



HAL
open science

Évolution des rendements de l'émission ionique des alliages avec la nature du soluté - Première partie : Résultats expérimentaux

G. Blaise, G. Slodzian

► **To cite this version:**

G. Blaise, G. Slodzian. Évolution des rendements de l'émission ionique des alliages avec la nature du soluté - Première partie : Résultats expérimentaux. *Journal de Physique*, 1974, 35 (3), pp.237-241. 10.1051/jphys:01974003503023700 . jpa-00208146

HAL Id: jpa-00208146

<https://hal.science/jpa-00208146>

Submitted on 4 Feb 2008

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

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

Classification
Physics Abstracts
8.980

ÉVOLUTION DES RENDEMENTS DE L'ÉMISSION IONIQUE DES ALLIAGES AVEC LA NATURE DU SOLUTÉ

Première partie : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

G. BLAISE et G. SLODZIAN

Laboratoire de Physique des Solides (*), Bâtiment 510, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay, France

(Reçu le 18 juin 1973, révisé le 4 octobre 1973)

Résumé. — Des solutions solides d'éléments de transition dans des matrices de cuivre, de nickel, de cobalt, de fer et d'aluminium ont été analysées par émission ionique secondaire. Un phénomène d'exaltation de la production des ions des éléments solutés est mis en évidence. Cet effet est tout particulièrement important pour le titane dans le cuivre et le chrome dans le nickel.

Abstract. — Solid solutions of transition elements in copper, nickel, cobalt, iron and aluminium matrices are analysed by secondary ion emission. A reinforcement phenomenon of the ion production of solute elements is observed. This effect is particularly noticeable for titanium in a copper matrix or chromium in a nickel matrix.

1. Introduction. — Parmi les particules arrachées à une cible métallique par l'impact d'un faisceau d'ions de gaz rares de quelques keV d'énergie, on peut identifier des ions simples caractéristiques des éléments constituants. L'expérience montre [1]-[2] que la probabilité d'ionisation d'un élément donné n'est pas la même selon qu'il se trouve en solution dans un alliage ou qu'il constitue un métal pur. Dans le cas d'alliages dilués, nous avons cherché à établir de façon précise l'influence de la structure électronique du soluté sur ces changements de probabilité d'ionisation.

Dans cette première partie nous présentons un ensemble de résultats expérimentaux obtenus pour les éléments de la première série de transition dissous dans cinq matrices différentes : cuivre, nickel, fer, cobalt et aluminium. Cette étude a été entreprise non seulement parce que les données qui figurent dans la littérature sont en nombre très limité, mais aussi parce que les conditions dans lesquelles ces données ont été acquises ne sont pas toujours propres à mettre en évidence le phénomène que nous voulons étudier. On sait en effet que les variations de probabilités d'ionisation peuvent avoir différentes origines comme, par exemple, l'inhomogénéité des solutions solides ou l'existence, au sein même de l'échantillon, de composés à caractère ionique. Il importe donc de

s'assurer que les éléments sont bien en solution dans les alliages et qu'ils ne sont pas liés à des éléments actifs comme l'oxygène.

Par ailleurs, nous avons tiré avantage de nos possibilités instrumentales pour relever les distributions énergétiques des ions secondaires [3] et mesurer les travaux de sortie [4] et compléter ainsi les données nécessaires à l'établissement d'un modèle d'émission ionique.

Dans la seconde partie, nous examinerons dans quelle mesure le modèle que nous avons antérieurement développé pour interpréter l'émission des métaux purs [5] permet encore de rendre compte de l'émission des alliages. Ce modèle repose sur l'idée que la production des ions dépend de la probabilité qu'ont les atomes de se retrouver hors du métal dans une configuration auto-ionisante. Il s'agit donc de montrer comment les changements de structure électronique dans le métal influent sur la probabilité de formation de configurations auto-ionisantes. Cette probabilité est calculée dans l'hypothèse où les électrons excités de l'atome libre sont en nombre limité et conservent le barycentre d'énergie qu'ils ont lorsqu'ils entourent l'atome dans le métal.

Ce problème de l'ionisation des particules sortant d'un métal a été abordé d'une manière différente par d'autres auteurs [6]-[7]. Nous discuterons deux modèles et nous chercherons à dégager les améliorations qu'ils sont susceptibles d'apporter à l'interprétation des phénomènes.

(*) Associé au CNRS.

2. **Définitions de la « constante ionique » et des « coefficients d'exaltation » d'un alliage.** — Pour un alliage $A_{1-c}B_c$ la constante ionique k_{AB} est définie par :

$$\frac{K_c(B^+)}{K_{1-c}(A^+)} = k_{AB} \frac{c}{1-c} \quad (1)$$

où $K_{1-c}(A^+)$ et $K_c(B^+)$ sont les rendements en ions A^+ et B^+ des éléments A et B, c'est-à-dire le nombre d'ions éjectés par ion primaire incident.

Les coefficients d'exaltation $\rho_{AB}(A)$ et $\rho_{AB}(B)$ de A et de B sont définis par :

$$\begin{aligned} \frac{K_{1-c}(A^+)}{K(A^+)} &= \frac{S_{AB}}{S_A} \rho_{AB}(A) (1-c) \\ \frac{K_c(B^+)}{K(B^+)} &= \frac{S_{AB}}{S_B} \rho_{AB}(B) c \end{aligned} \quad (2)$$

où S_A , S_B , S_{AB} sont les rendements de pulvérisation des métaux purs A et B de l'alliage :

$$\frac{K_{1-c}(A^+)}{(1-c)S_{AB}}, \quad \frac{K_c(B^+)}{cS_{AB}}, \quad \frac{K(A^+)}{S_A}, \quad \frac{K(B^+)}{S_B}$$

sont les taux d'ionisation de A et de B dans l'alliage et dans les métaux purs correspondants.

Des définitions (1) et (2) on tire la relation :

$$k_{AB} = \frac{K(B^+)}{K(A^+)} \frac{S_A}{S_B} \frac{\rho_{AB}(B)}{\rho_{AB}(A)}$$

Si la concentration c est suffisamment faible, le rendement de pulvérisation S_{AB} est pratiquement égal au rendement de pulvérisation S_A du métal pur de base. Comme on a constaté, d'un autre côté, que l'émission des ions A^+ de la matrice était tout à fait semblable à celle du métal pur, on peut en déduire que le coefficient d'exaltation $\rho_{AB}(A)$ est égal à l'unité. De plus, si les atomes B n'interagissent pas entre eux, $\rho_{AB}(B)$ doit être une constante indépendante de la concentration de B. Il en résultera alors que la constante ionique k_{AB} sera elle-même indépendante de cette concentration. Nous avons vérifié qu'il en était bien ainsi dans un domaine de quelques % en concentration atomique ($\lesssim 3\%$).

Le bombardement des alliages est effectué par des ions argon de 6,2 keV d'énergie et les ions secondaires sont analysés à l'aide du microanalyseur ionique [8]. Pour que les résultats aient un sens, il est nécessaire de vérifier, auparavant, comme il a été indiqué dans l'introduction, que :

— les éléments sont bien en solution solide. Cette vérification repose sur l'existence d'ions polyatomiques : pour un alliage AB on trouve des ions du type A_n^+ , $A_n B_m^+$ et B_m^+ dont les abondances respectives dépendent, entre autres, de la concentration locale des éléments A et B. Il s'ensuit que si un élément B n'est présent qu'à quelques %, il ne reste pratiquement que des ions correspondant à $m = 1$;

— les rendements ioniques sont bien proportionnels à la concentration [3] ;

— le soluté B n'est pas associé à d'autres éléments. Le principe de ce contrôle repose également sur l'examen du spectre des ions polyatomiques : par exemple, l'absence d'ions BO^+ indique que l'élément n'est pas oxydé.

Dans le montage que nous avons utilisé, le spectromètre de masse limite une bande passante en énergie de 15 eV que l'on peut centrer, à volonté, autour d'une énergie E [3]. Des expressions (1) et (2) on déduira une constante ionique k_{AB} et un coefficient d'exaltation $\rho_{AB}(B)$, relatifs aux ions émis dans une bande d'énergie déterminée à condition de connaître par ailleurs le rapport S_{AB}/S_B des émissions des atomes neutres dans cette même bande d'énergie. On définira donc des coefficients k_{AB}^0 et $\rho_{AB}^0(B)$ pour les ions de 0 à 15 eV et k_{AB}^E et $\rho_{AB}^E(B)$ lorsque les ions recueillis ont une énergie E supérieure à 30 eV.

3. Alliages binaires entre métaux de transition de la série 3d.

— Les deux composants d'un alliage entre métaux de transition occupent des places voisines dans la classification périodique. On peut donc admettre que chaque atome dissous se comporte vis-à-vis des processus de collision comme un atome de la matrice. Cela revient à supposer que le soluté participe, pour une part proportionnelle à sa concentration, au rendement de pulvérisation, que ce soit sous forme d'émission erratique ou d'émission par focusses ; le rendement de pulvérisation étant lui-même voisin de celui du métal pur de base. On admet également que les distributions énergétique et angulaire des particules neutres du soluté sont identiques à celles de la matrice.

L'analyse des produits de la pulvérisation d'alliages CuNi justifie certaines de ces hypothèses. En effet, il a été constaté que les dépôts recueillis présentaient les mêmes concentrations globales que le matériau de départ et que les divers éléments pulvérisés étaient distribués spatialement d'une manière presque uniforme [9]. On peut donc supposer que les rendements en atomes neutres S_{AB} , S_A , S_B sont égaux, ce qui entraîne une simplification dans les expressions (2).

Les alliages que nous avons étudiés ont été fondus dans un four à induction puis analysés par absorption atomique.

L'étude du spectre d'énergie [3] des ions M^+ montre qu'au-delà de 30 eV environ, les distributions énergétiques du soluté et de la matrice sont homothétiques et que, d'autre part, elles sont également homothétiques aux distributions des ions provenant des métaux purs. Cela entraîne que le rapport des rendements ioniques de deux éléments — et par suite k^E et ρ^E — restent constants et indépendants de l'énergie E si celle-ci est supérieure à 30 eV. Par contre, en dessous de cette énergie, la forme des distributions peut dépendre de la nature de l'alliage [3] : les coefficients k^0 et ρ^0 sont alors différents de k^E et ρ^E .

Les valeurs de k^E , ρ^E , k^0 et ρ^0 sont consignées dans les tableaux suivants. La précision de ces résultats est de $\pm 10\%$ à quelques exceptions près qui seront indiquées.

— MATRICE DE CUIVRE :

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co (*)	Ni
k_{CuT}^0	210	36	30	15	4,5	0,7	8,7
$\rho_{CuT}^0(T)$	59	8,8	23	4,5	1,5	0,2	2,9
k_{CuT}^E	100 ± 20	20 ± 3	15 ± 2	7,5	1,8	0,3	3,5 ± 0,5
$\rho_{CuT}^E(T)$	27	5,7	10	2,7	1,3	0,2	2,8

— MATRICE DE NICKEL :

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Cu
k_{NiT}^0	28	36	56	7,1	0,8	0,45	0,4
$\rho_{NiT}^0(T)$	23	26	129	6,5	0,8	0,4	1,2
k_{NiT}^E	28 ± 5	36	56	7	0,8 ± 0,2	0,45	1 ± 0,2
$\rho_{NiT}^E(T)$	10	13	46	3,1	0,7	0,4	1,2

— MATRICE DE COBALT :

	Mn (**)	Fe	Ni	Cu
k_{CoT}^0	7,8 ± 2,5	0,8	1,3	0,5
$\rho_{CoT}^0(T)$	7,8 ± 2,5	0,9	1,45	1,7
k_{CoT}^E	7,5 ± 2,5	0,8	1,2	1,2
$\rho_{CoT}^E(T)$	3,7 ± 1,2	0,8	1,1	1,7

— MATRICE DE FER :

	Cr	Mn	Co	Ni	Cu
k_{FeT}^0	3	5	0,85	1,25	0,4
$\rho_{FeT}^0(T)$	6,9	4,5	0,75	1,25	1,2
k_{FeT}^E	3	5,5	0,7	1,2	0,8
$\rho_{FeT}^E(T)$	2,7	2,8	0,7	1,3	1,1

On sait que l'émission des ions de basse énergie, inférieure à 30 eV, ne représente qu'une part assez faible de l'émission totale d'un élément [3]. Par conséquent, la similitude des distributions énergétiques dans la plus grande partie du spectre, fait que les coefficients k et ρ que l'on déduirait des expressions (1) et (2) en mesurant les rendements ioniques globaux, sont peu différents des valeurs k^E et ρ^E indiquées dans les tableaux. Par ailleurs, k^E et ρ^E étant indépendants de l'énergie des ions secondaires, ils représentent des grandeurs caractéristiques de l'émission des alliages.

Il est alors intéressant de comparer entre elles les constantes ioniques k de la série des alliages compre-

(*) Le cobalt n'est réellement en solution dans le cuivre qu'en dessous d'une concentration atomique de 0,1%. Au-delà de cette valeur il a tendance à se grouper en petits amas de 2 ou 3 atomes [10]. Or un seul alliage contenant 0,4% de cobalt a été étudié. Il n'est donc pas certain que les valeurs citées ici correspondent effectivement à une bonne solution solide. La présence d'une proportion relativement importante d'ions moléculaires Co_2^+ tendrait même à prouver le contraire.

(**) Alliage inhomogène.

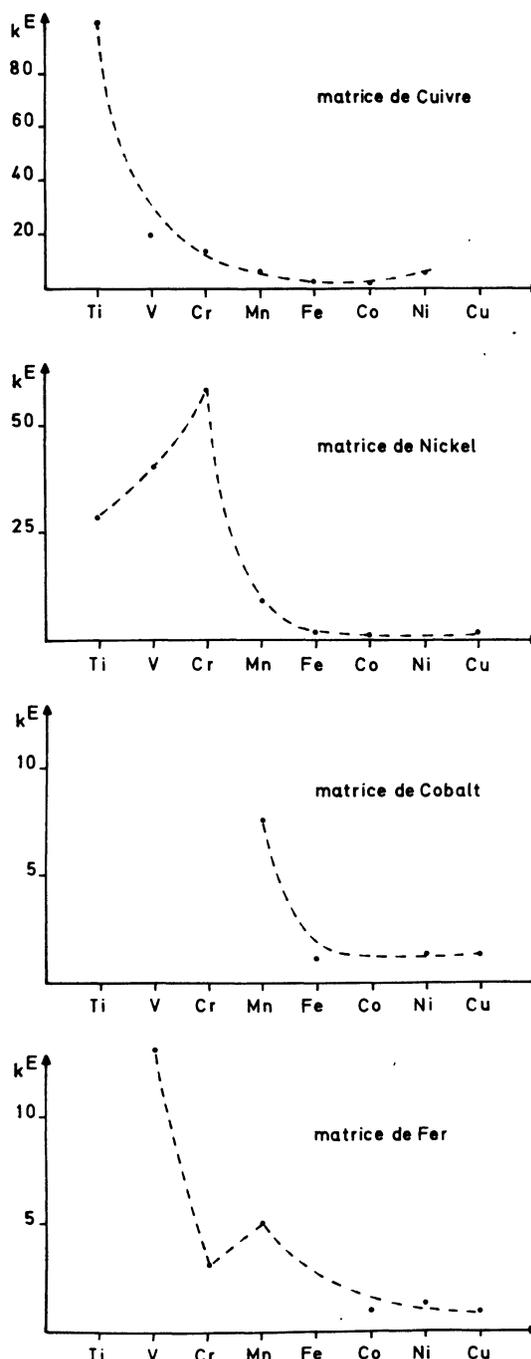


FIG. 1. — Alliages binaires entre métaux de transition. Constantes ioniques k^E mesurées pour des ions d'énergie supérieure à 30 eV. La constante du vanadium dans la matrice de fer est empruntée à Beske [14].

nant un même métal de base. D'après la figure 1 on voit que ces constantes — qui sont proportionnelles aux rendements des différentes impuretés — ont tendance à croître d'une manière plus ou moins régulière lorsqu'on remonte la série de transition du cuivre au titane.

4. Alliages d'aluminium et de métaux de transition.

La solubilité naturelle des éléments de transition dans l'aluminium étant très faible, il est nécessaire de procéder à une trempe ultrarapide de l'alliage en

fusion, pour conserver un état de solubilité allant jusqu'à quelques % atomique [11].

Les masses et les structures électroniques respectives d'un atome d'aluminium et d'un atome de transition T sont très différentes. Il n'est donc plus possible d'admettre, comme dans les alliages entre métaux de transition, que les deux composants d'un alliage AlT présentent des propriétés émissives identiques et notamment que chacun d'eux participe de la même manière à la pulvérisation. En effet, d'une part les chaînes de focusses se propagent plus difficilement le long d'une direction qui comporte deux espèces d'atomes très différents et d'autre part, les distributions énergétiques des atomes neutres d'aluminium et de l'élément de transition ne seront pas identiques car la transmission de l'énergie dépend de la nature des particules qui entrent en collision. Ainsi, dans un alliage à forte concentration d'aluminium, la distribution énergétique de cet élément, essentiellement engendrée par des chocs Al-Al, sera pratiquement semblable à celle du métal pur. Par contre, la distribution de l'élément de transition T, produite par des chocs Al-T (on néglige ici la contribution des chocs T-T), sera, à la fois, différente de celle du métal de transition pur et de l'aluminium. On ne peut donc plus utiliser les hypothèses admises pour les alliages entre éléments de transition.

En ce qui concerne l'émission ionique, on s'attend à des distributions énergétiques des ions Al^+ et T^+ qui ne soient pas homothétiques. Effectivement, on constate que le rapport $K(T^+)/K(Al^+)$ varie constamment en fonction de l'énergie des ions sélectionnés pour la mesure. Les valeurs des constantes ioniques ou des coefficients d'exaltation sont donc relatives à des émissions prises dans des bandes d'énergie bien définies, et ne représentent plus une caractéristique de l'émission globale. Toutefois, la comparaison en valeur relative, des rendements ioniques $K(T^+)$, mesurés dans une même bande d'énergie et ramenés

à une même concentration de T, reste significative étant donné que les spectres d'énergie des atomes neutres sont certainement identiques et que l'on a constaté que les distributions énergétiques des ions T^+ étaient elles-mêmes homothétiques entre elles. Ces rendements sont portés figure 2. On voit que l'émission croît rapidement du cuivre jusqu'au fer, puis oscille autour d'une valeur moyenne élevée en présentant un minimum pour le manganèse.

5. Discussion des résultats. — On constate que les rendements ioniques d'un élément de transition à l'état pur et en solution sont souvent très différents. Cet effet est illustré par le coefficient d'exaltation $\rho^E(T)$.

Avec $\rho^E(Cu) \sim 1$ le cuivre, dans toutes les matrices, est le seul élément qui conserve à peu près le même rendement qu'à l'état pur. Les rendements du groupe des ferromagnétiques en solution sont assez dispersés, ce qui contraste avec les émissions tout à fait identiques des métaux purs [5]. On remarquera en particulier que le coefficient d'exaltation du cobalt allié est souvent très inférieur à l'unité. C'est le seul élément pour lequel on assiste à une diminution aussi prononcée du rendement ionique. Il faut tenir compte toutefois de la remarque faite à propos de l'alliage $CuCo$.

Les effets d'exaltation les plus spectaculaires sont obtenus avec les éléments du début de la série Ti, V, Cr et Mn où les coefficients $\rho^E(T)$ sont toujours supérieurs à l'unité, parfois même très grands comme dans les cas du titane dans le cuivre, $\rho_{CuTi}(Ti) = 27$, et du chrome dans le nickel, $\rho_{NiCr}(Cr) = 46$. Il est intéressant d'évaluer les rendements ioniques de ces éléments alliés, ramenés à 100 % de concentration, connaissant, par ailleurs, les rendements globaux $K(T^+)$ du titane et du chrome purs. On a, en effet, $K_{all}(T^+) = \rho(T) K(T^+)$ en faisant $c = 1$ dans la relation (2) et en supposant que $S_{AB} \sim S_B$.

D'après Hennequin [12] $K(Ti^+) = 1,6 \times 10^{-3}$ et en prenant la valeur $\rho_{CuTi}(Ti) = 27$; on trouve que le rendement $K_{CuTi}(Ti^+) \sim 4,3 \times 10^{-2}$. En ce qui concerne l'émission du chrome pur, on peut estimer que $K(Cr^+) \sim 1,5 K(Cu^+)$ [3] soit $K(Cr^+) \sim 9 \times 10^{-4}$ en prenant $K(Cu^+) \sim 6 \times 10^{-4}$ [12]. On obtient alors $K_{NiCr}(Cr^+) \sim 4,1 \times 10^{-2}$ (*).

On voit donc que, dans ces deux cas, on a des rendements très élevés, supérieurs à celui de l'aluminium pur, $K(Al^+) \sim 2,5 \times 10^{-2}$ [12] considéré jusqu'à présent comme l'élément le plus émissif (¹).

Les exaltations observées pourraient avoir pour origine une émission induite par des liaisons chimiques [13]. Mais nous avons pris soin de vérifier que ce n'était pas le cas en enregistrant, d'une part, le spectre complet des ions secondaires émis par l'alliage et, d'autre part en introduisant intentionnellement de l'oxygène et en vérifiant que la densité de bombardement était suffisante pour éviter de tels effets. Il

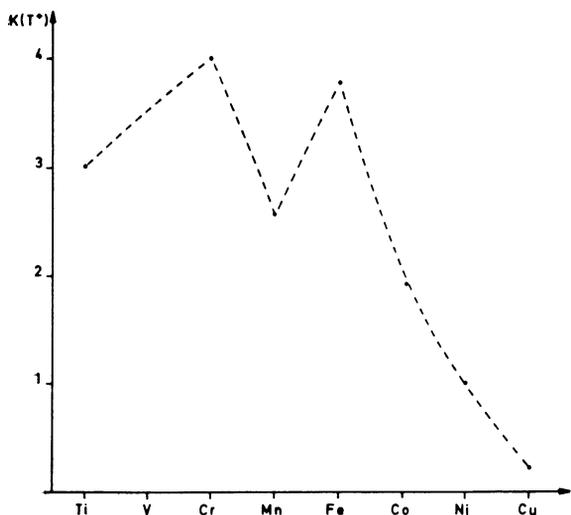


FIG. 2. — Comparaison, en valeurs relatives, des rendements ioniques $K(T^+)$ des éléments de transition en solution dans l'aluminium (unité arbitraire).

(¹) Ces valeurs numériques correspondent à une incidence normale de bombardement [12].

ne semble pas que ces précautions aient toujours été prises car les résultats donnés par divers auteurs peuvent diverger fortement des nôtres. Néanmoins, pour des métaux ou des alliages pour lesquels nous avons vérifié que les effets chimiques et les effets de distribution énergétique [3] étaient réduits, on peut trouver dans la littérature quelques valeurs qui recourent les nôtres [14]-[15].

En définitive, des résultats que nous venons de présenter on peut tirer les conclusions suivantes :

— les atomes de la matrice ne subissent aucun effet d'exaltation ;

— pour un élément donné, en solution, le facteur d'exaltation dépend plus ou moins de la nature de la matrice : il varie beaucoup pour le titane, le vanadium et chrome, peu pour le nickel ou le cuivre ;

— enfin, dans une série d'alliages comportant la

même matrice, la probabilité d'ionisation varie largement d'un élément à l'autre. En règle générale, le phénomène d'exaltation a tendance à s'amplifier lorsqu'on considère des éléments situés de plus en plus à gauche de la matrice, dans la classification périodique ; les éléments placés à droite ne présentant pas au contraire d'exaltation. On assiste donc à une augmentation progressive, mais pas toujours régulière, de la probabilité d'ionisation lorsqu'on passe du cuivre au titane. Cette dernière remarque est également valable pour les solutions solides d'éléments de transition dans l'aluminium.

Remerciements. — Nous remercions vivement M^{lle} Malamand de l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales de l'aide qu'elle nous a apportée en analysant les alliages.

Bibliographie

- [1] BLAISE, G. et SLODZIAN, G., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **273B** (1971) 357.
- [2] BLAISE, G., Thèse Orsay, 1972.
- [3] BLAISE, G. et SLODZIAN, G., *Revue Phys. Appl.* **8** (1973) 105.
- [4] BLAISE, G. et SLODZIAN, G., *Surf. Sci.* **40** (1973) 708.
- [5] BLAISE, G. et SLODZIAN, G., *J. Physique* **31** (1970) 93.
- [6] JOYES, P. et TOULOUSE, G., *Phys. Lett.* **39A** (1972) 267.
- [7] SCHROEER, J. M., The Second International Nevac Symposium, 1972.
- [8] SLODZIAN, G., *Anns de Phys.* **9** (1964) 591.
- [9] MARIGNIER, J., Thèse 3^e Cycle, Rouen 1971.
- [10] TOURNIER, R. et BLANDIN, A., *Phys. Rev. Lett.* **24** (1970) 397.
- [11] DIXMIER, J. et GUINIER, A., Mémoire Sci. Rev. Met. LXIVI 53 (1967).
- [12] HENNEQUIN, J.-F., *J. Physique* **29** (1968) 655 et 957.
- [13] SLODZIAN, G. et HENNEQUIN, J.-F., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **263B** (1966) 1246.
- [14] BESKE, H. E., *Z. Naturforsch.* **22a** (1967) 459.
- [15] SCHELLEN, J., *Z. Naturforsch.* **23a** (1968) 109.