dans des états excités et sur les processus de leur désactivation au voisinage de la surface pulvérisée.

Le bombardement d'une cible solide sous une atmosphère d'oxygène contrôlée provoque souvent un renforcement des intensités des raies spectrales et plusieurs auteurs ont observé ce phénomène. Kerkdijk et al. [3] ont constaté que la présence de l'oxygène augmente les intensités des raies spectrales observées lors du bombardement d'une cible de magnésium par des ions  $Ne^+$ . Fournier et al. [4] ont étudié le comportement des raies Mg I et Mg II lors du bombardement, par des ions  $Kr^+$  de 5 keV, d'une cible de magnésium propre ou couverte d'oxygène ; les auteurs ont observé que la présence d'oxygène augmente le signal des neutres d'un facteur 10 alors qu'elle diminue celui des ions. Reinke et al. [5] ont observé que des raies de Al I émises lors du bombardement d'une cible d'aluminium par des ions  $Ar^+$  de 300 keV augmentent d'un facteur 20 en présence d'oxygène. L'exaltation des intensités des raies spectrales par la présence de l'oxygène a été aussi observée dans le cas d'une cible de Si [6] et même de terre rare [7].

Le présent travail montre les résultats de l'influence de l'oxygène sur les radiations lumineuses émises lors de la pulvérisation de l'aluminium par des ions  $Kr^+$  de 5 keV. Nous mettons en évidence l'effet positif, négatif ou nul de l'oxygène sur les raies spectrales Al I, Al II et Al III et pour mieux élucider cet effet de l'oxygène, nous avons mesuré le spectre de

luminescence de l'alumine bombardé dans les mêmes conditions expérimentales.

L'ensemble des résultats présentés est discuté dans le cadre du modèle d'échange d'électrons entre la particule éjectée et les niveaux d'énergie du métal et ceux de l'oxyde  $Al_2O_3$ . A l'aide de ce modèle, qui suppose que la présence de l'oxygène modifie la structure de bandes d'énergie du métal, nous examinons la compétition entre les transitions radiatives et non radiatives des espèces excitées formées au voisinage de la surface bombardée. Ceci nous permet de comprendre les variations observées pour le rendement de photons.

## 2. Matériel et méthodes

### 2-1. Nature et préparation des échantillons

Les échantillons d'aluminium et d'alumine utilisés dans ce travail sont polycristallins et présentent un degré de pureté meilleur que 99,9 %. Avant d'être analysés, ces échantillons sont traités afin de présenter une surface lisse et propre et de diminuer les risques de contamination. Le protocole opératoire consiste à :

- un polissage mécanique au carbure de silicium sous eau ;
- rinçage à l'éthanol puis séchage ;
- nettoyage avec la cuve à ultrasons pendant une dizaine de minutes.

Ce traitement permet d'obtenir une surface plane dont la contamination superficielle en carbone, azote et oxygène est minimale. De plus, les échantillons étudiés subissent un nettoyage *in situ* pendant 10 minutes grâce à l'action érosive du faisceau d'ions  $Kr^+$  de bombardement.

### 2-2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental qui a servi pour notre étude est basé sur la détection des radiations électromagnétiques issues d'une cible bombardée par des ions  $Kr^+$  de 5 keV. Cet appareil permet de mesurer les intensités et

les longueurs d'onde des émissions lumineuses résultant de la désactivation de particules éjectées dans des états excités pendant la pulvérisation de la cible. Ces émissions optiques peuvent être étudiées dans le domaine de longueur d'onde qui s'étend de 200 nm à 650 nm et avec une résolution voisine de l'Angström grâce à un spectromètre qui a déjà servi pour des études antérieures [8-10] et qui peut être décrit comme suit : des ions  $Kr^+$  sont formés par impact électronique sur le krypton d'une pureté de 99.998% et à partir du plasma formé, on extrait des ions  $Kr^+$  avec une énergie de 5 keV. Le faisceau émergent est focalisé sur la cible à analyser et la surface d'impact du faisceau est de l'ordre du  $mm^2$ . La cible est enfermée dans une enceinte sous ultravide directement pompée par une pompe turbo moléculaire. La pression mesurée dans l'enceinte est meilleure que  $10^{-7}$  Torr et remonte légèrement en présence du faisceau de bombardement. Le porte-échantillons comporte quatre logements de dimension  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ . Il est solidaire d'une commande de translation verticale qui permet de choisir l'échantillon à bombarder et d'un module de rotation autour de son axe vertical qui permet de changer l'angle d'attaque du faisceau ionique sur l'échantillon. Pour des raisons pratiques et de facilité instrumentale, les émissions optiques produites lors de la pulvérisation sont détectées perpendiculairement à la direction du faisceau ionique. Ces émissions optiques sont analysées par un monochromateur (Jobin Yvon HR 320) de focale 320 mm et équipé d'un réseau holographique de 1800 traits/mm. Le signal lumineux sélectionné est reçu par un photomultiplicateur de type Hamamatsu R4220P qui est sensible aux longueurs d'ondes situées entre 1900 et 6500Å. L'ensemble de la chaîne de détection est piloté par un micro-ordinateur qui permet aussi l'acquisition des données à l'aide du programme PRISM. Cette technique d'analyse est connue sous divers sigles [2]; nous la développons sous l'acronyme ASSO (Analyse de Surface par Spectroscopie Optique).

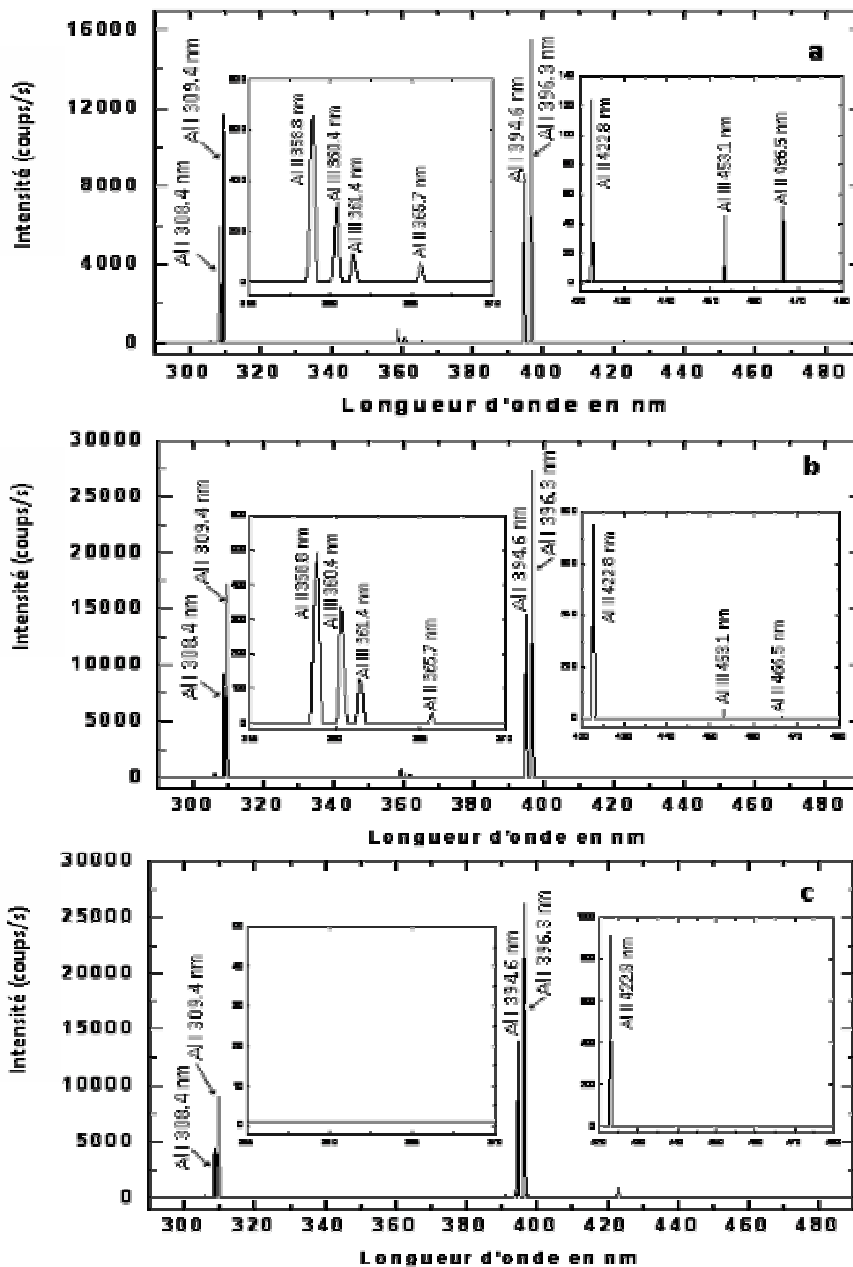
### 3. Résultats et discussion

Les **Figures 1-a, 1-b et 1-c** montrent les spectres de luminescence des échantillons : aluminium, aluminium en présence d'oxygène et alumine, enregistrés tous dans le domaine spectral qui s'étend de 290 à 490 nm.

Ces expériences ont été réalisées dans les conditions expérimentales d'attaque reportées dans le **Tableau 1** ci-dessous. L'angle d'attaque est estimé à  $60^\circ$  et il correspond au maximum de rendement de photons mesuré dans nos spectres. Cette valeur est très voisine de celle que nous avons mesurée antérieurement à l'aide d'un spectromètre similaire [8,11]. C'est aussi l'angle d'attaque qui donne un meilleur rendement de pulvérisation tout au moins pour les cibles polycristallines [1].

**Tableau 1** : Paramètres d'attaque des échantillons d'aluminium et

Energie du faisceau d'ion $\text{Kr}^+$	5 keV
Intensité du courant ionique	0.66 $\mu\text{A}$
Angle d'attaque (par rapport à la normale de la cible)	$60^\circ$
Pression en absence d'oxygène	$10^{-7}$ torr
Pression en présence d'oxygène	$2.10^{-6}$ torr



**Figure 1** : a : Spectre mesuré lors du bombardement d'un échantillon d'aluminium propre.

b : Spectre mesuré lors du bombardement d'un échantillon d'aluminium couvert d'oxygène.

c : Spectre mesuré lors du bombardement d'un échantillon d'alumine.

**Tableau 2 :** Raies d'émission observées lors du bombardement d'un échantillon d'aluminium.

$\lambda$ observée (nm)	I <sub>r</sub> (%)	$\lambda$ litt. [13,14] (nm)	Transitions mises en jeu	Energie des niveaux (eV)	
				Supérieur	Inférieur
305.2 AlI	0.1	305.00	$3p^4s^1P^0_{3/2} - 3p^2^4P_{3/2}$	7.67	3.60
305.8 AlI	0.8	305.71	$3p^4s^1P^0_{3/2} - 3p^2^4P_{3/2}$	7.67	3.61
308.4 AlI	38	308.21	$3d^1D_{3/2} - 3p^2P^0_{1/2}$	4.02	0.00
309.4 AlI	74.5	309.28	$3d^1D_{3/2} - 3p^2P^0_{3/2}$	4.02	0.01
394.6 AlI	55	394.40	$4s^2S_{1/2} - 3p^2P^0_{1/2}$	3.14	0.00
396.3 AlI	100	396.15	$4s^2S_{1/2} - 3p^2P^0_{3/2}$	3.14	0.01
358.8 AlII	4.5	358.65	$4f^3F^0_1 - 3d^3D_3$	15.30	11.85
365.7 AlII	0.5	365.50	$5d^3D_3 - 4p^3P^0_1$	16.47	13.08
422.8 AlII	0.8	422.74	$8f^3F^0_3 - 4d^3D_2$	17.99	15.06
466.5 AlII	0.3	466.35	$4p^1P^0_1 - 3p^1D_2$	13.26	10.60
380.4 AlIII	2	380.16	$4p^1P^0_{3/2} - 3d^2D_{5/2}$	17.81	14.37
361.4 AlIII	0.7	361.23	$4p^1P^0_{1/2} - 3d^2D_{3/2}$	17.80	14.37
453.1 AlIII	0.1	452.92	$4d^1D_{3/2} - 4p^2P^0_{3/2}$	20.55	17.81

Ces spectres sont mesurés avec une résolution de 3,2 Å et montrent la présence de plusieurs raies fines. Les plus intenses sont attribuées aux raies atomiques Al I observées à 308.4, 309.4, 394.6 et 396.3 nm. Ces spectres contiennent aussi des raies d'émission correspondant à des ions simplement chargés (raies Al II) et à des ions doublement chargés (raies Al III). Aucune émission continue n'a été détectée dans la région spectrale explorée. Ces observations sont en accord avec le spectre de luminescence récemment mesuré par Qayyum et al. [12] lors du bombardement de l'aluminium par des ions Xe<sup>+</sup> de 10 keV. Sur le **Tableau 2**, nous avons reporté les différentes caractéristiques des raies observées dans nos spectres pour une cible d'aluminium. La première colonne indique la longueur d'onde mesurée des raies spectrales, la



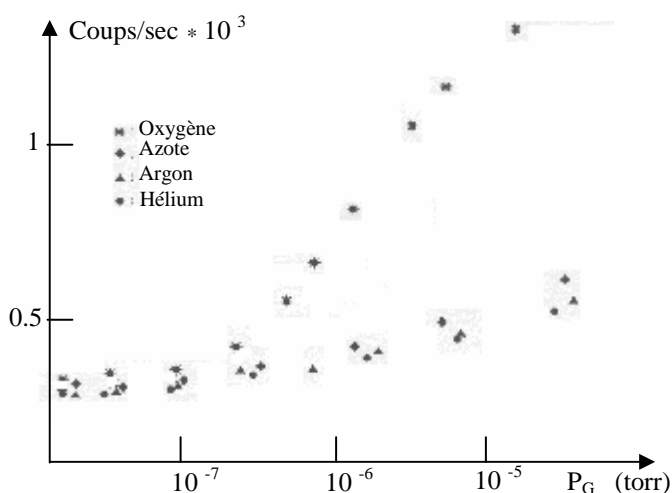
deuxième colonne donne les intensités relatives de ces raies par rapport à celle de la raie la plus intense située, après correction, à 396.1 nm. Les valeurs mesurées pour ces intensités prennent en compte la réponse spectrale instrumentale. La troisième colonne reporte les longueurs d'onde des mêmes raies trouvées dans la littérature [13,14]. Le décalage systématique de 2 Å observé entre les longueurs d'onde des colonnes 1 et 3 est dû à l'entraînement mécanique du moteur pas à pas qui commande le réseau du monochromateur. Dans les colonnes 4 et 5 nous avons reporté respectivement l'identification des raies observées et les positions énergétiques (en eV) des états électroniques supérieurs et inférieur impliqués dans la transition considérée. La valeur indiquée pour l'état supérieur donne l'énergie interne des atomes neutres (ou ions) excités. Dans tous les spectres enregistrés, aucune émission optique de l'oxygène ni du krypton n'est observée.

### 3-1. Effet de l'oxygène

Il a été établi que l'introduction volontaire d'un gaz chimiquement actif au voisinage d'une surface métallique soumise à un bombardement ionique modifie drastiquement la composition de cette surface. Ceci perturbe le phénomène de pulvérisation et entraîne une variation dans les proportions des diverses espèces pulvérisées. En particulier, la présence de l'oxygène tend à diminuer le nombre d'atomes neutres éjectés dans leur état fondamental. Hennequin [15] a remarqué que dans le cas de l'aluminium, le rendement de ces atomes est divisé par 4 lorsque la pression de l'oxygène passe de  $10^{-7}$  à  $10^{-4}$  Torr. Par contre les rendements d'émission des ions secondaires ou de photons sont généralement intensifiés en présence de l'oxygène.

L'exaltation des photons dépend non seulement de la nature de l'échantillon ou du gaz injecté mais aussi et tout particulièrement de la raie spectrale et donc des états électroniques mis en jeu dans la transition optique. La **Figure 2**, réalisée dans un travail antérieur [11], montre l'effet remarquable de l'oxygène par rapport à d'autres gaz (He, Ar, N<sub>2</sub>) sur la raie de résonance Al I : 396.1 nm, associée à la transition

$4s \ ^2S_{1/2} - 3p \ ^2P_{3/2}$ , lors du bombardement d'un échantillon d'aluminium par des ions  $Kr^+$  de 5 keV. Le signal lumineux augmente très lentement avec la pression du gaz injecté jusqu'à la pression de  $10^{-7}$  torr et au-delà de cette valeur, on constate une augmentation considérable de ce signal. Cette remontée dépend de la nature du gaz utilisé et de sa pression ; elle est plus exaltée pour l'oxygène que pour les autres gaz. L'augmentation du signal optique observée dans le cas des gaz rares ou de l'azote pourrait être due à la présence de trace d'oxygène contenu dans ces gaz mais aussi et vraisemblablement à des processus collisionnels qui peuvent avoir lieu entre les atomes Al éjectés et les atomes de ce gaz. La section efficace d'une telle collision est estimée dans nos conditions expérimentales à  $10^{-16}$  cm<sup>2</sup>.



**Figure 2 :** Variation de l'intensité de la raie Al I : 396.15 nm en fonction de la nature et de la pression,  $P_G$ , de différents gaz lors du bombardement d'une cible

L'effet de l'oxygène sur les divers produits de pulvérisation trouve son explication dans le fait que la présence de ce gaz, pendant le bombardement d'une cible métallique, déclenche la formation de couches chimisorbées et/ou physisorbées au niveau de la surface de la cible. La nature et l'épaisseur de ces couches varient d'un métal à un

autre. En ce qui concerne la diminution, en présence d'oxygène, du rendement total de pulvérisation d'un polycristal, les explications suivantes peuvent être évoquées :

- i) la vitesse de décapage des atomes superficiels est inférieure à la vitesse de la croissance des nouvelles couches formées;
- ii) les atomes de l'oxygène adsorbés à la surface constituent un obstacle mécanique plus au moins efficace à la pénétration des ions de bombardement, ce qui diminue la transmission de l'énergie dans les cascades de collision responsables du déplacement et de l'éjection des particules en dehors de la cible.

Par ailleurs, concernant l'émission des ions, l'augmentation observée en spectrométrie de masse des ions secondaires (technique SIMS) lors du bombardement en présence de l'oxygène s'explique par le mécanisme que l'on convient d'appeler : émission chimique [16]. Il est important de remarquer que cette émission concerne en fait des ions qui sont formés dans leur état fondamental donc qui n'émettent pas de photons.

### 3-2. Analyse de l'influence de l'oxygène

En présence de l'oxygène, nos résultats expérimentaux montrent que les intensités des raies spectrales n'évoluent pas de la même façon. En effet, on observe une exaltation des raies des neutres Al I, une dépendance négative de certaines raies ioniques Al II et une insensibilité de toutes les raies Al III associées à l'ion double. Le **Tableau 3** reporte ces résultats et, sur la 4ème colonne, nous avons indiqué les intensités des mêmes raies observées dans le cas du bombardement d'une cible d'alumine. La colonne 5 montre l'influence de l'oxygène sur les raies spectrales et on note tout particulièrement l'effet nul de l'oxygène sur les raies Al III. Ces comportements sont vraisemblablement régis par une forte compétition entre les transitions radiatives et non radiatives des atomes excités et ils peuvent s'expliquer dans le cadre du modèle d'échange d'électrons entre la particule (atome neutre ou ion) éjectée et les niveaux d'énergie de la surface pulvérisée. Pour se faire, nous repérons par rapport à l'énergie du vide, les états électroniques

émetteurs de la particule par l'énergie  $E_V$  défini par  $E^* - I^{n+}$  où  $E^*$  est l'énergie de l'état émetteur et  $I^{n+}$  le potentiel d'ionisation simple ( $n=1$ ) ou multiple ( $n=2,3,\dots$ ). La colonne 6 du tableau 3 donne les valeurs de  $E_V$  des différents états émetteurs des raies spectrales observées. Nous avons noté de **a** à **f** les états émetteurs des raies Al I, par  $\alpha, \beta, \delta, \chi$  ceux des raies Al II et par **U, V, W** ceux qui émettent les raies Al III.

Sur la **Figure 3**, nous présentons un schéma de diagramme des niveaux d'énergie du métal Al, du solide  $Al_2O_3$  et des niveaux émetteurs associés aux différentes raies observées. Le métal est caractérisé par son travail de sortie :  $\Phi = 4.28$  eV [17], l'oxyde par l'affinité électronique de  $Al_2O_3$  :  $A_f = 1$  eV [18] et par la largeur du gap égale à 10.26 eV [19].

Enfin les états émetteurs des raies Al I, Al II et Al III sont repérés par les valeurs de  $E_V$  définies respectivement par les potentiels d'ionisation de Al (5.98 eV),  $Al^+$  (18.83 eV) et  $Al^{++}$  (28.45 eV). Le changement des intensités des raies spectrales observées dans nos spectres peut s'expliquer de la façon suivante : tous les états émetteurs des raies Al I qui sont situés à la fois en face de la bande du travail de sortie ( $-\Phi < E_V < 0$ ) et du gap de l'oxyde ( $E_V < -A_f$ ) peuvent céder leur électron au métal et non à l'oxyde. En présence de l'oxyde, la désactivation des états excités s'effectue donc par émission de photons et le signal lumineux est alors intensifié ; c'est ce que nous observons pour les états émetteurs notés **c, d, e, f**. En revanche, l'état émetteur associé à la raie Al II (422.8 nm) (état noté  $\alpha$ ) d'une énergie  $|E_V| = 0.84$  eV peut être vidé par l'oxyde et par le métal, mais nous avons observé une augmentation de l'intensité de cette raie, cette observation suggère une valeur inférieure à 0.84 eV pour l'affinité de l'oxyde  $Al_2O_3$ .

**Tableau 3** : Dépendance des raies Al I, Al II et Al III lors du bombardement de l'aluminium en présence et en absence d'oxygène et lors du bombardement de l'alumine. Les intensités reportées sont mesurées dans la même région spectrale pour les échantillons de l'aluminium (avec ou sans oxygène) et d'alumine soumis aux mêmes conditions de bombardement.

$\lambda$ (nm)	Intensité absolue (coups/s)			Dépendance	Ev (eV)	Validité du modèle
	Aluminium à P = $10^{-7}$ torr	Aluminium + O <sub>2</sub> à P = $2.10^{-6}$ torr	Alumine à P = $10^{-7}$ torr			
305.2 Al I	15	85	30	+	1.69 <b>a</b>	(**)
305.8 Al I	123	288	127	+	1.69 <b>b</b>	(**)
308.4 Al I	5871	9226	4297	+	-1.96 <b>c</b>	Oui
309.4 Al I	11478	16992	8877	+	-1.96 <b>d</b>	Oui
394.6 Al I	8474	14529	14125	+	-2.84 <b>e</b>	Oui
396.3 Al I	15396	27099	25408	+	-2.84 <b>f</b>	Oui
358.8 Al II	695	480	n. o. *	-	-3.53 <b>δ</b>	Non
365.7 Al II	80	30	n. o. *	-	-2.64 <b>β</b>	Non
422.8 Al II	120	720	875	+	-0.84 <b>α</b>	Oui
466.5 Al II	52	6	n. o. *	-	-5.57 <b>χ</b>	Oui
360.4 Al III	324	344	n. o. *	0	-10.64 <b>W</b>	Non
361.4 Al III	116	120	n. o. *	0	-10.64 <b>V</b>	Non
453.1 Al III	46	40	n. o. *	0	-7.90 <b>U</b>	Non

+ : Augmentation de l'intensité en présence de l'oxygène, - : Diminution de l'intensité en présence de l'oxygène, 0 : pas de variation de l'intensité en présence de l'oxygène. \* n.o. : non observée. (\*\*): Le modèle ne prévoit rien pour le comportement de l'intensité de cette raie.

Une telle constatation a été aussi notée par Kelly et Kerkdijk [20]. Par ailleurs, le modèle reste encore valable pour la raie Al II (466.5 nm) qui par contre montre une dépendance négative avec l'oxygène. En effet, l'état émetteur correspondant, noté  $\chi$  est situé en face du gap et en face

des états occupés de la bande de conduction du métal. Cet état ionisé peut donc être peuplé par le métal et non par l'oxyde et son peuplement s'effectue par capture d'un électron du métal par un état excité de l'ion  $Al^{++}$  situé au voisinage de la surface :



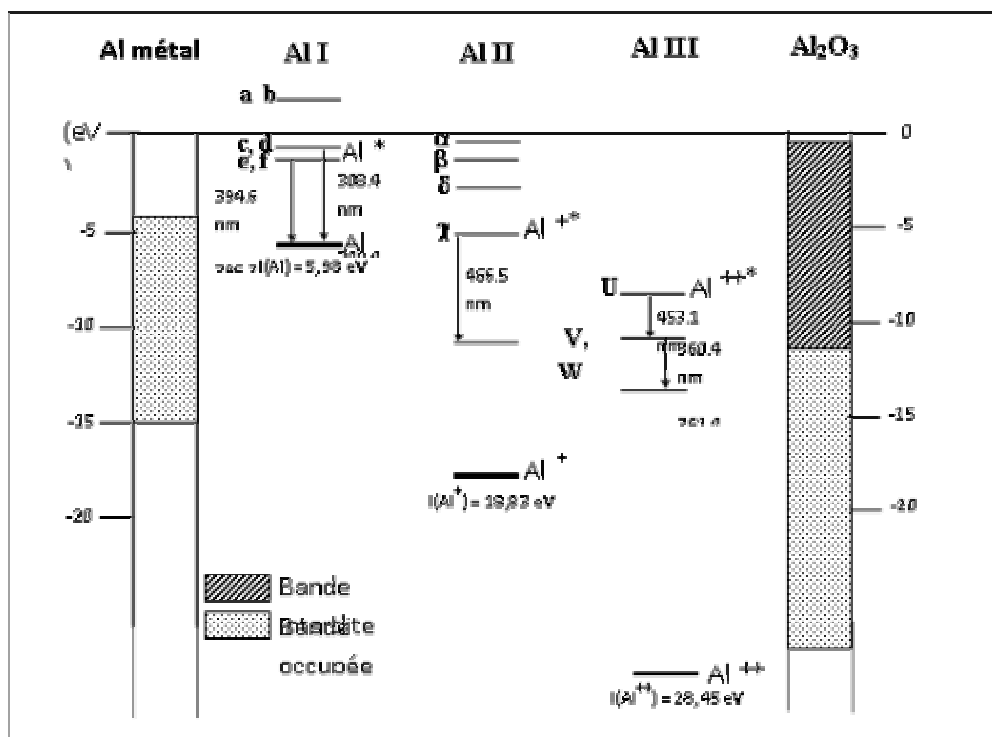
où  $e_M$  est l'électron capté provenant d'un des niveaux du bain de Fermi. Pour l'oxyde, cette réaction devient impossible à cause du gap et par conséquent, aucun échange d'électrons ne peut se faire entre les états émetteurs concernés et la surface de l'oxyde; d'où la diminution observée pour l'intensité de cette raie.

Bien que ce modèle est applicable aux quatre raies Al I : 308.4, 309.4, 394.6 et 396.3 nm et aux deux raies Al II : 422.8 et 466.5 nm, il n'explique pas le comportement des intensités des autres raies. En effet, on ne peut rien annoncer pour les raies Al I observées à 305.2 nm et 305.8 nm et dont les états émetteurs (noté **a** et **b**) sont situés au-dessus de l'énergie du vide ( $E_v > 0$ ). Ces raies manifestent expérimentalement une dépendance positive avec l'oxygène. De même, les deux raies Al II (358.8 nm et 365.7 nm) montre une dépendance négative avec l'oxygène alors que l'application du modèle prévoit le contraire puisque les états émetteurs correspondants (états  $\delta$  et  $\beta$  respectivement) peuvent être vidés par le métal et non par l'oxyde. Ces raies semblent disparaître dans le spectre de l'alumine.

Le modèle n'explique pas non plus le comportement de toutes les raies Al III dont les états émetteurs (notés **U, V, W**) peuvent être peuplés par le métal et non par l'oxyde et par conséquent on devrait s'attendre à une dépendance négative avec l'oxygène. Expérimentalement, ces raies Al III restent insensibles à la présence de l'oxygène mais elles ont tendance à disparaître dans le spectre de l'alumine.

L'application directe du modèle de transfert d'électrons n'explique pas la totalité de nos observations expérimentales. Ceci est sans doute lié au fait que ce modèle considère les deux situations extrêmes à savoir le métal pur ou l'oxyde supposé être formé à la suite d'une chimisorption de l'oxygène. Hennequin [15] a constaté que, lors du bombardement des

monocristaux d'aluminium par des ions  $Ar^+$  de 8 keV en présence d'oxygène ( $10^{-5}$  torr), il n'y a pas la formation d'un véritable oxyde (l'alumine en l'occurrence) mais simplement une solution d'oxyde dans le métal dont la composition chimique varie avec la profondeur. Nous pouvons considérer que dans nos conditions expérimentales le comportement observé pour les émissions lumineuses en présence de l'oxygène est gouverné par une situation dans laquelle il y a formation d'un système de composition et de structure de bandes intermédiaire entre celles du métal initial et celles de l'oxyde susceptible d'être développé. Ce système est une sorte de composé métal-oxygène dont la stœchiométrie est différente de celle de l'oxyde et est régie par la compétition entre l'action pulvérisante du faisceau d'ions de bombardement et la fixation des atomes d'oxygène sur la surface.



**Figure 3 :** Diagramme des niveaux d'énergie du métal Al, du solide  $Al_2O_3$ , des atomes excités  $Al^*$  et des ions excités  $Al^{+*}$  et  $Al^{++*}$ . Les niveaux sont tracés par rapport à l'énergie du vide.

Cette structure intermédiaire qui se forme en présence d'oxygène n'entraîne pas pour autant que les intensités des raies spectrales ont des valeurs intermédiaires entre celles observées dans le spectre de l'aluminium propre et celles du spectre de l'alumine. Cette situation est plus marquée pour des raies Al I qui, dans le spectre d'aluminium en présence de l'oxygène, présentent des intensités supérieures à celle observées dans le spectre de l'alumine. Il semble qu'en présence d'oxygène, l'éjection directe par la cible des particules dans des états excités n'est pas le seul mécanisme de formation des atomes excités mais une excitation dissociatives de molécules pulvérisées peut aussi avoir lieu. En effet, lors du bombardement de la structure intermédiaire, des molécules métal-oxygène sont éjectées et peuvent se dissocier spontanément à des distances où les processus d'échange d'électrons avec la surface ne se produisent plus, pour donner des atomes excités qui se désactivent par émission de photons.

Enfin, dans le cas de l'alumine, nos observations (colonne 4 du tableau 3) restent en bon accord avec les prévisions du modèle à l'exception toutefois des raies Al II détectées à 358.8 et 365.7 nm et qui, selon le modèle, devraient être exaltées. Le comportement des deux autres raies Al II, des quatre raies intenses Al I et des trois raies Al III s'explique aisément dans le cadre du modèle. En particulier, les raies Al III (360.4, 361.4 et 453.1 nm) diminuent très fortement de telle sorte qu'elles ne sont plus détectables dans nos conditions expérimentales. Cette diminution (ou disparition dans nos spectres) s'interprète donc par le peuplement de l'état ionisé par le métal et non par l'oxyde. En d'autres termes, un électron du métal est capté par l'ion  $Al^{+++}$  pour former un ion excité  $Al^{++*}$  qui se désactive radiativement, ce processus ne pouvant donc pas avoir lieu avec l'alumine car les états émetteurs se trouvent en face du gap.

#### **4. Conclusion**

Le spectromètre dénommé ASSO (Analyse de Surface par Spectroscopie Optique) a mis en évidence l'émission de radiations

**Mohammed Ait El Fqih et al.**



électromagnétiques lors du bombardement, par des ions  $Kr^+$  de 5 keV et sous un angle d'incidence de  $60^\circ$ , d'un échantillon d'aluminium propre ou couvert d'oxygène. Il en est de même pour un échantillon d'alumine bombardé dans les mêmes conditions. Ces radiations optiques se présentent, dans le domaine spectral qui s'étend de 290 nm à 490 nm, sous forme de raies discrètes qui sont attribuées à des transitions électroniques caractéristiques de l'aluminium. Nos résultats montrent aussi que la présence de l'oxygène pendant le bombardement de l'aluminium provoque l'augmentation des intensités des raies associées aux atomes neutres (Al I). Cependant, certaines raies ioniques (Al II et Al III) voient leur intensité diminuer alors que d'autres restent insensibles à la présence de ce gaz.

Le modèle d'échange d'électrons ne rend pas compte de la totalité de nos observations expérimentales mais il y a de forte présomption qu'en présence de l'oxygène, une structure se forme au niveau de la surface et qui présente un schéma de bandes d'énergie intermédiaire entre celui de l'aluminium et celui du solide  $Al_2O_3$ .

Nos recherches se poursuivent pour examiner cette structure intermédiaire et pour élucider le comportement avec l'oxygène de raies ioniques d'éléments autres que l'aluminium.

### **Remerciements**

*Les résultats expérimentaux reportés dans ce travail ont été réalisés à l'aide du spectromètre ASSO transféré d'Orsay vers Marrakech. Nous tenons à remercier J. Fournier et P. G. Fournier du laboratoire STIM - Université Paris Sud, qui étaient à l'origine de ce transfert et pour leur aide précieuse dans l'installation et la mise en œuvre de ce spectromètre. Nous remercions également le Comité Mixte Inter-universitaire Franco-Marocain (MA 02/39) pour le soutien financier mis à notre disposition.*

## Références

- [1] - M.L. Yu, “ *Sputtering by Particle Bombardment III*”, Eds. R. Behrisch and K. Wittmaack, Springer, Berlin, (1991) p. 91.
- [2] - M. Suchanska, *Progress in Surface Science*, 54 (1997) 165-209 et références citées.
- [3] - C.B. Kerkdijk et R. Kelly, *Rad. Effets*, 38 (1978) 807.
- [4] - G. Fournier, J. Fournier et B. Bellaoui, *Nucl. Instr. and Meth. B67* (1992) 604.
- [5] - S. Reinke, D. Rahmann et R Hippler, *Vacuum*, 42 (1991) 807.
- [6] - D. Ghose, R.S. Bhattacharya, *Phys. Lett., A* 227 (1997) 133.
- [7] - S.F. Belykh, I.V. Redina, V.Kh. Ferleer, *Nucl. Instr. and Meth. B59/60*, (1991) 65.
- [8] - B. Bellaoui, Thèse de Doctorat, Université Paris Sud, Orsay (1996).
- [9] - K. Berrada, J. Fournier, P.G. Fournier, A. Kaddouri, *Phys. Chem. News*, 17 (2004) 49.
- [10] - G. Louarn, K. Berrada, N. Errien, M. Ait El Fqih, G. Froyer, A. Kaddouri, *Phys. Chem. News*, 21 (2005) 6.
- [11] - A. Kaddouri, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Paris Sud, Orsay (1989).
- [12] - A. Qayyum, M. N. Akhtar, T. Riffat, *Radiation Phys. Chem.*, 72 (2005) 663.
- [13] - A.R. Strigonov et N.S. Sventitskii, “ *Table of spectral lines of neutral and ionized atoms*” IFI / Plenum Data corporation. (1968).
- [14] - V. Kaufman and W.C. Martin, *J. Phys. Chem.*, Ref. Data 20, (1991) 775.
- [15] - J.-F. Hennequin, *C. R. Acad. Sc.*, (Paris) 264B (1967) 1127.
- [16] - “*Secondary Ion Mass spectrometry SIMS V*”, Ed. A. Benninghoven, R.J. Colton, D.S. Simons and H.V. Werner, (Springer, Berlin (1985).
- [17] - H.B. Michaelson, *J. Appl. Phys.*, 48 (1977) 4729.
- [18] - [18] W. Pong, *J. Appl. Phys.*, 40 (1969) 1733.
- [19] - E. Loh, *Solid State commun*, 2 (1964) 269.
- [20] - R. Kelly et C.B. Kerkdijk, *Surf. Sci.*, 46 (1974) 537.