



HAL
open science

Interaction laser-nanopointe sous champ électrique intense : Application à la sonde atomique

Laurent Arnoldi

► **To cite this version:**

Laurent Arnoldi. Interaction laser-nanopointe sous champ électrique intense : Application à la sonde atomique. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Rouen, 2014. Français. NNT : . tel-01095529

HAL Id: tel-01095529

<https://theses.hal.science/tel-01095529>

Submitted on 15 Dec 2014

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

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

UNIVERSITE DE ROUEN

U.F.R DE SCIENCES ET TECHNIQUES

Ecole Doctorale : Sciences Physiques, Mathématiques et Information pour l'Ingénieur

Thèse

Présentée le 05/12/2014 par

Laurent Arnoldi

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE ROUEN

Discipline : Physique - Spécialité : Sciences des Matériaux

**INTERACTION LASER-NANOPOINTE SOUS
CHAMP ELECTRIQUE INTENSE :
APPLICATION A LA SONDE ATOMIQUE**

Directeur de thèse : Bernard Deconihout

Co-directeur de thèse : Angela Vella

Membres du Jury

Mme Krystyna Stiller

Mr Guido Schmitz

Mr Aurélien Crut

Mr Alain Menand

Mme Angela Vella

Mr Bernard Deconihout

Professeur

Professeur

Maitre de Conférences

Professeur Emérite

Maitre de Conférences

Professeur

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Co-directeur

Directeur

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu mes deux directeurs de thèse durant ces trois années à savoir Bernard Deconihout pour m'avoir notamment offert l'opportunité de travailler sur ce sujet passionnant qu'est la sonde atomique et pour ses conseils avisés, mais aussi Angela Vella pour m'avoir guidé pas à pas au fil des années et ce malgré mon pessimisme. Je la remercie d'avoir eu autant de patience avec moi.

Je remercie François Vurpillot pour les nombreuses conversations que nous avons pu avoir sur différents aspects de mes travaux et pour m'avoir donné envie de réaliser cette thèse au travers de mon stage de master 2.

Je tiens à remercier chaleureusement les membres de mon jury, notamment en premier lieu mes deux rapporteurs Krystyna Stiller et Guido Schmitz d'autant plus qu'en tant que non francophone cette tâche leur a demandé un effort supplémentaire. Je remercie aussi Aurelien Crut et Alain Menand d'avoir accepté de juger mes travaux.

Je souhaite remercier Didier Blavette et Philippe Pareige les deux directeurs du GPM durant la durée de mes travaux pour m'avoir permis de travailler au sein du laboratoire.

Mes remerciements vont bien entendus à tous les membres de l'équipe d'instrumentation que j'ai côtoyés pour leurs conseils, leurs conversations (qu'elles soient scientifiques ou non) et leur bonne humeur. Je tiens d'ailleurs à remercier particulièrement Jonathan Houard pour m'avoir formé et supporté durant de nombreuses expériences et Ivan Blum pour avoir passé de longues heures à me préparer des échantillons bien spécifiques et pas toujours utilisés à bon escient.

Je tiens d'ailleurs à remercier Emmanuel Cadet et Fabien Cuvilly pour leur contribution à la préparation d'échantillon durant ces travaux.

Je remercie également Gerd-Hendrick Greiwe, Christian Oberdörfer, Manuel Roussel ainsi que les autres membres du laboratoire du professeur Schmitz pour les discussions que nous avons pu avoir lors de ma visite.

Enfin, je tiens à remercier tous les membres du laboratoire que j'ai eu l'occasion de côtoyer fréquemment qu'il s'agisse de chercheurs, de doctorants de membre de l'équipe technique ou administrative.

Sommaire

Introduction	1
I La sonde atomique laser : principes et problématiques liés à l'évaporation par effet de champ assisté par laser	5
I.1 La sonde atomique assistée par laser.....	6
I.1.1 Principe de fonctionnement.....	6
I.1.2 Théorie de l'évaporation par effet de champ.....	7
I.1.3 Spectrométrie de masse à temps de vol.....	10
I.2 La microscopie ionique à effet de champ (FIM).....	11
I.3 La sonde atomique laser appliquée aux matériaux métalliques.....	13
I.3.1 Modèle thermique de l'évaporation.....	13
I.3.2 Influence des paramètres laser.....	14
I.3.2.a Influence de la longueur d'onde.....	14
I.3.2.b Influence de la polarisation.....	17
I.3.2.c Influence de la durée de l'impulsion.....	19
I.3.3 Influence de la forme de la pointe.....	20
I.4 La sonde atomique laser appliquée aux matériaux non-métalliques.....	21
I.4.1 La problématique du comportement en absorption.....	22
I.4.2 La problématique du comportement électrique.....	23
I.4.2.a Le modèle diélectrique.....	23
I.4.2.b Ecrantage du champ et accumulation des charges.....	24
I.5 Conclusion.....	26
<i>Références</i>	27
II Considérations géométriques influençant l'évaporation par effet de champ des métaux en sonde atomique tomographique laser	31
II.1 Méthodes numériques utilisées.....	31
II.1.1 Résolution des équations de Maxwell par méthode FDTD.....	32
II.1.2 Modèle de propagation thermique.....	35
II.2 Etude du couplage optique R/λ	36
II.3 Influence du couplage entre diffusivité thermique et angle de cône.....	40
II.4 Influence de la direction de propagation du faisceau.....	44
II.4.1 Effet d'asymétrie droite-gauche.....	44
II.4.2 Influence de l'angle d'incidence.....	47
II.4.3 Utilisation de deux faisceaux.....	49
II.5 Conclusion.....	51
<i>Références</i>	52
III Absorption optique des émetteurs de Müller non-métalliques	55
III.1 Observations : Cas du matériau bulk absorbant.....	55
III.2 Observations : Cas du matériau bulk transparent.....	57
III.3 Absorption de volume et évaporation retardée.....	61
III.4 Evaporation rapide et absorption de surface sous champ intense.....	64
III.5 Conclusion.....	75
<i>Références</i>	76
IV Energie des ions issus des émetteurs de Müller non-métalliques : influence	

de l'illumination laser	79
IV.1 Contexte de l'étude.....	79
IV.1.1 Travaux antérieurs.....	79
IV.1.1.a Les déficits énergétiques.....	79
IV.1.1.b La dispersion énergétique.....	81
IV.1.2 Band-Bending et effet résistif.....	82
IV.2 Le modèle du comportement photo-résistif.....	85
IV.3 Le FlexTap : un spectromètre énergétique des ions.....	89
IV.3.1 Configuration expérimentale.....	89
IV.3.2 Principe des mesures de déficit en FIM.....	92
IV.3.3 Principe des mesures de dispersion en énergie en La-APT...	98
IV.4 Mesures de déficit en énergie et influences des différents paramètres expérimentaux.....	101
IV.4.1 Influence du courant ionique émis.....	101
IV.4.2 Influence de la température et du dopage.....	102
IV.4.3 Influence de l'illumination laser.....	104
IV.4.4 Mesures de la dynamique de recombinaison.....	109
IV.4.5 Influence de la méthode de préparation des pointes.....	111
IV.4.6 Mesure de la valeur de la photorésistance en sonde atomique	117
IV.4.7 Conclusion.....	123
IV.5 Mesures des dispersions en énergie lors de l'évaporation par effet de champ assistée par laser.....	124
IV.5.1 Résultats expérimentaux.....	124
IV.5.2 Discussion et conclusion.....	127
IV.6 Conclusion.....	129
<i>Références</i>	130
 Conclusions	 131
 Publications	 135

Introduction

A l'origine, cette thèse avait pour but d'être une simple étape d'optimisation sur la longue route du développement de la sonde atomique, technique d'analyse des matériaux découlant des travaux d'Erwin Muller du milieu du siècle dernier et reposant sur l'évaporation par effet de champ. Longtemps confidentielle, la technique d'analyse ainsi que son « ancêtre » la microscopie ionique à effet de champ, sont pourtant des techniques présentant des caractéristiques uniques :

- La microscopie ionique permet d'observer de manière directe la surface d'un matériau à l'échelle atomique ainsi que sa cristallographie.
- La sonde atomique permet l'analyse à l'échelle nanométrique et atome par atome de la distribution chimique des espèces en volume.

La contrepartie des ces performances remarquables réside dans le faible volume analysable (de l'ordre de dizaines ou centaines de millions d'atomes) et dans les nombreuses contraintes propres à la préparation d'échantillons sous forme de pointes nanométriques, afin d'atteindre des champs de surface colossaux (dizaines de V/nm). L'essor récent de la technique fut en partie causé par l'émergence des sondes atomiques assistées par impulsions laser en lieu et place des sondes originelles assistées par impulsions électriques.

A l'origine, mes travaux portaient, plus précisément, sur l'optimisation des conditions d'illumination laser pour l'analyse en sonde atomique. De manière assez surprenante, la sonde atomique est en effet encore une technique d'analyse empirique : ainsi, si de nombreux modèles ont été élaborés au fil du temps pour décrire le mécanisme physique à l'origine de cette technique, de nombreux points restent encore aujourd'hui incertains et donnent lieu à des débats ouverts au sein de la communauté. Pourquoi parler d'empirisme ? Simplement parce que la technique a réussi, à de nombreuses reprises, à atteindre des performances au-delà des possibilités prédites par les différents modèles et théories, obligeant, par la même occasion, la communauté à trouver d'autres explications et à prendre en compte de nouveaux phénomènes. L'analyse des oxydes entre pleinement dans ce processus : non seulement il est possible de les analyser en sonde atomique laser, alors qu'ils devraient être transparents aux longueurs d'onde utilisées, mais, en plus, il est possible de les imager en microscopie ionique sans illumination laser, alors que la pénétration du champ prédite dans le cas des diélectriques devrait fortement atténuer le champ de surface à l'apex.

C'est ainsi que, parti pour simplement trouver de meilleures conditions d'éclairement pour la sonde laser, j'ai commencé par reprendre les travaux effectués précédemment sur l'évaporation des métaux afin de compléter notre compréhension de l'absorption et du modèle thermique de l'évaporation. Nous montrerons d'ailleurs, après le chapitre introductif, que pour optimiser nos conditions d'analyse en sonde laser dans le cadre des métaux, la forme géométrique de notre pointe est un paramètre aussi important que les paramètres laser. Ce point sera au cœur du chapitre II.

Dans le chapitre III, nous avons cherché à transposer le modèle d'évaporation développé pour les métaux au cas des matériaux diélectriques, aussi bien semi-conducteurs qu'isolants. Si dans certains cas le même modèle peut s'appliquer, nous montrerons qu'il existe des conditions d'analyse particulières où de nouveaux phénomènes d'évaporation peuvent se produire, et que, de plus, ces phénomènes sont liés intrinsèquement à un couplage entre la géométrie des pointes et les paramètres du laser. En parallèle, nous mettrons en évidence l'influence majeure de la valeur du champ électrique statique sur les propriétés d'absorption des matériaux diélectriques en sonde atomique laser.

Pour finir, lors de ces travaux sur les matériaux non-métalliques, dans le cas de certains oxydes, nous avons observé des variations de l'énergie des ions émis lors de l'évaporation par effet de champ. On considèrerait, couramment, que lors de l'évaporation les ions acquièrent une énergie proportionnelle à leur charge et au potentiel appliqué à la pointe. Or, en étudiant l'énergie des ions nous avons mis en évidence, qu'à cause du courant ionique émis par la pointe une baisse de potentiel à l'apex est attendue selon la loi d'Ohm. Nous allons ainsi, dans la dernière partie de cette thèse, montrer que la résistivité de la pointe influence les analyses en sonde atomique laser des matériaux non-métalliques. Ensuite nous allons aussi montrer que cette résistivité et le phénomène de band-bending sont à l'origine des mauvaises résolutions en masse mesurées sur les isolants en sonde atomique laser. De plus l'influence de la géométrie de la pointe sur la dispersion et le déficit en énergie des ions sera aussi étudiée.

Finalement, bien loin de simplement mettre en place une optimisation des conditions d'analyse en sonde atomique laser en jouant sur les conditions d'éclairement, nous allons mettre en évidence, tout au long de cette thèse, l'importance de prendre en compte les différentes propriétés de la pointe. Ces paramètres qu'ils soient thermiques, électriques ou géométriques, sont primordiaux pour anticiper et comprendre les résultats expérimentaux de

nos analyses. Dans le cas de nombreux matériaux, des phénomènes physiques inattendus peuvent compromettre la précision des analyses de la sonde atomique. Néanmoins nous allons montrer que la compréhension de ces phénomènes permet de réduire voire annuler les limitations qu'ils induisent, de manière souvent assez simple.

Chapitre I

La sonde atomique laser : principes et problématiques liés à l'évaporation par effet de champ assistée par laser.

La sonde atomique tomographique (APT) est un instrument de caractérisation des matériaux à l'échelle atomique. Elle fut utilisée, dans un premier temps, pour l'analyse de matériaux métalliques conducteurs et ce depuis plusieurs dizaines d'années. Cette technique s'est aujourd'hui ouverte à des applications plus larges comme l'analyse des semi-conducteurs, des isolants et même des polymères^{1,2,3,4,5,6,7} avec l'application d'impulsions laser ultracourtes, méthode déjà envisagée dans les années 70⁸, puis réalisée dans les années 2000 grâce aux progrès technologiques sur les lasers⁹. On parle alors, dans ce cas, de sonde atomique tomographique assistée par laser (La-APT) et, les applications se multipliant, il fut nécessaire de se pencher sur la compréhension des phénomènes physiques mis à l'œuvre lors des analyses, afin de parvenir à conserver la précision des mesures effectuées, notamment la résolution atomique.

De nombreux travaux ont déjà été réalisés dans cette optique et nous rappellerons, ici, les résultats les plus importants intervenant dans le processus d'évaporation par effet de champ. Des réponses et des hypothèses diverses ont ainsi pu être apportées de manière à expliquer l'évaporation par effet de champ dans les différents matériaux, qu'il s'agisse de métaux, de semi-conducteurs ou d'isolants. Néanmoins, malgré ces avancées, l'influence de nombreux paramètres, intervenant dans ce processus d'évaporation par effet de champ, reste incertaine. Le travail exposé ici a pour but de chercher à valider une partie des hypothèses déjà formulées par l'utilisation de nouvelles configurations expérimentales ainsi que la mise en évidence de nouvelles relations, notamment géométriques, dans l'interaction laser-pointe.

I.1 La sonde atomique tomographique assistée par laser

I.1.1 Principe de fonctionnement

La sonde atomique tomographique laser est désormais un instrument d'analyse en plein développement de par le monde et son principe est décrit en détail dans différents ouvrages de référence^{10,11,12,13}.

L'étape préalable à toute analyse en La-APT est la préparation de l'échantillon : celui-ci doit se présenter sur la forme d'une pointe nanométrique (de rayon compris entre 20 et 80nm couramment) afin de créer un effet de pointe qui entraîne une exaltation du champ électrique à son extrémité. La préparation de pointe de ces dimensions se fait principalement par le biais de trois méthodes différentes : le polissage électrochimique (réservé majoritairement aux métaux), l'usinage par faisceau d'ions focalisés permettant l'érosion du matériau jusqu'à obtenir la forme désirée et, enfin, l'utilisation d'objets déjà de taille nanométrique (par exemple des nanofils de rayon <60nm). Cet échantillon est alors disposé dans une chambre d'analyse sous ultravide ($\sim 10^{-10}$ mbar) et à température cryogénique (couramment entre 20 et 100K). Un potentiel électrique continu est alors appliqué à la pointe analysée afin de générer un champ de surface à l'apex proche, mais inférieur, au champ d'évaporation des atomes de la pointe (entre 20 et 60 V/nm pour la plupart des espèces). L'évaporation des atomes de surface sous la forme d'ions est alors pilotée par l'application d'impulsions laser ultra-courtes (couramment de l'ordre de quelques centaines de femto-secondes). Les atomes, une fois ionisés par la conjugaison du champ électrique intense et de l'éclairement laser, sont alors expulsés de la pointe sous l'effet du champ positif qui repousse les ions eux aussi chargés positivement (FIG I.1). Ces ions peuvent alors être collectés par un détecteur situé dans l'axe de la pointe et qui est à la fois sensible en position et en temps via la combinaison de galettes de micro canaux et d'un détecteur constitué de lignes à retard¹⁴. On connaît ainsi la position de chaque impact sur ce détecteur et, en appliquant des considérations géométriques et la bijectivité de la projection, il est possible de remonter à la position de l'atome à la surface de la pointe. Par cette méthode, la résolution latérale de la position originale de l'atome est connue avec une résolution de l'ordre du nanomètre. La profondeur quant à elle peut être calculée, afin d'obtenir une reconstruction de la pointe, par simple traitement séquentiel des impacts au fur et à mesure que la pointe se déconstruit au fil de l'évaporation. Cette

profondeur peut être obtenue avec une précision de l'ordre de l'Angstrom. D'autres considérations peuvent être aussi prises en compte de manière à optimiser les reconstructions tridimensionnelles de nos échantillons¹⁵, comme la géométrie initiale de l'échantillon obtenue en MEB voire en MET ou la variation de la densité des impacts sur le détecteur par exemple.

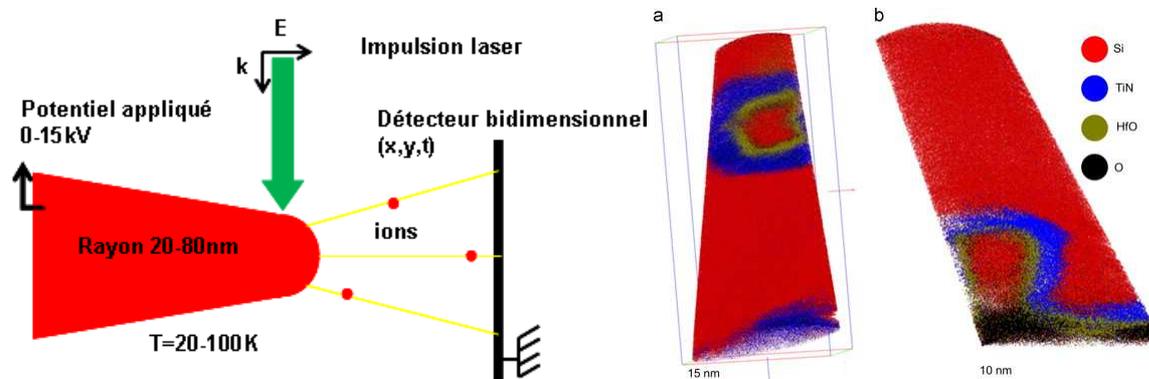


FIG 1.1 : (Gauche) Schéma du principe de la sonde atomique : les atomes sont ionisés et projetés sur un détecteur sous l'action du champ électrique et des impulsions laser. (Droite) Exemple de reconstructions obtenues après analyse en La-APT sur des transistors¹⁶ Trigate et Gate All Around (GAA).

Comme l'illumination laser se fait de manière pulsée, les ions sont évaporés de manière séquentielle et il est possible de mesurer le temps entre l'application de l'impulsion et l'impact d'un ion sur le détecteur qui est aussi sensible en temps. La courte durée des impulsions laser autorise, alors, l'analyse chimique des ions impactant le détecteur par spectrométrie de masse à temps de vol^{17,18}. Ainsi on peut identifier la nature chimique de chaque ion détecté et calculer la composition chimique de l'échantillon. Grâce à cette technique, il est possible d'obtenir une cartographie tridimensionnelle de la répartition des espèces chimiques dans le volume analysé ce qui en fait une technique unique pour l'analyse à l'échelle atomique des matériaux.

I.1.2 Théorie de l'évaporation par effet de champ

Si on se place dans une configuration géométrique de pointe et que l'on applique un potentiel V_{dc} à cette pointe, on va engendrer un champ électrique F_{dc} à la surface de celle-ci, champ qui s'écrit sous la forme :

$$(I.1) \quad F_{dc} = \frac{V_{dc}}{\beta \cdot R}$$

avec β le facteur de champ de la pointe (compris entre 2 et 8 couramment) et R le rayon de courbure de la pointe. Ainsi on comprend l'intérêt d'avoir des pointes nanométriques pour obtenir un champ très important: avec un β de 5, un V_{dc} de 10kV et un rayon de pointe de 100 nm on peut obtenir un champ de surface de 20V/nm.

Un tel champ est suffisant pour ioniser des atomes de surface de la pointe notamment les atomes dits en position de coin (situés en bordure de terrasses atomiques). La pointe n'étant en effet, pas strictement sphérique en surface de par la présence d'atomes induisant une certaine rugosité, les atomes de coin se retrouvent localement avec des champs bien plus importants que d'autres.

Pour décrire l'ionisation d'un atome par effet de champ, historiquement plusieurs modèles simples ont été développés dont notamment les modèles de Müller-Schottky¹⁰ (modèle de la force image) et celui de Gomer¹⁹ (modèle d'intersection). Ces modèles restent simples car ils n'utilisent qu'une approche classique du problème : on considère un atome isolé adsorbé sur une surface métallique parfaite et soumis au champ intense. Dans ce cas, pour les deux modèles, pour s'ioniser l'atome doit franchir une barrière de valeur Q_n comme montré schématiquement en FIG I.2. Le passage de cette barrière va ainsi se faire soit par activation thermique, soit par effet tunnel. Néanmoins, dans la majorité des cas, on se trouve bien dans le premier cas de figure. Si on suit les hypothèses posées par les modèles classiques, on obtient ainsi une loi de franchissement de la barrière qui va suivre une loi de type Arrhenius.

$$(I.2) \quad K_i = \nu \exp\left(\frac{-Q_n}{k_b T}\right)$$

Avec i le nombre d'ionisation, k_b la constante de Boltzmann et ν la fréquence des phonons à la surface de la pointe qui détermine la fréquence d'essai de franchissement de la barrière.

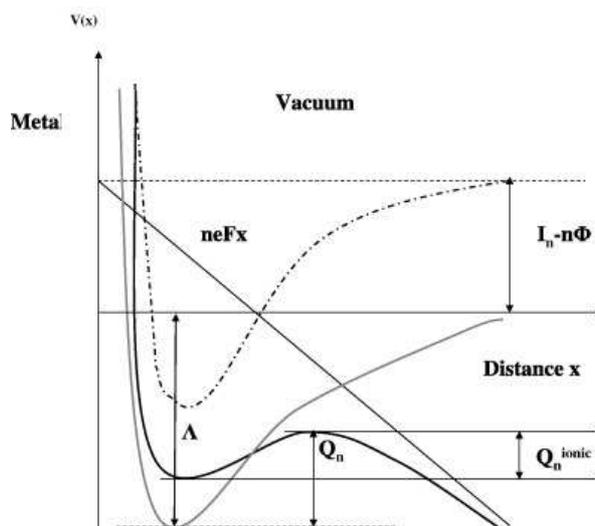


FIG I.2 : Représentation de l'énergie potentielle d'un atome (gris) et d'un ion (noir) à la surface de la pointe en fonction de la distance à la surface. La barrière d'ionisation est dans ce cas donnée par Q_n

En connaissant ainsi le taux d'évaporation K_i d'un atome, il est possible de déterminer la vitesse d'évaporation de la pointe Φ . En effet la vitesse d'évaporation n'est autre que la somme des probabilités de chaque atome en position de s'évaporer à la surface de la pointe et collectables par notre système de détection. Ainsi si on considère N comme étant le nombre moyen d'atomes capables de s'évaporer de la pointe en étant collectés par le détecteur on aura :

$$(I.3) \quad \Phi = v.N \exp\left(\frac{-Q_n}{k_b T}\right)$$

Selon le modèle que l'on considère (Müller ou Gomer), l'expression de la valeur de la barrière Q_n va changer en fonction du champ électrique. Les expressions couramment utilisées dans ces deux modèles sont en fait construites empiriquement à partir de mesures effectuées sur divers matériaux afin de trouver la valeur du champ électrique permettant d'annuler complètement cette barrière Q_n . Avec ces mesures on peut par exemple estimer qu'à 0K, le champ d'évaporation de l'aluminium est de 19V/nm alors qu'il est de 35V/nm pour du fer¹¹. Ces mesures reposent sur une simplification de l'expression de la barrière en fonction du champ, lorsque le champ F est proche de la valeur qui donne lieu à l'évaporation F_{evap} :

$$(I.4) \quad Q_n \approx Q_0 \left(1 - \frac{F}{F_{evap}}\right)$$

avec Q_0 l'énergie de la barrière en l'absence de champ électrique. On peut alors reprendre les deux équations précédentes (I.3) et (I.4), et en se plaçant à un flux d'évaporation constant ($\Phi=\Phi_0$), on obtient le rapport :

$$(I.5) \quad \frac{F}{F_{evap}} = 1 - \frac{k_b}{Q_0} \cdot \ln\left(\frac{\Phi_0}{v.N}\right) \cdot T$$

On remarque que le champ relatif d'évaporation suit une loi linéaire vis-à-vis de la température, comme reporté par une large gamme de résultats expérimentaux²⁰ montrés dans la FIG I.3 lors de l'évaporation assistée par impulsions électriques.

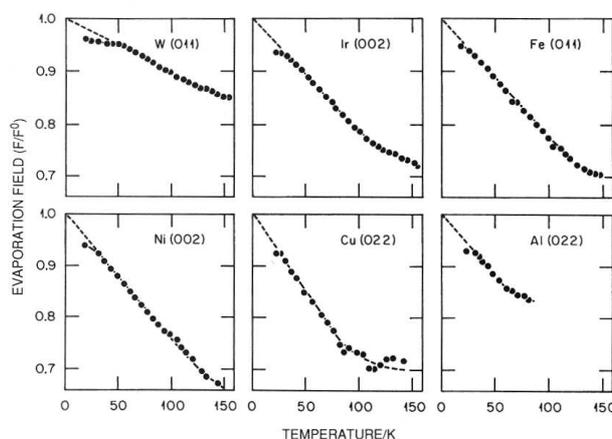


FIG I.3 : Dépendance en température du champ électrique appliqué en APT électrique pour évaporer par effet de champ différents matériaux à un taux de 0,1 couche atomique par seconde. Les champs sont normalisés par rapport à la valeur extrapolée F_0 correspondant au seuil d'évaporation à 0 K²⁰.

I.1.3 Spectrométrie de masse à temps de vol

Le principe de spectrométrie à temps de vol est ce qui permet d'obtenir la nature chimique des ions évaporés de la pointe, ce qui constitue l'avantage principal de la sonde atomique tomographique laser sur les autres techniques d'analyse de résolution spatiale équivalente. L'évaporation de l'échantillon est contrôlée en temps, comme nous l'avons vu précédemment, de manière à mesurer de façon la plus précise possible la durée de vol de l'ion entre la pointe et le détecteur. Lorsqu'un ion est ionisé à la surface de la pointe, il récupère en effet une énergie cinétique E_c équivalente à l'énergie potentielle E_p de l'ion chargé n fois et au contact de la pointe soumise au potentiel V_{dc} .

$$(I.6) \quad E_c = E_p = neV_{dc} = \frac{1}{2}Mv^2$$

Avec e la charge élémentaire, M la masse de l'ion et v sa vitesse et n sa charge.

Grâce à cette formule il est alors possible d'exprimer le rapport masse sur charge :

$$(I.7) \quad \frac{M}{n} = 2eV_{dc} \frac{t_{vol}^2}{L^2}$$

Ainsi, en mesurant le temps de vol entre l'émission de l'impulsion pilotant l'évaporation et l'impact de l'ion sur le détecteur et en connaissant la longueur de vol et le potentiel, on obtient, pour chaque ion évaporé, son rapport de masse sur charge. Avec cette valeur on peut ainsi tracer un spectre de masse qui va nous permettre de connaître la composition chimique du matériau analysé.

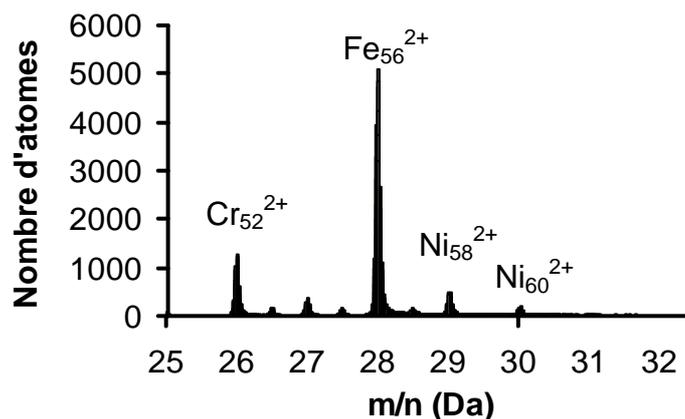


FIG I.4 : Exemple de spectre de masse obtenu lors de l'analyse d'un acier inoxydable en La-APT

I.2 La microscopie ionique à effet de champ (FIM)

La microscopie à effet de champ (FIM) est une technique d'analyse permettant l'observation de la surface d'une pointe nanométrique. Cette technique historiquement antérieure à la sonde atomique repose sur les mêmes principes physiques. Les ouvrages de référence précédemment cités^{10,11,12,13} expliquent en détail les principes de cette microscopie.

La préparation des échantillons est la même que pour la SAT puisqu'on cherche à atteindre des valeurs de champ de surface similaires (dizaines de V/nm). La principale différence entre

les deux techniques d'analyse vient notamment de la présence d'un gaz imageur (de l'ordre de 10^{-5} mbar) dans la chambre d'analyse. Les gaz couramment utilisés sont des gaz rares notamment à cause de leur faible réactivité avec les matériaux présents dans les pointes. Une fois le gaz imageur sélectionné puis introduit dans la chambre, les atomes de celui-ci s'ionisent lorsqu'ils se retrouvent proches de la surface de la pointe où le champ électrique est le plus intense.

Une fois l'atome de gaz devenu ion chargé positivement, il est projeté de la surface de la pointe par répulsion électrostatique, comme dans le cas de la sonde atomique, et il peut être collecté par un détecteur constitué d'un amplificateur et d'un écran au phosphore permettant de visualiser la position de l'impact.

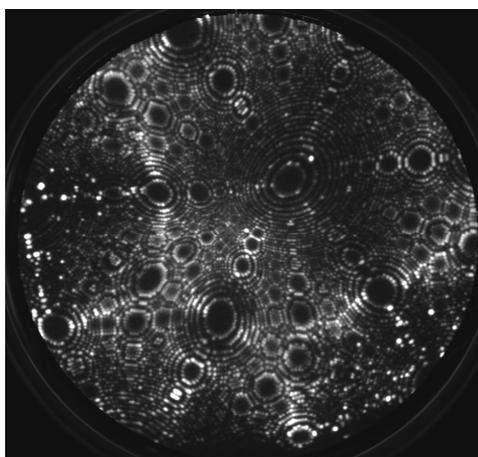


FIG I.5 : Image FIM réalisée sur une pointe d'or à 20K et avec 10^{-5} mbar de Néon

Grâce à ces images disposant d'une résolution atomique avec un grandissement de l'ordre de plusieurs millions, il est ainsi possible d'obtenir diverses informations sur l'échantillon : cristallographie, présence de précipités, de dopants ou de dislocations, par exemple. On obtient ainsi une information spatiale de surface et il est même possible d'obtenir des informations en profondeur par évaporation des atomes de la pointe par effet de champ. Il est aussi possible de connaître la répartition du champ électrique à la surface de la pointe par le biais de contraste de luminosité. Néanmoins il est impossible d'obtenir une information chimique sur ce que l'on observe à cause de l'absence de mesure du temps de vol d'où l'intérêt de la sonde atomique.

I.3 La sonde atomique laser appliquée aux matériaux métalliques

De nombreux travaux ont été réalisés sur le comportement en évaporation des métaux analysés en La-APT afin de mieux comprendre l'interaction laser-pointe et, ensuite, l'évaporation assistée par laser. Ces analyses ont pu être comparées avec les analyses faites sur ces mêmes matériaux avec les sondes atomiques électriques (avec une évaporation déclenchée par des impulsions électriques).

I.3.1 Modèle thermique de l'évaporation

Pour expliquer l'évaporation des métaux en sonde atomique laser, plusieurs hypothèses furent émises comme une excitation des électrons de la pointe, un processus optique direct ou un transfert de chaleur aux phonons de la pointe. Cette dernière hypothèse fut confirmée au travers de plusieurs expériences^{21, 22}. Deux expériences notamment mettent en avant l'influence de l'illumination laser sur la température des phonons de la pointe et sont reportées sur la FIG I.6.

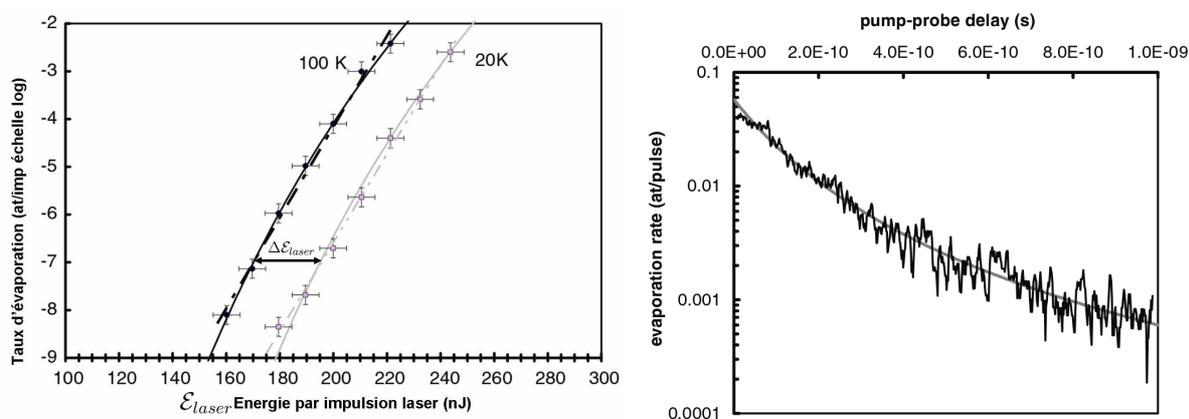


FIG I.6 : (Gauche) Taux d'évaporation d'une pointe de W en fonction de la température de base de la pointe et de la puissance laser appliquée. (Droite) Mesure pompe sonde du taux d'évaporation en fonction du délai entre les deux impulsions²².

La FIG I.6 (Gauche) montre que l'augmentation de la puissance laser appliquée est équivalente à un changement de température de la pointe. Il est ainsi possible d'écrire :

$$(I.8) \quad \Delta T = \delta \cdot \Delta \varepsilon_{laser}$$

Avec δ en $\text{K}/(\text{J}/\text{m}^3)$ un facteur de proportionnalité propre à chaque matériau dépendant de plusieurs paramètres physiques comme le coefficient d'absorption, la capacité thermique ou le

couplage électron-phonon. Par exemple, dans le cas de la FIG I.6 (gauche) on se retrouve avec $\Delta T=80\text{K}$ et $\Delta\varepsilon_{laser} = 20\text{nJ}$ donc avec un $\delta=4\text{ K/nJ}$ pour du W dans cette configuration expérimentale.

De son côté, la FIG I.6 (droite) montre une décroissance du flux d'évaporation en fonction du retard entre deux impulsions laser de même énergie focalisés sur la pointe. Cette décroissance est directement liée à la variation de température, comme reporté par Vurpillot²¹. Cette variation de température est ajustée par la relation :

$$(I.9) \quad T = T_0 + \frac{\Delta T}{\sqrt{1 + 2 \frac{t}{\tau_{cooling}}}}$$

où

$$(I.10) \quad \tau_{cooling} = \varpi / \alpha$$

avec ϖ la taille de la zone chauffée à l'apex de la pointe et α la diffusivité thermique de la pointe.

Il a ainsi été mis en évidence l'influence de la taille de la zone chauffée à l'apex de la pointe sur la dynamique de refroidissement et d'évaporation : plus la zone était confinée à l'apex et plus la durée de l'évaporation serait faible²³.

I.3.2 Influence des paramètres laser

I.3.2.a Influence de la longueur d'onde

Il a été montré que la longueur d'onde du laser utilisé en sonde atomique a une influence sur les spectres de temps de vol²² comme montré en FIG I.9 dans le cas d'une pointe d'acier. En effet, comme les propriétés optiques des matériaux dépendent de la longueur d'onde, on peut s'attendre à observer une efficacité du laser dépendante de λ .

L'efficacité du laser peut être obtenue en étudiant la variation de la fraction d'impulsion laser. Cette fraction s'obtient en mesurant l'évolution du potentiel appliqué nécessaire à maintenir un flux d'évaporation constant pour diverses puissances laser. Cette évolution est linéaire dans le cas des métaux comme le montre la FIG I.7 (gauche) et on peut ainsi en déduire la valeur du champ nécessaire sans éclaircissement F_0 . La valeur de la fraction d'impulsion laser FR se définit alors simplement par

$$(I.11) \quad FR = 1 - \frac{V}{V_0}$$

L'évolution de cette fraction peut ainsi être observée sur la FIG I.7 (droite)

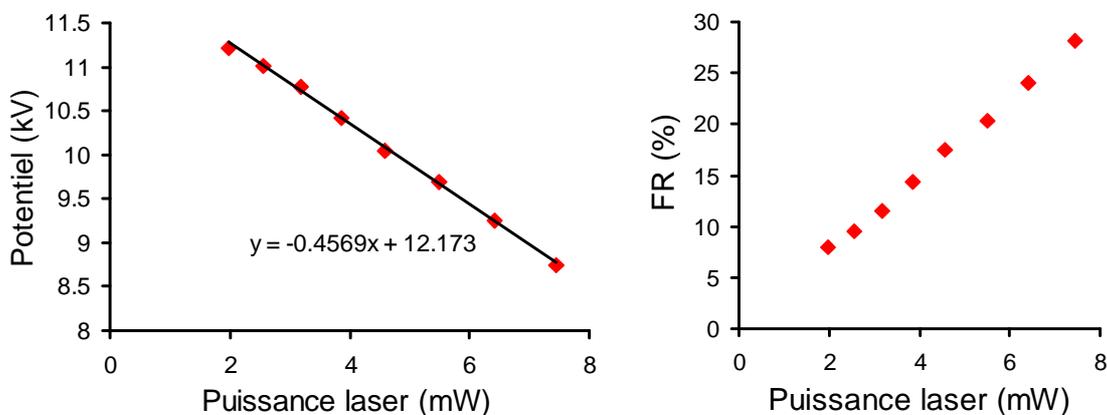


FIG I.7 : Evolution du potentiel appliqué à la pointe en fonction de la puissance laser (ici à 515nm) pour obtenir un flux d'évaporation constant sur un acier (gauche). Fraction d'impulsion laser calculée pour cette plage de puissance.

En traçant cette fraction d'impulsion laser pour différentes longueurs d'onde on observe une variation du coefficient directeur de l'augmentation de la fraction avec les variations de λ (FIG I.8). Ce coefficient étant directement lié à l'efficacité du laser (plus la pente est importante et plus l'efficacité est grande), on a bien une influence de la longueur d'onde sur l'efficacité d'absorption de la pointe en SAT.

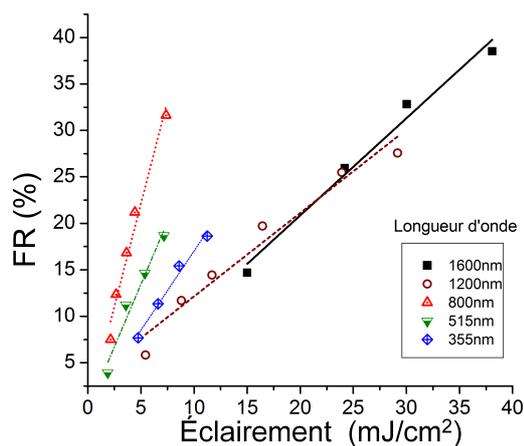


FIG I.8: Contribution laser pour différentes longueurs d'onde en fonction de l'éclairement laser sur une même pointe²².

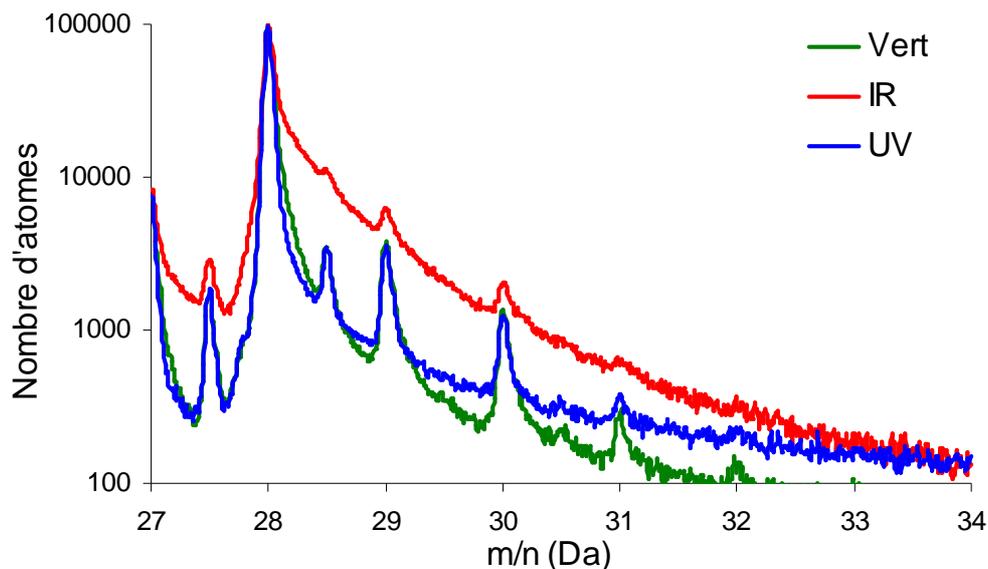


FIG I.9 : Spectre de masse obtenu sur une pointe d'acier inoxydable analysée sur Lawatap à 80K et pour trois longueurs d'onde différentes (343nm, 515nm et 1030nm) et à contribution laser équivalente.

Cela s'explique d'une part, par la différence de la taille de la zone chauffée avec λ . Pour un faisceau laser se propageant perpendiculairement à l'axe de la pointe avec un champ E polarisé linéairement selon l'axe de la pointe (polarisation axiale) il a été mis en évidence qu'un effet de diffraction confine l'absorption de la pointe sur différentes tâches, comme montré en FIG I.10.

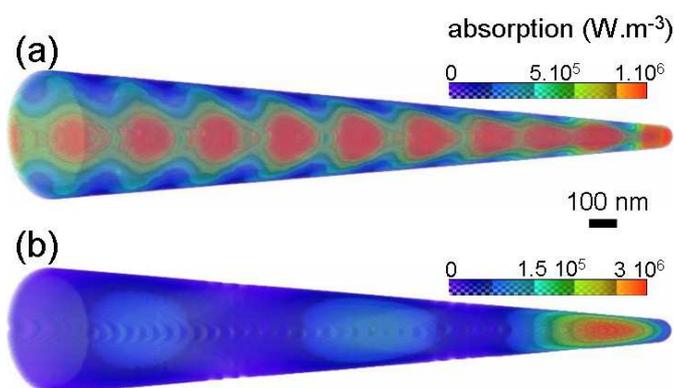


FIG I.10 : Cartographies simulées par FDTD de l'absorption d'une pointe d'aluminium pour $\lambda=343\text{nm}$ (a) et $\lambda=1030\text{nm}$ (b)²²

On constate que la largeur des tâches est proportionnelle à λ et que l'écartement entre les maxima d'absorption est directement proportionnel à la longueur d'onde. En effet la

première zone chauffée sur la pointe est d'une taille proportionnelle à la longueur d'onde, et comme nous l'avons expliqué précédemment, la durée de l'évaporation dépend directement de la taille de la zone chauffée. Ainsi plus la zone est importante et plus la résolution de nos spectres sera mauvaise, comme montré sur la FIG I.9. De plus la quantité d'énergie déposée sur le manche de la pointe est moins importante avec des longueurs d'onde plus grandes (FIG 1.10). Ceci explique la différence au niveau de la décroissance des pics en fonction de la longueur d'onde.

Toutes ces différences sont induites par différents paramètres dont principalement les propriétés optiques et thermiques des matériaux mais aussi la forme des échantillons ce que nous allons mettre en évidence au cours de cette thèse.

1.3.2.b Influence de la polarisation

Plusieurs études ont mis en évidence une forte influence de la polarisation sur le comportement en évaporation en sonde atomique laser²⁴. Le principe de la mesure effectuée dans les travaux de J.Houard et al²⁵ est de se placer à une valeur de fraction laser fixée en polarisation axiale puis de faire tourner la polarisation tout en ajustant le potentiel électrique appliqué, afin de maintenir un flux d'évaporation constant. On reporte ainsi en FIG I.11 l'évolution de la fraction laser en fonction du changement de polarisation qui est directement liée à la variation de l'efficacité de l'absorption entre les polarisations axiale et transverse. Avec l'exaltation du champ dû à la forme de pointe de l'échantillon une efficacité d'absorption maximale est prévue dans le cas de la polarisation axiale²⁶. Il a été montré qu'effectivement la polarisation axiale est plus efficace pour les longueurs d'onde supérieures à une valeur $R/\lambda=0,15$. Pour cette valeur les deux polarisations ont une efficacité équivalente et lorsque la longueur d'onde est plus faible on se retrouve dans le cas inverse avec une efficacité plus grande en polarisation transverse.

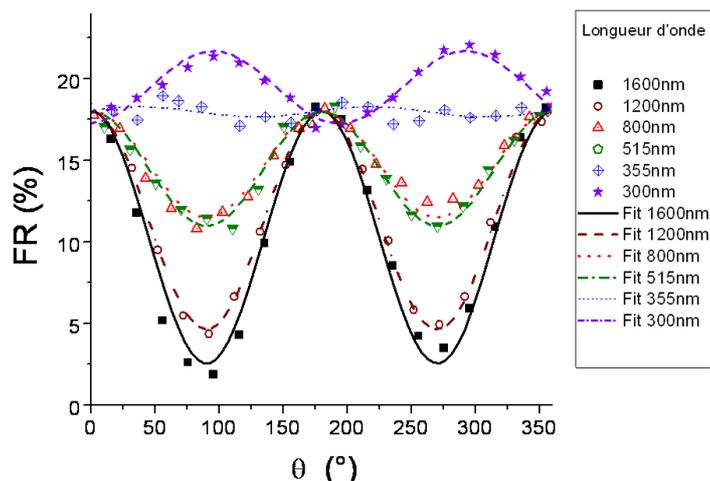


FIG I.11 : Efficacité du laser en fonction de la longueur d'onde et de la polarisation du faisceau laser²²

Des calculs basés à la fois sur la théorie de Mie en géométrie de cylindre infini pour le manche de la pointe et sur la théorie de Mie en géométrie sphérique pour le bout de la pointe montrent que l'efficacité d'absorption d'une pointe métallique en fonction de la polarisation passe par trois domaines distincts, comme observé expérimentalement.

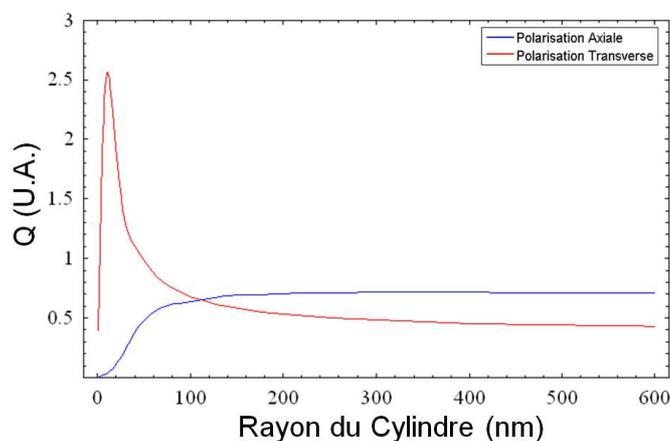


FIG I.12 : Efficacité d'absorption Q d'un cylindre de W de rayon R calculé pour une onde plane en incidence normale avec l'axe du cylindre. Les indices utilisés sont ceux pour $\lambda=568\text{nm}$ ²².

Comme reporté en FIG I.12, dans le cas où $R/\lambda > 0.15$, on constate que la polarisation transverse est bien inférieure à la polarisation axiale en terme d'efficacité. Dans le cas où $R/\lambda < 0.15$ on se retrouve bien dans le cas inverse où l'absorption de la polarisation transverse

est plus efficace que la polarisation axiale. Finalement pour le cas d'un rapport proche de 0.15, on a une différence faible entre les deux polarisations qui est gommée par le fait qu'on a une absorption maximale de la partie sphérique en bout de pointe. La modélisation pourtant faite sur une géométrie simple recoupe donc parfaitement les résultats expérimentaux et montre l'influence de la polarisation sur les mesures effectuées.

1.3.2.c Influence de la durée de l'impulsion

La précision des mesures en sonde atomique d'un point de vue chimique repose principalement sur deux facteurs qui sont la précision temporelle de la mesure ($\Delta t_{\text{evap}}/\text{ToF}$) d'un côté et la dispersion énergétique des ions de l'autre ($\Delta E/E$)¹⁸. En s'intéressant à la durée de l'impulsion il est important de rappeler l'équation I.10 obtenue dans le cadre des travaux de Houard²⁷ : $\tau_{\text{cooling}} = \overline{\omega} / \alpha$. Comme montré dans ces mêmes travaux, le temps d'évaporation, défini comme la largeur temporelle à 10% du pic sur les spectres, est relié au temps de refroidissement par la relation :

$$(I.12) \quad \tau_{\text{evaporation}} \approx \frac{1}{10} \tau_{\text{cooling}}$$

Ce résultat met directement en relation dynamique d'évaporation et dynamique de refroidissement, mais ce résultat ne s'applique directement que lorsque la durée d'échauffement de la pointe τ_{heating} est négligeable devant τ_{cooling} . Cette durée d'échauffement est liée à la durée de l'impulsion :

$$(I.13) \quad \tau_{\text{heating}} = \Gamma \tau_{\text{laser}}$$

avec Γ le coefficient de couplage électron/phonon.

Couramment, en sonde atomique, les impulsions utilisées font entre quelques dizaines de fs et quelques ps et le τ_{heating} se situe lui entre 1ps et 10ps. En comparaison les durées caractéristiques de τ_{cooling} , bien que dépendantes du matériau analysé, se situent entre 100ps et plusieurs ns dans le cas des métaux. Donc la durée de l'impulsion utilisée en sonde atomique n'a que peu d'influence sur la résolution des spectres de masse, car bien plus rapide que la dynamique de refroidissement. Néanmoins l'utilisation d'impulsions plus longues comme avec des lasers nanosecondes (historiquement utilisés en sonde lors des années 80) entraîne une durée de chauffage du même ordre de grandeur que celle du refroidissement et dans ce cas la durée d'évaporation est d'autant plus rallongée que l'impulsion est longue.

I.3.3 Influence de la forme de la pointe

Etudier l'utilisation du laser en sonde atomique revient à étudier l'interaction entre un objet nanométrique et un faisceau lumineux, ce qui se fait dans divers secteurs^{28,29,30}. Ainsi outre son influence majeure sur les reconstructions³¹ la forme de la pointe (son rayon à l'apex et son angle de cône principalement) peut avoir une influence sur l'efficacité d'absorption du laser. Il a notamment été rappelé que l'efficacité en absorption varie fortement en fonction de la polarisation en fonction du rapport R/λ (FIG I.10 et I.11). Le profil du cône et son comportement en absorption et en diffusion de la chaleur a été étudié en détail par Hadley³² qui a pris en compte le profil de la pointe afin de calculer l'augmentation de température générée par un faisceau laser. Houard et al²² calcule l'évolution temporelle de la température à l'apex d'une pointe à l'aide d'un modèle thermique 3D. La FIG I.13 met en évidence les différences de $\tau_{cooling}$ induites par une variation d'angle de cône de la pointe simulée, l'augmentation de l'angle de cône induit une évacuation de la chaleur plus efficace.

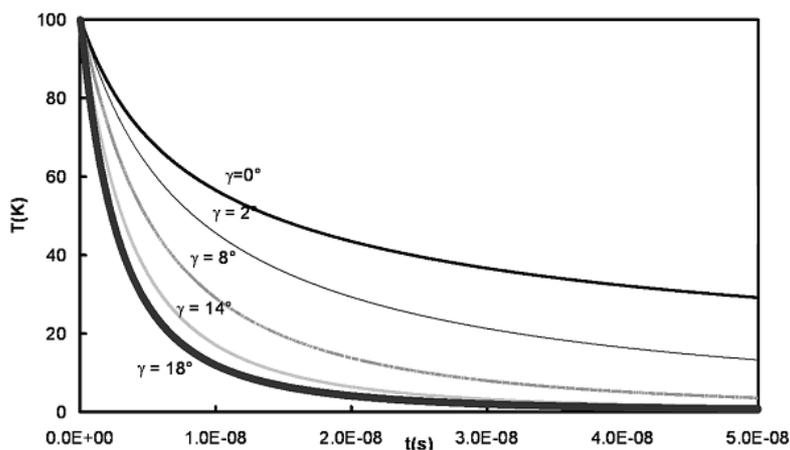


FIG I.13 : Modélisation de l'évolution temporelle de la température à l'apex d'une pointe de W de longueur $20\mu m$, de rayon $50nm$ et d'angle de cône variable²².

Ces résultats mettent déjà en évidence couplage entre les propriétés optiques et thermiques des matériaux d'un côté et la géométrie des pointes de sonde atomique qui peut être assez variées comme montré FIG I.14. Ces observations sont une des motivations de ce travail de thèse qui vise à compléter nos connaissances sur l'influence de la forme de la pointe sur la qualité des analyses effectuées en La-APT.

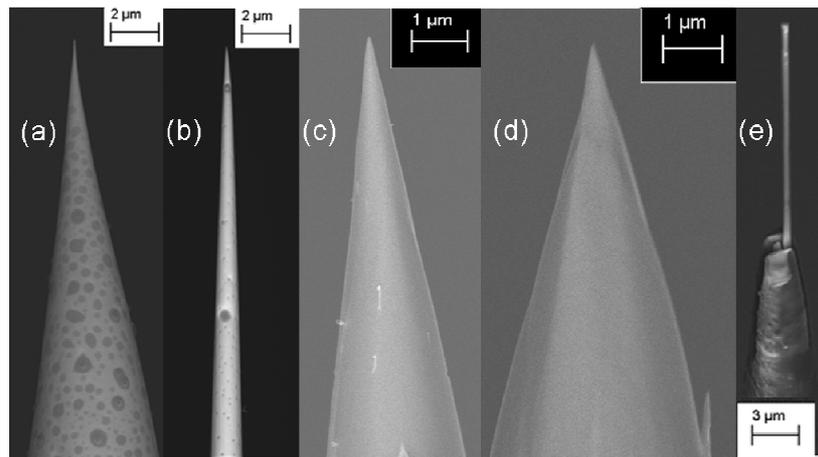


FIG I.14 : Exemple de géométries possibles de pointes analysables en sonde atomique laser. (a) et (b) Pointes d'acier inoxydable obtenues par polissage électrochimique, (c) et (d) plot de Silicium après usinage par FIB et (e) nanofil de InP

I.4 La sonde atomique laser appliquée aux matériaux non-métalliques

L'intérêt majeur de l'introduction d'impulsions laser en lieu et place d'impulsions électriques pour la sonde atomique résidait dans le fait qu'il devenait alors possible d'analyser des matériaux avec des propriétés de conduction électriques moins bonnes comparées au cas des métaux. La faisabilité de telles analyses fut démontrée dans un premier temps par l'analyse de semi-conducteurs, notamment Si⁸, mais aussi, par la suite, par l'analyse d'isolants, de céramiques et même de polymères ouvrant l'usage de la sonde atomique à un grand nombre de domaines de la science des matériaux et plus seulement à la métallurgie. Néanmoins, si l'utilisation de la technique s'est répandue pour ces domaines, la physique de l'évaporation par effet de champ de ces matériaux reste en partie inexplicée. Des travaux visant à mieux appréhender les interactions entre matériaux semi-conducteurs ou isolants, impulsions laser et champ électrique intense ont été menés^{33,34}. Si ceux-ci permettent d'obtenir de nouvelles informations, il reste néanmoins toujours au moins deux grandes problématiques propres aux matériaux non-métalliques en sonde atomique laser qui nécessitent encore des études approfondies : le comportement du champ électrique dans ces pointes et le comportement optique en termes d'absorption de ces pointes.

I.4.1 La problématique du comportement en absorption

Le principe de fonctionnement de la sonde atomique laser repose sur l'absorption des photons qui permet ainsi de stimuler l'évaporation par effet de champ notamment en créant une augmentation de température comme présenté précédemment dans le cas des métaux. Mais, dans le cas des matériaux non-métalliques, plusieurs hypothèses ont vu le jour pour expliquer l'influence du laser sur l'évaporation comme la photo-ionisation¹⁸, la rectification optique^{35,36} et une contribution thermique comme dans le cas des métaux. L'origine de l'évaporation est d'autant plus complexe à déterminer que pour ces matériaux il est possible, sous certaines conditions, d'obtenir plusieurs phénomènes d'évaporation : une évaporation rapide caractérisée par des pics fins et une évaporation lente caractérisée par de longs pics retardés comme montré en FIG I.15.

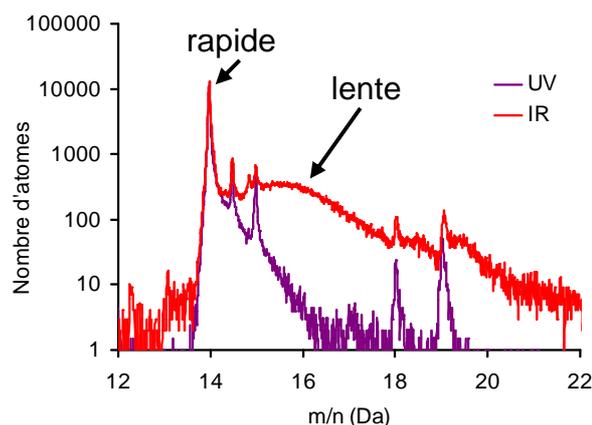


FIG I.15 : Spectres de masse obtenus lors de l'évaporation d'une pointe de Si à 343 et 1030nm pour une contribution laser équivalente.

Dans les travaux de Gilbert³⁵, la présence de ces deux phénomènes est expliquée par l'évaporation assistée par rectification optique (pic rapide) et par une évaporation thermique suite à l'augmentation de température (pic lent). Dans les travaux de Mazumder³⁷, les deux pics sont reliés à deux processus de recombinaison différents (électron-électron et électron-trou) entraînant deux phénomènes thermiques distincts temporellement. Dans les travaux de Koelling³⁸, ces deux pics d'évaporation sont associés à la présence de deux zones différentes le long de l'axe de la pointe subissant une augmentation de température. Ces zones où l'absorption de l'énergie laser est exaltée sont dues à la transparence du matériau qui entraîne des effets d'interférence optique. De plus de nombreux matériaux peuvent être analysés à des

longueurs d'onde où ils sont censément transparents, comme par exemple le Si à 1030nm comme reporté à la FIG I.15, où le coefficient d'absorption est censé être environ 10^5 fois plus faible qu'à 343nm comme mis en avant dans la FIG I.16.

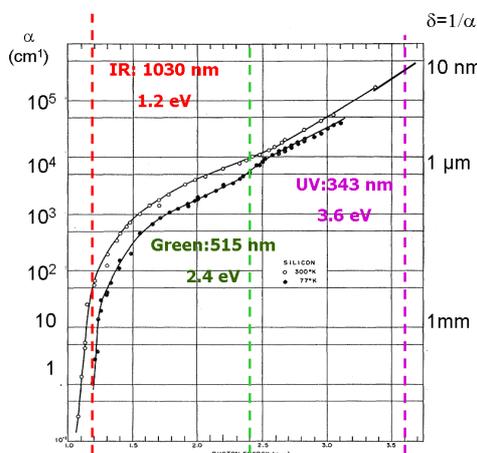


FIG I.16: Spectre d'absorption du Si cristallin à 300K (blanc) et 77K (noir)³⁹

Outre l'incertitude sur les phénomènes venant déclencher l'évaporation par effet de champ, on peut aussi remarquer plusieurs comportements divergents de celui observé sur les métaux, qui seront discutés dans le Chapitre III.

I.4.2 La problématique du comportement électrique

Dans le cas des pointes non-métalliques, le point commun de nos matériaux est leur mauvaise (semi-conducteurs) voire très mauvaise conductivité électrique (isolants) qui empêche d'ailleurs l'analyse en sonde atomique assistée par impulsions électriques à cause de l'atténuation et de la dispersion de l'impulsion électrique suite à sa propagation dans la pointe. Dans le cadre d'analyse en La-APT, le problème est contourné par l'utilisation d'impulsions laser ultracourtes mais néanmoins le champ électrique statique intense est toujours présent et la question de son interaction avec le matériau analysé reste posée.

I.4.2.a Le modèle diélectrique

Une des approches envisagée et débattue consiste à traiter directement la partie non-conductrice de notre pointe comme un simple diélectrique posé sur un support métallique. Cette hypothèse est notamment mise en avant dans les travaux numériques d'Oberdorfer⁴⁰ et Vurpillot⁴¹ qui permettent d'obtenir un champ de surface plus faible pour un diélectrique que

dans le cas d'une pointe métallique à cause de la pénétration du champ dans le diélectrique (FIG I.18). Plus la valeur de la constante diélectrique sera élevée et plus l'atténuation du champ présent à l'apex sera importante comme montré en FIG I.17.

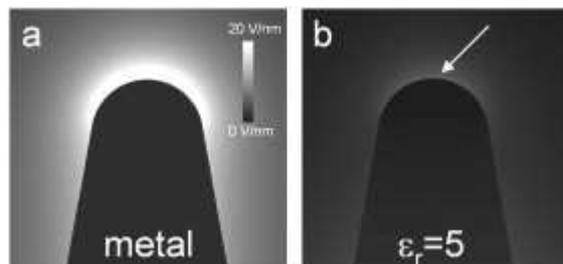


FIG I.17 : Champ électrique de surface simulé dans le cas d'une pointe métallique et d'une pointe diélectrique de rayon 20nm. Le potentiel appliqué à la base est identique et le contraste montre la différence importante de ce champ⁴¹

De plus, en considérant la pointe comme un simple diélectrique on se retrouve aussi avec une pénétration du champ électrique à l'intérieur même de la pointe contrairement au métal. Avec ce modèle, la pointe analysée aurait un comportement électrique proche de celui d'un condensateur.

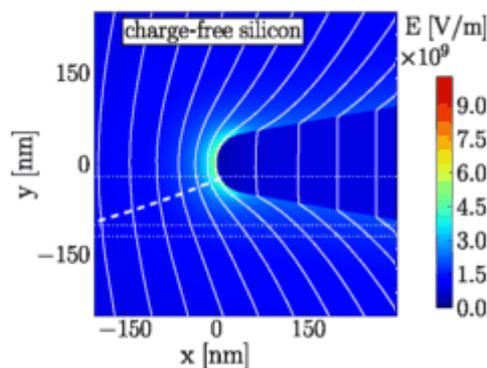


FIG I.18 Distribution du champ électrique et des lignes de champ pour une pointe de Si soumise à un potentiel électrique⁴².

I.4.2.b Ecrantage du champ et accumulation des charges

La modélisation de la pointe comme un simple diélectrique, présente une différence de taille avec les résultats expérimentaux obtenus. En effet, le modèle prédit une diminution importante du champ de surface par rapport à un métal en fonction de la constante diélectrique et de l'épaisseur de l'échantillon, mais, lors des analyses^{43,24,44,4}, le potentiel nécessaire à l'évaporation des pointes est le même que pour des pointes métalliques. Cette

constatation a entraîné l'ajout à ce modèle d'un phénomène d'écrantage du champ interne à la pointe. Cet écrantage permet d'augmenter le champ de surface tout en diminuant le champ interne grâce notamment aux charges libres présentes à l'intérieur du matériau.

En considérant la présence d'un champ électrique interne, les charges positives (trous) sont en effet attirées vers l'apex de la pointe pendant que les électrons subissent eux une force les entraînant vers la base de la pointe. La séparation de ces charges entraîne ainsi la création d'un champ électrique rétroactif envers celui créé par l'application du potentiel à la base de la pointe et une courbure des bandes : ce phénomène est connu sous le nom de band-bending. Dans le cas d'une pointe semi-conductrice, cet effet a notamment été étudié par Tsong⁴⁵ qui explique que la structure de bande du matériau analysé subit une modification (on parle de courbure) au niveau de l'apex de la pointe à cause de la présence du champ électrique intense. Cette modification se traduit notamment par l'écrantage du champ sur cette zone mais aussi par les des changements des propriétés d'absorption du matériau en surface là où le champ pénètre comme expliqué par Silaeva⁴². La FIG I.19 met d'ailleurs en évidence la modification du facteur d'absorption α_{opt} en fonction de la longueur d'onde et du champ électrique appliqué, et dans ce cas on constate que plus le champ augmente et plus les photons de faibles énergies sont absorbés par le Si.

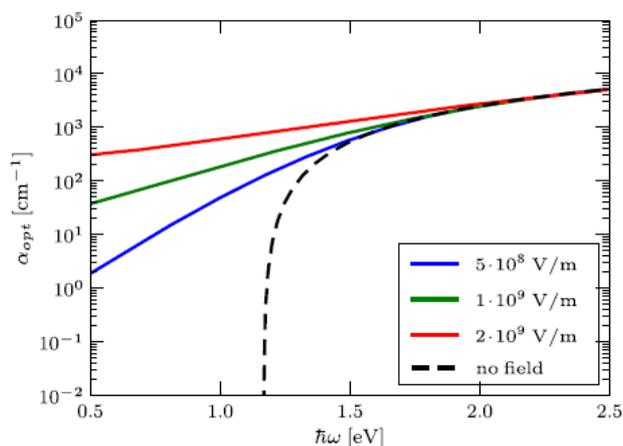


FIG I.19 : Coefficient d'absorption pour Si calculé en fonction du champ électrique statique présent⁴².

De plus l'éclairement laser peut induire une modification du champ de surface comme expliqué dans le modèle de Tsukada et al.⁴⁶ et de Silaeva et al.⁴². Cette variation est mise en avant dans les travaux expérimentaux de Chen³⁴ qui montrent une modification de la valeur et de la répartition du champ à la surface de la pointe. En effet, la FIG I.20 montre une

modification du potentiel à la surface de la pointe analysée en fonction de la puissance laser appliquée pour un potentiel constant à la base de la pointe.

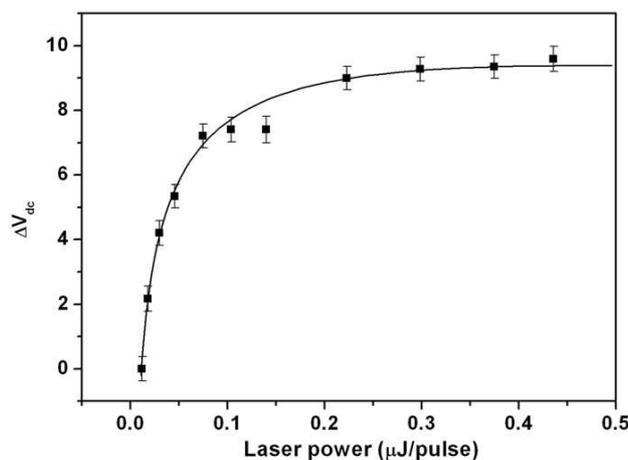


FIG I.20 : Variation du potentiel de surface mesuré à l'apex d'une pointe de MgO en La-APT et en fonction de l'éclairement laser³⁴ et à potentiel appliqué constant

I.5 Conclusion

Si l'utilisation de la sonde atomique est aujourd'hui bien plus répandue dans le domaine de l'analyse des matériaux que par le passé, c'est notamment grâce au laser et aux nombreux débouchés que son utilisation offre. Néanmoins, de nombreuses zones d'ombres planent encore sur la compréhension des phénomènes intervenant lors de l'évaporation par effet de champ. Ce problème se manifeste expérimentalement par une mauvaise reproductibilité des analyses, pour une grande gamme de matériaux analysés.

Dans le cadre des métaux, même si le principe contrôlant l'évaporation est bien connu désormais et que de nombreux paramètres ont été étudiés, il reste nécessaire d'approfondir ces connaissances afin de pouvoir optimiser toujours plus les différents paramètres de nos analyses pour des reconstructions et des compositions fiables. La question posée est : comment optimiser nos paramètres afin de conserver une précision de mesure optimale quel que soit notre matériau ?

Ce raisonnement est encore plus vrai pour les matériaux non-métalliques qui représentent le cœur de la croissante utilisation de la technique et dont les mécanismes régissant l'évaporation restent encore imprécis. Ces travaux de thèse visent à apporter une meilleure compréhension de l'interaction entre ces pointes, les impulsions laser et le champ électrique intense qui se manifeste à leur apex. Nous essayerons de répondre aux questions suivantes :

Comment est absorbée l'énergie du faisceau laser par ces pointes ? Quel est vraiment le phénomène provoquant une variation de potentiel en surface sous éclairage laser ? Ou, plus généralement, quel phénomène provoque les déficits et la dispersion énergétique des ions qui dégradent la résolution en masse ?

¹ Thomas F. Kelly et David J. Larson, « Atom Probe Tomography 2012 », *Annual Review of Materials Research* 42, n° 1 (2012)

² Peter V. Liddicoat et al., « Nanostructural Hierarchy Increases the Strength of Aluminium Alloys », *Nature Communications* 1 (7 septembre 2010)

³ Kanishka Biswas et al., « High-Performance Bulk Thermoelectrics with All-Scale Hierarchical Architectures », *Nature* 489, n° 7416 (20 septembre 2012)

⁴ Y. M. Chen et al., « Laser-assisted atom probe analysis of zirconia/spinel nanocomposite ceramics », *Scripta Materialia* 61, n° 7 (octobre 2009)

⁵ Lyle M. Gordon et Derk Joester, « Nanoscale Chemical Tomography of Buried Organic-Inorganic Interfaces in the Chiton Tooth », *Nature* 469, n° 7329 (13 janvier 2011)

⁶ Lorenzo Rigutti et al., « Coupling atom probe tomography and photoluminescence spectroscopy: Exploratory results and perspectives », *Ultramicroscopy*, IFES 2012, 132 (septembre 2013)

⁷ Karaked Tedsree et al., « Hydrogen Production from Formic Acid Decomposition at Room Temperature Using a Ag-Pd Core-Shell Nanocatalyst », *Nature Nanotechnology* 6, n° 5 (mai 2011)

⁸ G. L. Kellogg et T. T. Tsong, « Pulsed laser atom probe field ion microscopy », *Journal of Applied Physics* 51, n° 2 (1 février 1980)

⁹ B. Gault et al., « Design of a femtosecond laser assisted tomographic atom probe », *Review of Scientific Instruments* 77, n° 4 (1 avril 2006)

¹⁰ Erwin W. Müller et Tien Tzou Tsong, *Field Ion Microscopy: Principles and Applications* (American Elsevier Pub. Co., 1969).

¹¹ Michael K. Miller, *Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level* (Springer US, 2000).

¹² Tien T. Tsong, *Atom-Probe Field Ion Microscopy: Field Ion Emission, and Surfaces and Interfaces at Atomic Resolution* (Cambridge University Press, 2005).

¹³ Baptiste Gault et al., *Atom Probe Microscopy* (Springer, 2012).

¹⁴ G. Da Costa et al., « Design of a delay-line position-sensitive detector with improved performance », *Review of Scientific Instruments* 76, n° 1 (1 janvier 2005)

¹⁵ F. Vurpillot et al., « Pragmatic reconstruction methods in atom probe tomography », *Ultramicroscopy* 111, n° 8 (juillet 2011)

¹⁶ A. Grenier et al., « 3D analysis of advanced nano-devices using electron and atom probe tomography », *Ultramicroscopy* 136 (janvier 2014)

¹⁷ Müller, Panitz, et McLane, « The Atom Probe Field Ion Microscope ».

¹⁸ T. T. Tsong, Y. Liou, et S. B. McLane, « Methods for a precision measurement of ionic masses and appearance energies using the pulsed laser time of flight atom probe », *Review of Scientific Instruments* 55, n° 8 (1 août 1984)

-
- ¹⁹ Robert Gomer, « Field emission, field ionization, and field desorption », *Surface Science* 299 300 (1 janvier 1994)
- ²⁰ M. Wada, « On the thermally activated field evaporation of surface atoms », *Le Journal de Physique Colloques* 45, n° C9 (décembre 1984)
- ²¹ F. Vurpillot et al., « Thermal Response of a Field Emitter Subjected to Ultra-Fast Laser Illumination », *Journal of Physics D: Applied Physics* 42, n° 12 (21 juin 2009)
- ²² Jonathan Houard, « Effet de champ sous éclairage ultra-bref “Application à la sonde atomique” » (Université de Rouen, 2010)
- ²³ Joseph H. Bunton et al., « Advances in Pulsed-Laser Atom Probe: Instrument and Specimen Design for Optimum Performance », *Microscopy and Microanalysis* 13, n° 06 (2007)
- ²⁴ A. Cerezo, G. D. W. Smith, et P. H. Clifton, « Measurement of temperature rises in the femtosecond laser pulsed three-dimensional atom probe », *Applied Physics Letters* 88, n° 15 (10 avril 2006)
- ²⁵ J. Houard et al., « Conditions to cancel the laser polarization dependence of a subwavelength tip », *Applied Physics Letters* 94, n° 12 (23 mars 2009)
- ²⁶ L Novotny, RX Bian, et Sunney, « Theory of Nanometric optical tweezers », *Phys Rev Lett* 79, n° 4 (1997): 645-648.
- ²⁷ Houard, « Effet de champ sous éclairage ultra-bref “Application à la sonde atomique”. »
- ²⁸ E. S. Robins, M. J. G. Lee, et P. Langlois, « Effect of optical diffraction on laser heating of a field emitter », *Canadian Journal of Physics* 64, n° 1 (1 janvier 1986)
- ²⁹ Max Born et Emil Wolf, *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light* (CUP Archive, 1999).
- ³⁰ Craig F. Bohren, « How can a particle absorb more than the light incident on it? », *American Journal of Physics* 51, n° 4 (1 avril 1983)
- ³¹ Vurpillot, Bostel, et Blavette, « The Shape of Field Emitters and the Ion Trajectories in Three-Dimensional Atom Probes », *Journal of Microscopy* 196, n° 3 (1 décembre 1999)
- ³² K. W. Hadley, P. J. Donders, et M. J. G. Lee, « Influence of shank profile on laser heating of a field emitter », *Journal of Applied Physics* 57, n° 7 (1 avril 1985)
- ³³ Matthieu Gilbert, *Physique de l'évaporation par effet de champ du silicium sous éclairage Laser ultra court: application à la sonde atomique* (Rouen, 2008)
- ³⁴ Y. M. Chen, T Ohkubo, et K Hono, « Laser assisted field evaporation of oxides in atom probe analysis », *Ultramicroscopy*, Special Issue: 52nd International Field Emission Symposium, 111, n° 6 (mai 2011)
- ³⁵ M. Gilbert et al., « Some aspects of the silicon behaviour under femtosecond pulsed laser field evaporation », *Ultramicroscopy*, Proceedings of the 50th International Field Emission Symposium & the 19th International Vacuum Nanoelectronics Conference, 107, n° 9 (septembre 2007)
- ³⁶ A. Vella et al., « Evidence of field evaporation assisted by nonlinear optical rectification induced by ultrafast laser », *Physical Review B* 73 (1 avril 2006)
- ³⁷ B. Mazumder et al., « Evaporation mechanisms of MgO in laser assisted atom probe tomography », *Ultramicroscopy*, Special Issue: 52nd International Field Emission Symposium, 111, n° 6 (mai 2011)
- ³⁸ S. Koelling et al., « In-situ observation of non-hemispherical tip shape formation during laser-assisted atom probe tomography », *Journal of Applied Physics* 109, n° 10 (2011)

-
- ³⁹ W. C. Dash et R. Newman, « Intrinsic Optical Absorption in Single-Crystal Germanium and Silicon at 77°K and 300°K », *Physical Review* 99, n° 4
- ⁴⁰ Christian Oberdorfer et Guido Schmitz, « On the Field Evaporation Behavior of Dielectric Materials in Three-Dimensional Atom Probe: A Numeric Simulation », *Microscopy and Microanalysis* 17, n° 01 (2011)
- ⁴¹ F. Vurpillot et al., « A model to predict image formation in Atom probe Tomography », *Ultramicroscopy*, IFES 2012, 132 (septembre 2013)
- ⁴² E. P. Silaeva et al., « Ultrafast Laser-Triggered Field Ion Emission from Semiconductor Tips », *New Journal of Physics* 14, n° 11 (1 novembre 2012)
- ⁴³ G. L Kellogg, « Field ion microscopy and pulsed laser atom probe mass spectroscopy of insulating glasses », *Journal of Applied Physics* 53, n° 9 (1 septembre 1982)
- ⁴⁴ D. Larson et al., « Analysis of Bulk Dielectrics with Atom Probe Tomography », *Microscopy and Microanalysis* 14, n° Supplement S2 (2008)
- ⁴⁵ T. T Tsong, « Field penetration and band bending near semiconductor surfaces in high electric fields », *Surface Science* 81, n° 1 (2 février 1979)
- ⁴⁶ M. Tsukada et al., « Mechanism of laser assisted field evaporation from insulating oxides », *Ultramicroscopy*, Special Issue: 52nd International Field Emission Symposium, 111, n° 6 (mai 2011)

Chapitre II

Considérations géométriques influençant l'évaporation par effet de champ des métaux en sonde atomique tomographique laser

Nous allons maintenant nous intéresser aux travaux effectués visant à compléter et améliorer notre connaissance du comportement des métaux en sonde atomique laser de manière à en optimiser les paramètres d'analyse.

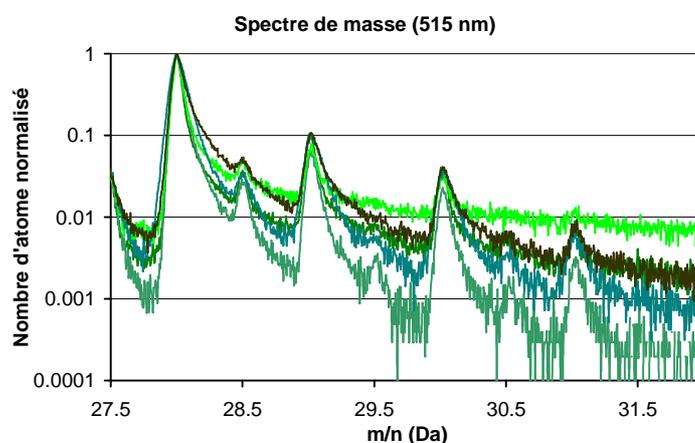


FIG II.1 : Exemple de la diversité de spectres de masse obtenus sur plusieurs points d'un même acier inoxydable dans les mêmes conditions d'éclairement laser

Dans la continuité de travaux de Hadley¹, Cerezo² et Houard^{3,4,5} ces travaux sont basés principalement sur la prise en compte des paramètres géométriques de la pointe qui influencent l'efficacité d'absorption de la pointe analysée et le processus de diffusion de la chaleur. Nous évoquerons aussi l'influence du positionnement du laser par rapport à l'axe de la pointe sur l'efficacité d'absorption et d'évaporation.

II.1 Méthodes numériques utilisées

Afin de parvenir à étudier l'influence de chacun des paramètres pris en compte dans ce chapitre, il est utile de pouvoir simuler les différentes configurations expérimentales de manière à comparer les résultats expérimentaux et les résultats des simulations.

Une fois la fiabilité des résultats numériques démontrée, la possibilité de faire cette comparaison présente deux avantages majeurs :

1. Elle permet, dans un premier temps, d'envisager un grand nombre de configurations, qu'elles soient aisées à réaliser expérimentalement, ou non, de manière à ensuite se concentrer uniquement sur les configurations prometteuses.
2. Elle permet aussi de pouvoir étudier l'influence de chaque paramètre pris séparément. En effet, de par la complexité du système, il est difficile expérimentalement de parvenir à changer un seul paramètre pour chaque analyse : par exemple, pour la géométrie des pointes, il est quasiment impossible d'obtenir exactement deux pointes avec un même angle de cône et différents rayons.

I.1.1 Résolution des équations de Maxwell par méthode FDTD (Finite Difference Time Domain)

L'information principale à connaître, afin de mieux comprendre le comportement en évaporation d'un échantillon en sonde laser, est la répartition spatiale de l'absorption optique à l'intérieur de celui-ci. Cette répartition va en effet nous permettre ensuite d'identifier les zones où l'élévation de température de la pointe va se produire ainsi que son intensité. Nous pourrions ainsi étudier le processus de diffusion thermique. La localisation de la chaleur et de son flux dans la pointe va jouer un grand rôle dans le comportement temporel de l'évaporation et donc sur la qualité du spectre de masse comme expliqué en I.3.1.

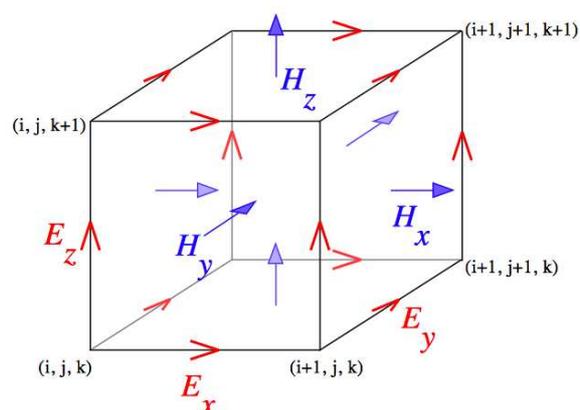


FIG II.2 : Maille élémentaire de calcul FDTD : La cellule de Yee⁶

Afin de pouvoir calculer la répartition de ces zones, nous avons eu recours à un logiciel de simulation numérique commercial (Lumérical⁷) qui résout les équations de Maxwell en 3D et

en fonction du temps via la méthode dite des différences finies sur un domaine temporel⁶ (soit FDTD pour Finite-Difference Time-Domain Method en anglais⁸). Cette méthode de calcul repose sur un découpage de l'espace en cellules régulières appelées cellules de Yee (FIG I.2). Ce découpage permet alors une discrétisation rapide de l'espace où les champs électriques et magnétiques sont calculés pour chaque position. La résolution des équations de Maxwell (II.1 et II.2) peut ainsi être effectuée numériquement de manière rapide et avec une précision au second ordre à la fois en temps et en espace.

$$\text{rot}(\vec{H}) = \epsilon_0 \bar{\epsilon}_r(\omega) \frac{\partial \vec{F}}{\partial t} \quad (\text{II.1})$$

$$\text{rot}(\vec{F}) = -\mu_0(\omega) \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (\text{II.2})$$

Cette méthode de modélisation est actuellement très utilisée pour divers domaines d'applications (plasmonique, télécoms, etc.) portant sur un large spectre de fréquences (des micro-ondes à l'ultra-violet). Elle permet en effet de calculer aussi bien des exaltations locales de champ que la transmission d'un signal dans un système donné ou encore l'absorption du système, ce qui nous intéresse principalement.

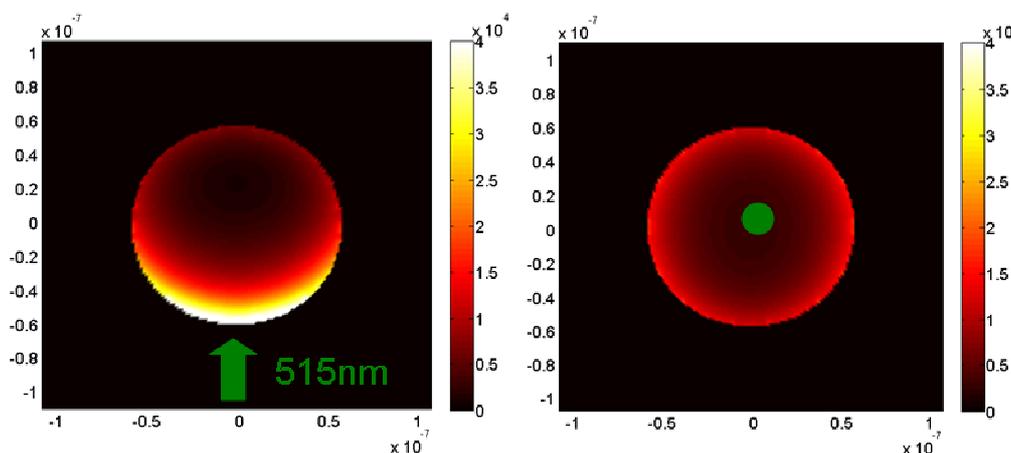


FIG II.3 : Exemple de coupes d'une carte d'absorption (exprimée en W/m^3) obtenue par FDTD. Ici une particule de Fe de rayon 50nm éclairée par un laser à 515nm. A gauche la coupe dans l'axe de propagation du laser et à droite perpendiculairement à l'axe.

Si on s'intéresse un peu plus en détail au fonctionnement de la modélisation, nous devons, dans un premier temps, définir la taille de notre espace de calcul (ainsi que la précision du

maillage spatial) puis l'objet de notre étude : en l'occurrence ici une pointe nanométrique. Cette pointe est le plus souvent représentée par un modèle simple mais néanmoins assez fidèle à la réalité : l'assemblage d'une demi-sphère de rayon R et d'un cône tronqué d'angle α . Toutes les cellules définies comme faisant partie de la pointe sont alors affectées des paramètres optiques propres au matériau, dans notre cas c'est le couple $(n(\lambda), k(\lambda))$, composé de la partie réelle et imaginaire de l'indice optique.

Lorsque le système à éclairer est défini, il convient alors de paramétrer la source de l'illumination qui va pénétrer dans la zone de simulation. Pour cette source il est possible d'ajuster différentes variables comme sa taille, sa forme (faisceau gaussien, onde plane), la durée de l'impulsion, sa largeur spectrale, sa polarisation et son amplitude. Le calcul effectué par transformée de Fourier permet d'obtenir la réponse temporelle pour le champ électrique et magnétique de chaque cellule du volume et ce pour chaque longueur d'onde présente dans la source avec un unique calcul.

Un autre point important de la modélisation est de parvenir à éviter toute réflexion du faisceau lumineux lorsqu'il arrive aux extrémités de la zone de calcul. Pour ce faire, les limites de la zone de simulation sont définies comme étant des PML⁹ (Perfectly Matched Layer) qui reproduisent l'effet d'un matériau très absorbant inhibant ainsi toute réflexion éventuelle.

Une fois la simulation terminée (lorsque toute l'énergie introduite dans le volume a été absorbée, soit par l'objet, soit par les PML) nous obtenons les cartes tridimensionnelles du champ magnétique, électrique et donc du vecteur de Poynting. Il peut être intéressant d'observer la cartographie du champ électrique au cours du temps afin de voir son comportement lorsque l'impulsion atteint la pointe et ainsi observer les divers signaux transmis et réfléchis ainsi que l'exaltation à l'apex. Mais, dans notre cas, la principale donnée recherchée est l'absorption de la pointe et, pour calculer cette valeur, plusieurs méthodes de calcul sont alors possibles.

Si on s'intéresse à l'efficacité d'absorption globale de la pointe il est possible de calculer le flux du vecteur de Poynting au travers d'une surface fermée, mais dans notre cas on veut la répartition spatiale de l'absorption par rapport à la pointe, c'est pourquoi on utilise le calcul de la divergence du vecteur de Poynting pour chaque cellule de la simulation. Avec ce calcul on obtient alors bien une carte discrétisée de l'absorption pour toute la pointe modélisée. Si on note $Abs_{i,j,k}$ cette valeur en fonction des coordonnées on obtient :

$$Abs_{i,j,k} = -\frac{1}{2} \Re \left(\vec{\nabla} \cdot \left\langle \vec{P}_{i,j,k} \right\rangle \right) \quad (\text{II.3})$$

avec $\vec{P}_{i,j,k}$ le vecteur de Poynting

A partir des cartes tridimensionnelles d'absorption, il est ainsi possible d'observer l'absorption selon diverses coupes et de tracer des profils d'absorption moyenne en fonction de la distance à l'apex.

II.1.2 Modèle de propagation thermique

Toujours dans l'optique de comparer les résultats expérimentaux et les simulations effectuées, il est nécessaire après avoir cartographié l'absorption d'une pointe de pouvoir cartographier la température à l'intérieur de celle-ci.

Dans le cas des métaux, nous avons utilisé un code numérique développé précédemment au laboratoire par J.Houard³. Utilisant comme données de départ la cartographie de l'absorption et les paramètres d'éclairement laser, ce code résout de manière numérique les équations de diffusion de la chaleur pour les deux systèmes : électrons et phonons considérés à l'équilibre interne. De plus le transfert d'énergie des électrons aux ions est pris en considération grâce à un paramètre empirique de couplage, ce modèle est connu comme le modèle à « deux températures »¹⁰. Ce modèle à deux températures nous permet de simuler la diffusion de la chaleur dans la pointe en trois dimensions tout en prenant en compte différents paramètres :

- Le phénomène de diffusion balistique des électrons dans la pointe, puisque, à cause de l'impulsion ultra-courte, ceux-ci se retrouvent hors de l'état d'équilibre. La profondeur de pénétration des électrons balistiques dépend fortement de la nature des matériaux puisqu'elle est directement liée au libre parcours moyen des électrons (exemple : 140nm pour l'argent contre seulement 11nm pour le Nickel).
- La diffusion des électrons chauds dans la pointe : lors de l'impulsion fs, il existe un grand différentiel entre $T_{\text{électronique}}$ et $T_{\text{réseau}}$, ainsi il est important de prendre en compte la diffusion de la chaleur dans le système électronique.
- Le facteur de couplage électron-réseau : en fonction du type de matériau étudié la relaxation de l'énergie des électrons sur le réseau cristallin est plus ou moins efficace et prend ainsi plus ou moins de temps.
- La diffusion classique de la chaleur via les phonons : progressivement les électrons relaxent leur énergie sur le réseau cristallin et elle est presque entièrement transférée vers celui-ci

jusqu'à la correspondance des deux températures. A partir de ce moment l'équation classique de diffusion de la chaleur le long de la pointe est utilisée.

Afin de pouvoir traiter plus rapidement la diffusion de la chaleur, un modèle 3D est utilisé durant la phase d'homogénéisation transverse de la température alors que le modèle 1D peut intervenir lorsque le phénomène de diffusion longitudinale le long de l'axe reste le seul actif.

II.2 Etude du couplage optique R/λ

Nous avons déjà rappelé que la longueur d'onde avait une grande influence sur la précision de nos résultats notamment sur les spectres à temps de vol qui sont plus ou moins bien résolus en fonction de la longueur d'onde (I.3.1.a). Nous avons aussi rappelé qu'il existe une valeur du rapport entre le rayon et cette même longueur d'onde pour laquelle l'efficacité des polarisations axiale et transverse est la même (I.3.1.b). De plus, grâce au modèle thermique de l'évaporation, nous avons vu que la taille de la zone chauffée joue un rôle important dans la dynamique d'évaporation, et plus précisément sur la résolution des pics des spectres de masse. De même un confinement du chauffage uniquement à l'apex de la pointe entraîne une plus rapide évacuation de chaleur (en créant un gradient de température plus abrupt). Ainsi, plus l'absorption du manche de la pointe est importante en relatif par rapport à celle de l'apex et plus la dynamique temporelle de refroidissement va être lente.

Comme expérimentalement les résultats obtenus sur un même matériau avec les mêmes conditions d'illumination peuvent être très divers, nous avons décidé de recourir aux simulations numériques de manière à comprendre si les différentes formes des pointes, et en premier lieu leur rayon au bout, peuvent influencer l'absorption de l'énergie laser et le chauffage qui en dérive.

Cette étude a été menée dans le cas de la polarisation axiale, qui donne lieu à un bien meilleur contraste d'absorption entre l'apex de la pointe, comme reporté sur l'Al et le Fe par Houard et al¹¹.

Nous nous sommes intéressés principalement au cas des aciers puisque leur mauvaise diffusivité thermique entraîne une amplification les phénomènes temporels liés à la

dynamique de refroidissement. Nous pouvons ainsi mesurer les différences induites par les diverses géométries des pointes, sur la dynamique de refroidissement.

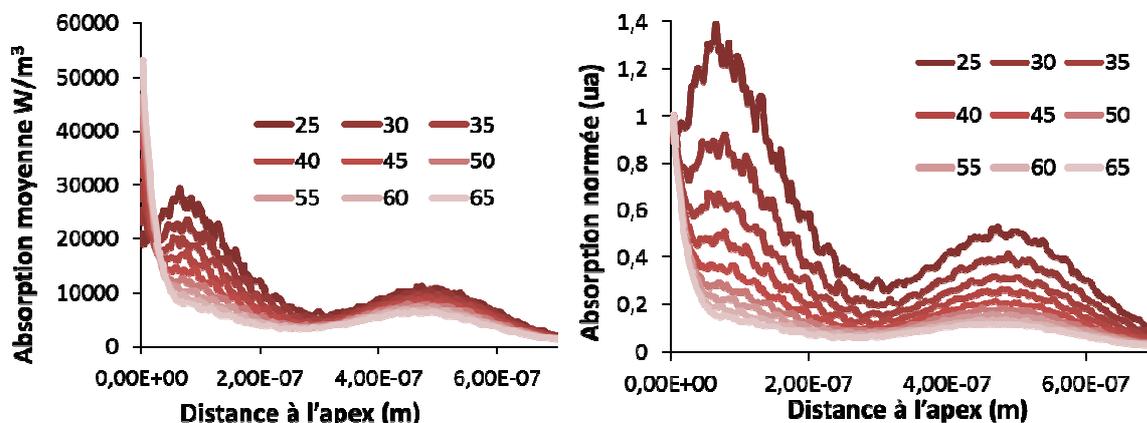


FIG II.4 : Densité d'absorption moyennée dans le plan perpendiculaire à l'axe de la pointe de fer en fonction de la distance à l'apex et de son rayon pour une longueur d'onde fixée à 515nm et un angle de cône de 5°. Valeurs absolues à gauche et relatives à droite.

Pour commencer, nous avons donc simulé l'absorption d'une pointe de Fer éclairée avec un laser de longueur d'onde $\lambda=515\text{nm}$ et ayant un angle de cône constant de 5°. Le seul paramètre qui varie est le rayon de la pointe dans une gamme de dimensions analysables en sonde atomique (FIG II.4). Comme nous nous intéressons à la répartition de l'absorption suivant l'axe de la pointe pour observer le confinement à son sommet, nous avons tracé la densité d'absorption moyenne de la pointe en fonction de la distance à l'apex (FIG II.4). Pour réaliser ce tracé nous avons sommé la valeur de $Abs_{i,j,k}$ (II.3) pour toutes les cellules comprises entre x et $x+dx$ avec dx (avec x l'axe de la pointe) la résolution spatiale de notre simulation, soit 5nm, cette somme est ensuite divisée par le volume de la section sommée. Nous constatons ainsi une augmentation importante du confinement à l'apex avec l'augmentation du rayon de la pointe : on passe d'un rapport de 0.7 entre le maximum à l'apex et le maximum suivant pour 25nm à un facteur d'environ 5 dans le cas 65nm. De plus, si on s'intéresse à la largeur de la zone contenant une absorption égale à la moitié du maximum obtenu, cette zone est de 30nm pour la pointe de rayon 65nm et de presque 200nm dans le cas $R=25\text{nm}$, comme reporté sur la FIG II.4 (droite).

Cela s'explique par la conjugaison de deux phénomènes : d'un côté l'absorption de l'apex augmente avec le rayon, et de l'autre côté, l'absorption moyenne du manche diminue car le volume augmente plus vite que l'énergie absorbée donc la densité volumique diminue.

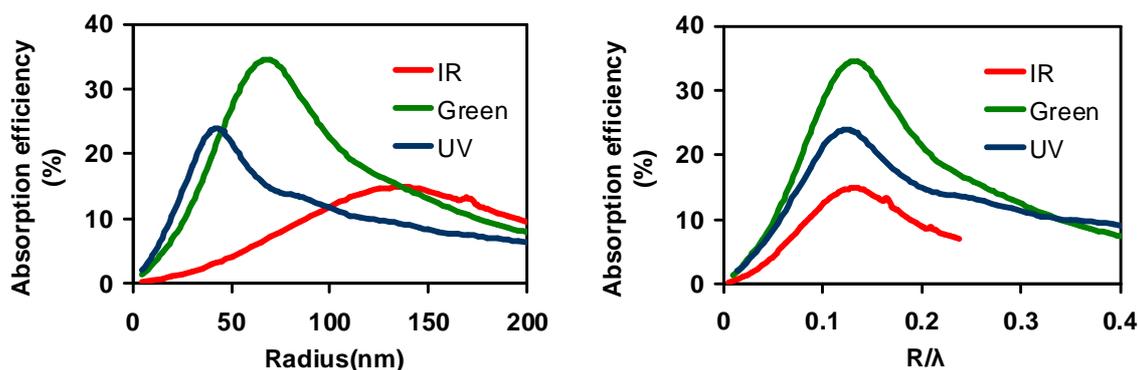


FIG II.5 : Efficacité de l'absorption simulée par FDTD pour une nanoparticule sphérique de Fe, pour différents rayons et pour 3 longueurs d'onde (343, 515 et 1030nm).

Pour comprendre l'origine physique de l'augmentation de l'absorption de l'apex avec le rayon, nous avons simulé l'absorption d'une nanoparticule sphérique de Fe, pour une large gamme de rayons et pour différentes longueurs d'onde (343, 515 et 1030nm). Comme reporté FIG II.5, la particule possède un maximum d'absorption pour la valeur $R/\lambda=0.15$, déjà mis en avant précédemment lors des calculs concernant la polarisation dans la partie I.3.2.b. Le maximum est donc présent pour chaque longueur d'onde au même ratio et la valeur de son amplitude est modulée par les coefficients optiques du matériau pour chacune des longueurs d'onde (par exemple dans le cas du Fer l'absorption de la particule est plus forte en vert 515nm qu'en UV 343nm).

Le confinement du chauffage à l'apex de la pointe entraîne, comme nous l'avons vu, une durée de l'évaporation plus courte et cela se traduit par une amélioration de la résolution des spectres de temps de vol et de masse. Pour confirmer le comportement prédit par les simulations il convient alors d'observer l'évolution de la résolution en masse pendant l'analyse d'un même matériau (un acier inoxydable dans notre cas) en gardant toujours les mêmes conditions d'éclairement. Pendant l'analyse la pointe s'évapore, ainsi son rayon augmente et plusieurs valeurs de rayon peuvent être ainsi étudiées.

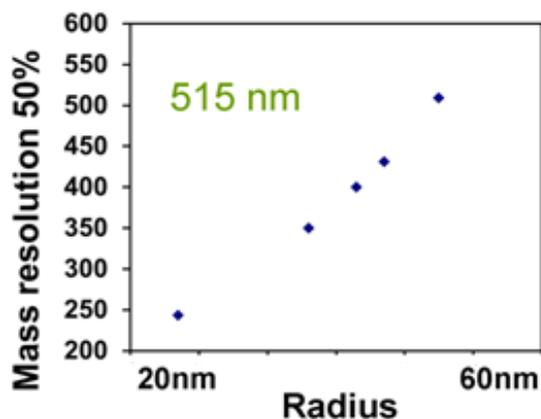


FIG II.6 : Evolution de la résolution en masse à 50% du pic majoritaire de F^{2+} à 28 Da en fonction du rayon des différentes pointes analysées en vert pour des conditions d'illumination similaires.

Tout au long de l'analyse on garde un champ de surface constant en augmentant le potentiel appliqué à la pointe, en gardant constant le rapport d'ions de Fe chargés une fois et ceux chargés deux fois¹². L'évolution du potentiel appliqué est alors directement proportionnelle à l'évolution du rayon de la pointe. Ainsi, si on représente l'évolution de la résolution en masse à 50% en fonction du rayon, on constate que cette résolution ne fait qu'augmenter (FIG II.6). Notons que pour ces analyses un laser vert ($\lambda=515\text{nm}$) a été utilisé.

Ce résultat expérimental est en bon accord avec la courbe d'efficacité d'absorption de la nanoparticule de Fe éclairée avec un laser vert et reportée en FIG II.5. Sur des mesures similaires on pourrait s'attendre à voir une décroissance de la résolution en utilisant un laser UV. En réalité, la décroissance observée pour des pointes larges ($>50\text{nm}$) en UV est faible parce que la diminution de l'absorption du bout sphérique est compensée par l'amointrissement de la densité d'absorption du cône. Ainsi le bon contraste apex/manche reste constant et provoque une stabilisation de la résolution.

Ces résultats permettent de conclure que les meilleures performances de l'analyse en La-APT sont obtenues quand le rapport R/λ est le plus proche de la valeur de 0.15. De plus ils expliquent parfaitement pourquoi, dans le cas des pointes les plus fines (en début d'analyse) on obtient des résolutions en masse à 50% meilleures lorsqu'on utilise un laser UV, pour ensuite obtenir des performances similaires avec un laser Vert ou UV lorsque la pointe se développe. Enfin ces résultats clarifient pourquoi les performances en termes de résolution en masse lorsqu'on éclaire avec un laser IR sont toujours aussi mauvaises comme montré en FIG II.7.

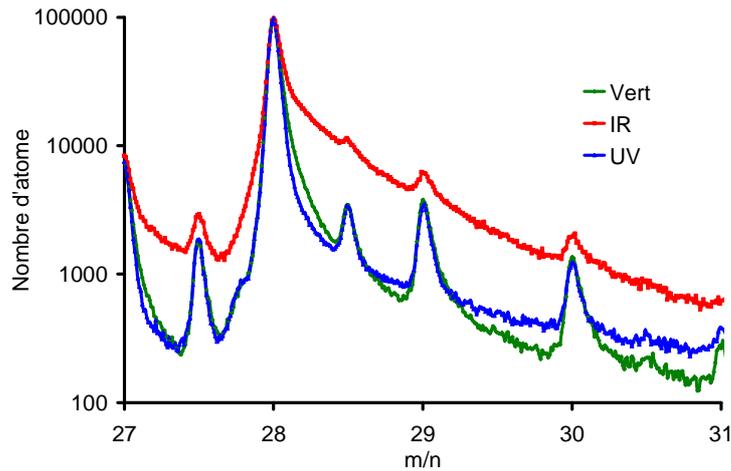


FIG II.7 : Spectres de masse obtenus sur une pointe d'acier inox avec trois longueurs d'onde différentes (343nm, 515nm et 1030 nm) avec une contribution laser équivalente.

Néanmoins, si cet effet d'antenne entre le rayonnement laser et l'apex de la pointe semble fondamental pour comprendre les variations de largeur de pics sur les spectres de masse, il n'en reste pas moins que pour la grande majorité des cas le facteur limitant des analyses ne se situe pas à ce niveau. En effet le paramètre limitant, notamment dans le cas des matériaux faiblement conducteurs thermiques, réside dans la détectabilité, c'est-à-dire le rapport signal sur bruit (S/N) qui se trouve être impacté par la dynamique de refroidissement, or ce phénomène n'est que peu influencé par le rayon mais plutôt par l'angle de cône de la pointe.

II.3 Influence du couplage entre diffusivité thermique et angle de cône

Si nous sommes parvenus à mettre en évidence l'importance du couplage apex-longueur d'onde sur les variations de résolution en masse mesurées à 50%, il n'en reste néanmoins pas suffisant à expliquer les différences de détectabilité que l'on peut également observer. Afin d'obtenir des mesures de composition plus fidèles, une bonne résolution en masse à 1%, de l'ordre de 50 voire 100, est souhaitable, afin de pouvoir mieux séparer la base des pics proches sur le spectre. L'amélioration du rapport signal sur bruit (S/N) permet aussi la détection des espèces minoritaires, comme la montre la FIG II.8.

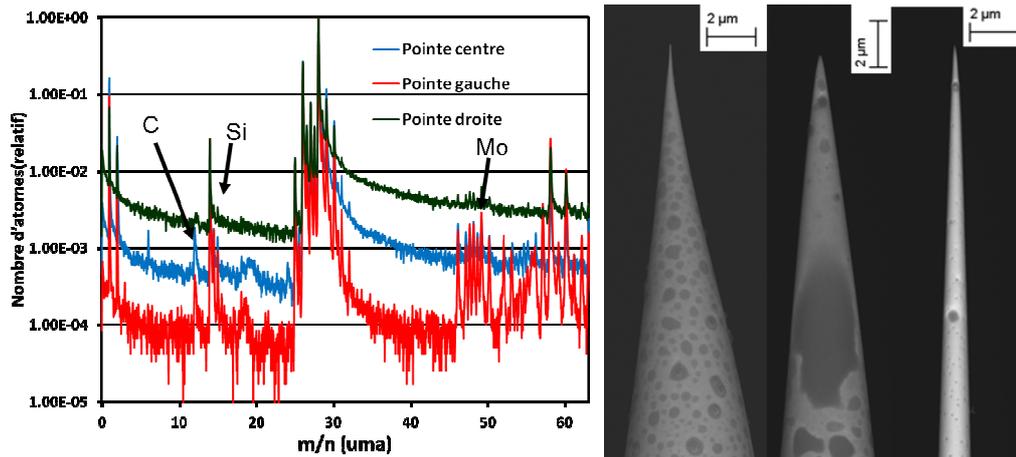


FIG II.8 : Spectres de masse obtenus sur trois pointes d'un même acier d'angle de cône 27°, 18° et 7° dans des conditions de champ de surface et de contribution laser similaires (gauche). Images SEM de ces pointes (droite).

Nous constatons ainsi, sur cette figure, une forte différence du rapport S/N en fonction de la forme de la pointe et notamment de l'angle de cône moyen de la pointe (calculé sur une longueur d'une dizaine de microns, non pas sur quelques dizaines de nanomètres) de la pointe. Afin de mieux comprendre cette dépendance du rapport S/N à la forme de la pointe, nous allons étudier le phénomène de diffusion thermique et la dynamique de refroidissement de l'apex de la pointe. Pour ce faire nous allons utiliser à la fois les cartes d'absorption obtenues précédemment par la simulation FDTD et le modèle à deux températures présenté auparavant.

Expérimentalement nous constatons une forte disparité de la dynamique de refroidissement entre les pointes, c'est pourquoi nous avons modélisé l'absorption de quatre pointes de même rayon mais avec des angles de cône différents : 0°, 5°, 10° et 15°. Une fois l'absorption calculée par FDTD pour ces pointes, nous avons introduit la répartition de celle-ci dans notre modèle « à deux températures » afin de visualiser l'évolution de la température à l'apex de la pointe. Nous avons fait en sorte d'ajuster la puissance laser afin de pouvoir comparer en obtenant une impulsion thermique d'amplitude équivalente pour toutes les pointes. En effet les analyses de pointes reportées en FIG II.8 ont été réalisées à même flux et même contribution laser.

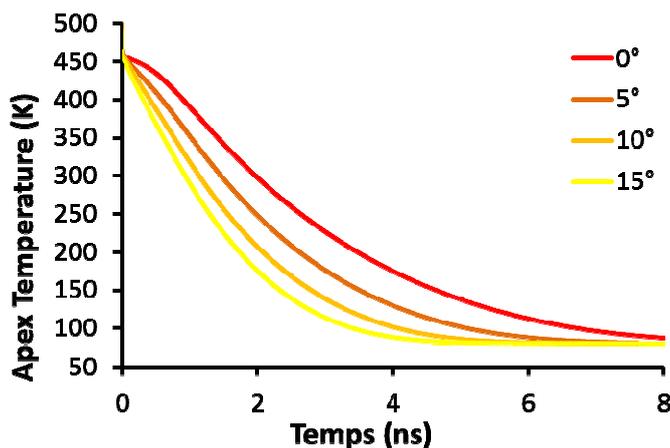


FIG II.9 : Calcul de l'évolution de la température à l'apex des quatre pointes de Fer de rayon $R=50\text{nm}$ et d'angle de cône différents.

Sur la FIG II.9, nous pouvons constater que malgré une augmentation de température initiale identique à l'apex suite à l'interaction avec l'impulsion laser (légèrement supérieure à 500K), nous obtenons par la suite une différence de température 100K après 2ns entre les pointes ayant un angle de cône de 5° et celle de 15°. Un tel comportement se traduit sur un spectre de masse par une première partie rapide du pic de largeur similaire et donc une résolution en masse à 50% équivalente. Par contre, si on regarde sur une durée plus longue (~ ns après le pic) on obtient une augmentation très notable de la durée de décroissance des pics sur les spectres avec la diminution de l'angle de cône. Ceci est dû au fait que la probabilité d'évaporation reste non négligeable plus longtemps dans le cas des pointes à faible angle de cône. La conséquence directe de cette différence se traduit par une dégradation de la résolution en masse à 1 voire 10% ainsi que celle du rapport S/N.

On peut ainsi se retrouver dans des cas très divers où d'un côté plus de 90% des événements d'évaporation sont localisés temporellement dans un pic rapide au cas inverse où la majorité des événements d'évaporation se produisent pendant la « traine thermique » du spectre de temps de vol. La FIG II.10 illustre ce phénomène : en traçant le spectre de masse en cumulant les événements, on peut séparer visuellement la contribution des pics (augmentation brutale) de la contribution de la traine (augmentation douce et régulière) : dans le cas des pointes fines la contribution des effets de traine représentent ainsi la majorité des événements.

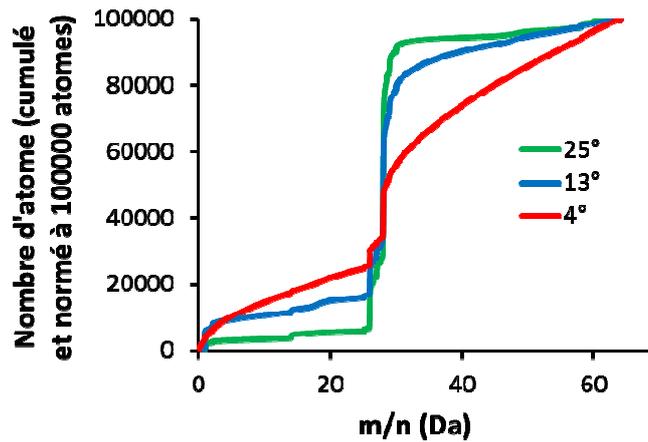


FIG II.10 : Spectres de masse cumulés obtenus lors de l'analyse de trois pointes d'acier en UV 80K dans des conditions d'éclairage similaires

Il est important de noter que, d'un point de vue thermique, outre l'angle de cône, trois autres paramètres peuvent influencer le refroidissement de la pointe :

1. La puissance laser qui contrôle directement la température maximale atteinte après l'interaction avec l'impulsion laser.
2. La température de base de la pointe qui contrôle la température minimale entre les impulsions laser. Or, le flux de chaleur est directement proportionnel au gradient de température, ainsi plus la différence entre les deux valeurs sera grande et plus la décroissance de température à l'apex sera rapide. La conséquence directe est une réduction de la contribution de la traîne thermique via une décroissance temporelle plus rapide comme l'atteste la FIG II.11.

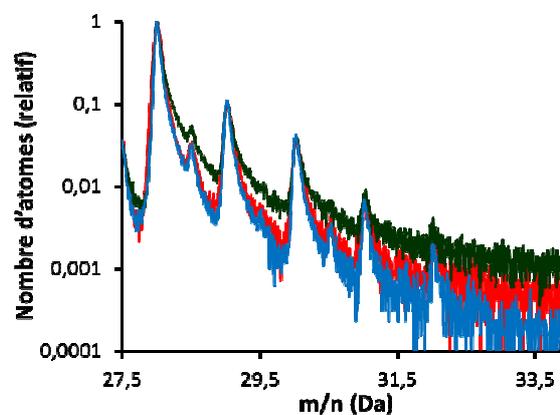


FIG II.11 : Spectres de masse obtenus sur une même pointe d'acier en variant la puissance laser et la température à 515nm : Rouge 50nJ et 80K, Vert 25nJ et 80K et Bleu 40nJ et 20K.

3. Le taux de répétition doit aussi être pris en compte, comme montré par Cerezo et al². En effet, si le taux de refroidissement n'est pas suffisant pour que la température de la pointe revienne à sa valeur de base avant l'impulsion suivante, on assistera à un phénomène d'empilement des impulsions qui va accroître la température d'équilibre de la pointe jusqu'à ce que le différentiel entre l'apex et la base soit suffisamment important pour atteindre une situation d'équilibre thermique. Dans le cas des matériaux faiblement conducteurs thermiques, comme les aciers, on est donc potentiellement limité en terme de détectabilité par la fréquence de répétition du laser : plus elle est élevée et plus la détectabilité sera mauvaise.

II.4 Influence de la direction de propagation du faisceau

II.4.1 Effet d'asymétrie droite-gauche

Dans la configuration d'éclairage standard en sonde atomique, le faisceau se propage perpendiculairement à l'axe de la pointe. Ceci induit une dissymétrie dans les cartes d'absorption (voir FIG II.12) puisqu'un seul côté de la pointe est ainsi illuminé. Si une partie de l'absorption s'effectue à l'apex de la pointe, nous venons de voir qu'en fonction du rapport R/λ une partie importante de l'absorption provient du manche de la pointe. Cette contribution ne se produit ainsi que du côté éclairé comme visible sur la FIG II.12 ce qui va induire un différentiel de température important entre les deux côtés de la pointe.

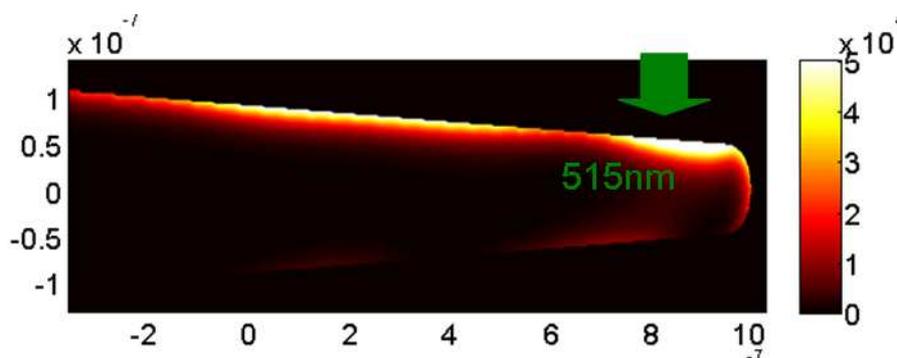


FIG II.12 : Carte d'absorption d'une pointe de Fe de rayon 50nm et d'angle de cône 2.5° éclairée par un laser à 515nm. Coupe obtenue dans l'axe de l'éclairage laser.

Cette différence de température peut être calculée à partir de la carte d'absorption de la FIG II.12 à l'aide du modèle thermique déjà présenté. Il est en effet possible de visualiser

l'évolution de la température en plusieurs endroit de la pointe, dans le cadre de la FIG II.13 on calcule la température en trois points : au centre de l'apex et de chaque côté avec un espacement de 25nm. On remarque que la différence induite entre la face illuminée de la pointe et la face « sombre » est supérieure à 100K lors de la phase de chauffage de la pointe.

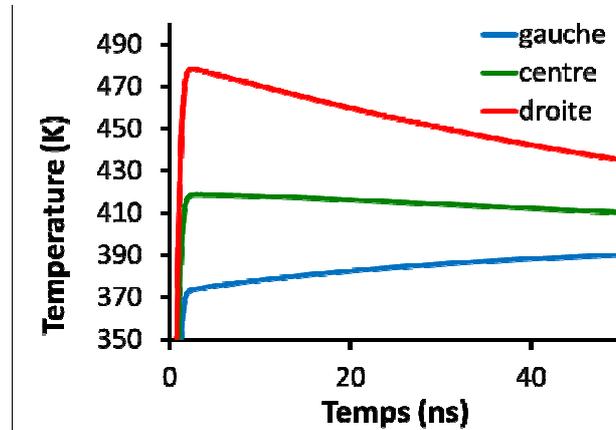


FIG II.13: Evolution simulée de la température en trois points de l'apex de la pointe de rayon 50nm et d'angle de cône de 5°. Les mesures sont faites au centre de la pointe et avec un écartement de R/2 du côté éclairé (droite) et du côté « sombre » (gauche).

Puisque la température pic et son évolution temporelle dans le temps est différente à droite et à gauche de l'axe de la pointe, on va avoir une efficacité d'évaporation différente en fonction de la position à la surface.

Cette différence se retrouve expérimentalement sur le spectre de temps de vol qui n'est pas le même en fonction de la zone évaporée. Ainsi la résolution des pics est dégradée pour les ions issus de la zone « sombre » puisque le contraste de température obtenu ($T_{\max} - T_{\text{base}}$) est moins bon que dans la partie éclairée. Cet effet est mis en évidence par le tracé des spectres de temps de vol de la FIG II.14. Lors de ces mesures le spectre de masse est tracé de façon progressive en scannant la surface de la pointe zone par zone en allant du côté éclairé au côté sombre. On constate que le phénomène d'évaporation rapide est très atténué du côté non-éclairé par rapport à la face éclairée. Ces observations mettent en avant la diffusion de la température dans la direction transversale à l'axe de la pointe comme mis en évidence par Houard³. Ce phénomène de diffusion est bien plus rapide que la diffusion axiale. En effet quelle que soit la zone observée, la diffusion transversale a lieu en quelques centaines de ps contre plusieurs nanosecondes en axial, dans le cas d'un acier.

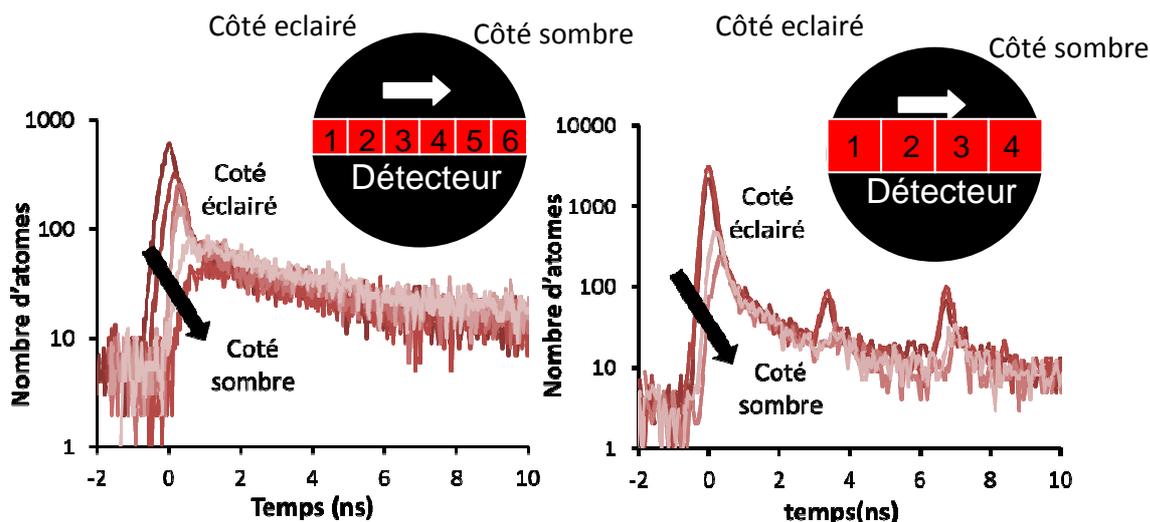


FIG II.14 : Spectre de temps de vol centré sur le pic Fe_{56}^{2+} à 28 uma obtenu lors de l'analyse d'un acier à $\lambda=515\text{nm}$. Les zones représentées couvrent différentes régions de la pointe comme montrées sur le schéma du détecteur.

Ce phénomène d'asymétrie d'éclairage peut donner lieu à des asymétries spatiales. En effet du côté éclairé la température maximale est plus élevée et donc l'évaporation est facilitée. Ainsi la pointe se développe de manière asymétrique jusqu'à atteindre un état d'équilibre. En effet en évaporant plus rapidement d'un côté on réduit le rayon de courbure et ainsi la zone sombre finit par avoir le même taux d'évaporation en se retrouvant avec un rayon de courbure plus petit (FIG II.15) donc un champ plus grand : la différence de température est alors compensée par une différence de champ de surface.

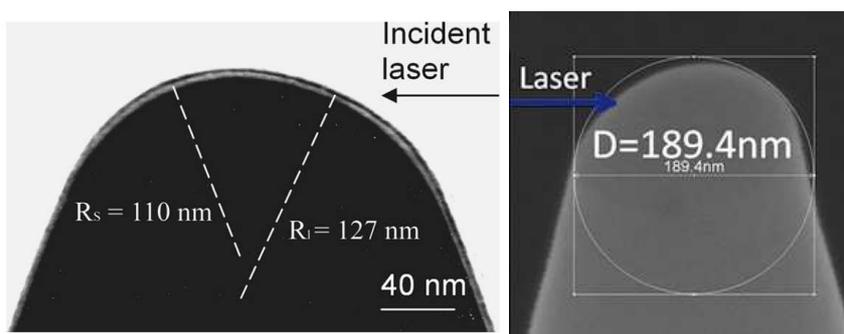


FIG II.15 : Pointes de observées en MET après analyse en sonde atomique laser. A gauche une pointe d'acier analysé à 515nm par Houard³ et à droite une pointe de Si analysée en UV par Koelling¹³.

Une telle différence de courbure se traduit entre autre par une modification de la densité des impacts sur le détecteur et donc l'introduction d'un biais dans le cadre des reconstructions en La-APT puisque les procédures utilisées sont basées sur l'hypothèse que l'apex de la pointe est symétrique et donc que l'évaporation est homogène. Sur la figure FIG II.15, S.Koelling et al.¹³ met d'ailleurs en évidence la présence de cette problématique de diffusion thermique latérale sur le Si de la même façon que sur les métaux.

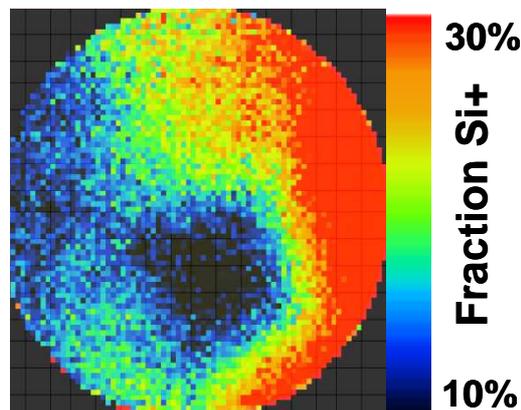


FIG II.16 : Fraction des impacts de Si^+ par rapport au Si^{2+} durant une analyse de sonde atomique en UV (343nm). Le laser arrive par la droite.

Cette asymétrie géométrique de la pointe induite par le laser peut s'observer directement en sonde atomique sans nécessiter une mesure en MET. En effet, si on analyse un matériau à un champ où plusieurs états de charge des ions cohabitent, comme lors de l'analyse de Si reportée en FIG II.16, on constate une surconcentration d'ions mono-chargés du côté éclairé de la pointe. Selon le modèle de Kingham¹⁴, ceci est la signature d'un champ électrique de surface plus faible que du côté sombre où on trouve une grande majorité d'ion chargés deux fois. Ces observations confirment l'asymétrie de la pointe observée par S.Koelling (FIG II.15) mais aussi par Gault et al¹⁵ après analyse. De plus, On note sur la FIG II.16 un déficit en Si^+ au centre de la pointe où se trouve l'axe cristallographique de type $\langle 111 \rangle$ qui diminue localement le rayon de courbure et donc le champ de surface.

II.4.2 Influence de l'angle d'incidence

Nous avons montré que la présence d'un effet dissymétrique entre les deux côtés de la pointe provient donc du fait que l'éclairement est réalisé perpendiculairement à l'axe de celle-ci. C'est pourquoi nous nous sommes demandé s'il pouvait être judicieux de modifier l'angle d'incidence du faisceau sur la pointe. Nous avons donc, dans un premier temps, effectué des

simulations de type FDTD afin de visualiser l'évolution de l'absorption le long de la pointe dans différents cas, allant de l'illumination perpendiculaire à l'illumination axiale de la pointe. Modifier ce paramètre est expérimentalement très contraignant car les instruments ne sont pas conçus pour offrir cette possibilité d'où l'intérêt de la simulation : il est plus intéressant de rechercher un éventuel cas favorable à nos analyses avant de chercher à modifier la configuration expérimentale.

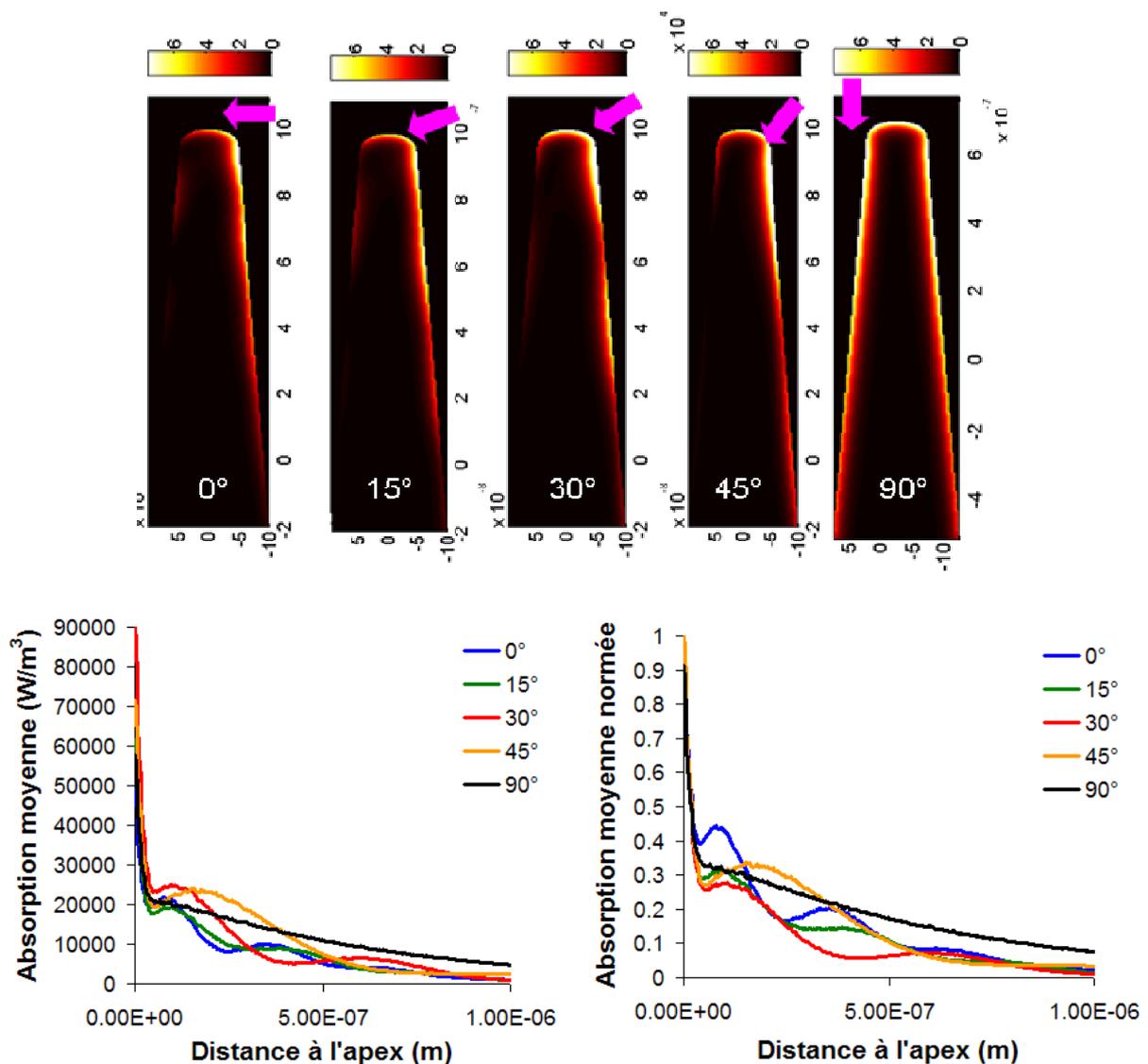


FIG II.15 : Profils et coupes de la carte d'absorption 3D d'une pointe de Fer de 60nm de rayon et 5° d'angle de cône illuminée par un faisceau laser vert (515nm) avec un angle d'incidence variable. Valeurs absolues à gauche et relatives à droites

Le résultat obtenu en simulation est assez clair comme le montre la FIG II.15 : plus l'angle d'incidence augmente et plus l'absorption localisée sur le manche de la pointe change de topographie. Les tâches d'absorption du manche sont en effet de plus en plus larges avec

l'augmentation de l'angle jusqu'à obtenir une absorption continue dans le cas extrême de l'illumination dans l'axe de la pointe. Si, dans ce cas, l'effet de contraste entre les deux faces de la pointe serait annulé grâce à un chauffage homogène, dans le même temps, l'énergie absorbée par le manche s'étalerait sur une zone bien plus grande ce qui nuirait considérablement au refroidissement rapide de la pointe. Ainsi, si un changement d'angle important entraînerait une légère amélioration d'un point de vue spatial pour les reconstructions, il entraînerait, dans le même temps, une dégradation de la dynamique de refroidissement et donc une traîne thermique plus importante. C'est pourquoi nous en avons conclu, au vu de ces premiers résultats défavorables et des difficultés techniques qu'engendreraient de telles modifications expérimentales, qu'il n'était guère intéressant pour nous de poursuivre dans cette voie pour optimiser la qualité de nos analyses même si pour de faibles angles (15-30°) on pourrait d'attendre à une légère amélioration.

II.4.3 Utilisation de deux faisceaux

Dans la mesure où le changement d'angle d'incidence ne semblait pas pouvoir donner de résultats satisfaisants pour résoudre la problématique d'évaporation préférentielle du côté éclairé de la pointe, une autre possibilité a été envisagée, avec l'éclairage simultané de la pointe des deux côtés. Pour ce faire nous avons à nouveau eu recours aux simulations FDTD et nous avons commencé par éclairer une pointe avec deux faisceaux identiques de longueur d'onde identique.

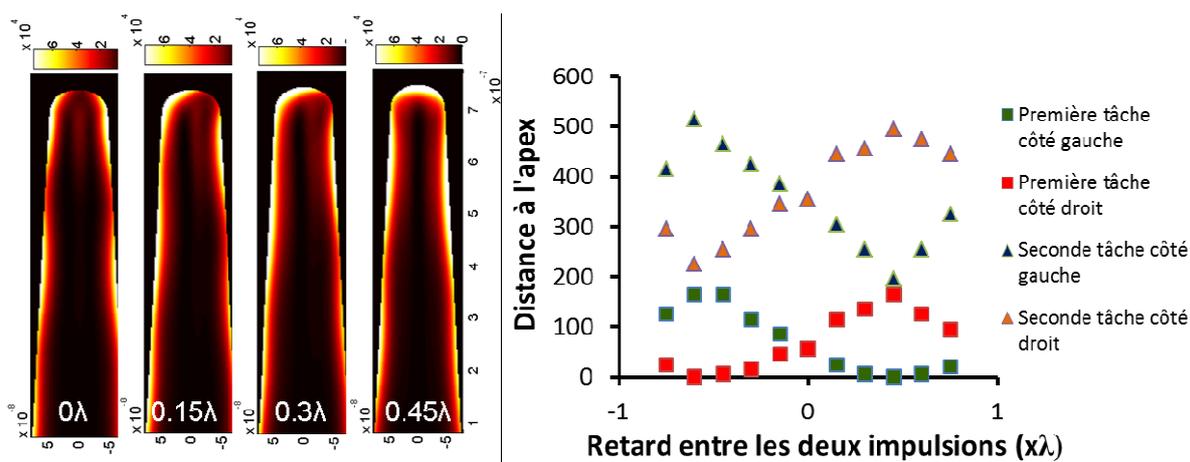


FIG II.16 : Cartes d'absorption d'une pointe de Si éclairée par deux lasers à 343nm en fonction du déphasage entre les deux impulsions. Evolution de la position par rapport à l'apex des différentes tâches d'absorption le long de la pointe en fonction de ce même déphasage.

Le résultat de ces simulations est visible sur la FIG II.16 qui met en évidence le phénomène d'interférence entre les deux impulsions laser. Ainsi, en fonction du déphasage entre les deux impulsions, on constate qu'on peut soit avoir une absorption forte et centrée sur l'apex de la pointe, ce qui correspondrait au cas idéal souhaité, soit avoir une absence d'absorption à l'apex. Chacune de ces configurations prises indépendamment est meilleure que celle avec un laser unique puisque plus symétrique et présentant un maximum assez proche de l'apex (à une distance de l'ordre du rayon de la pointe, FIG II.16). Néanmoins, le fait que le système expérimental soit sujet aux vibrations d'amplitudes supérieures à la valeur de la longueur d'onde implique une variation permanente du déphasage entre les impulsions. Une telle variation signifie que chaque couple d'impulsions envoyées arrivera selon une carte d'absorption différente, donc une efficacité d'absorption différente et ainsi l'évaporation de la pointe va s'en trouver beaucoup plus instable et encore plus fortement dépendante aux perturbations extérieures que la configuration « classique ».

Dans la mesure où le problème est directement causé par les interférences créées par la rencontre des deux faisceaux, nous avons aussi simulé la même configuration mais dans le cas où l'on utiliserait une longueur d'onde propre à chaque faisceau. Expérimentalement une telle configuration poserait plus de problème puisqu'il serait nécessaire d'ajuster la puissance de chaque faisceau en prenant en compte les propriétés d'absorption de la pointe, vu notamment dans la partie II.2.

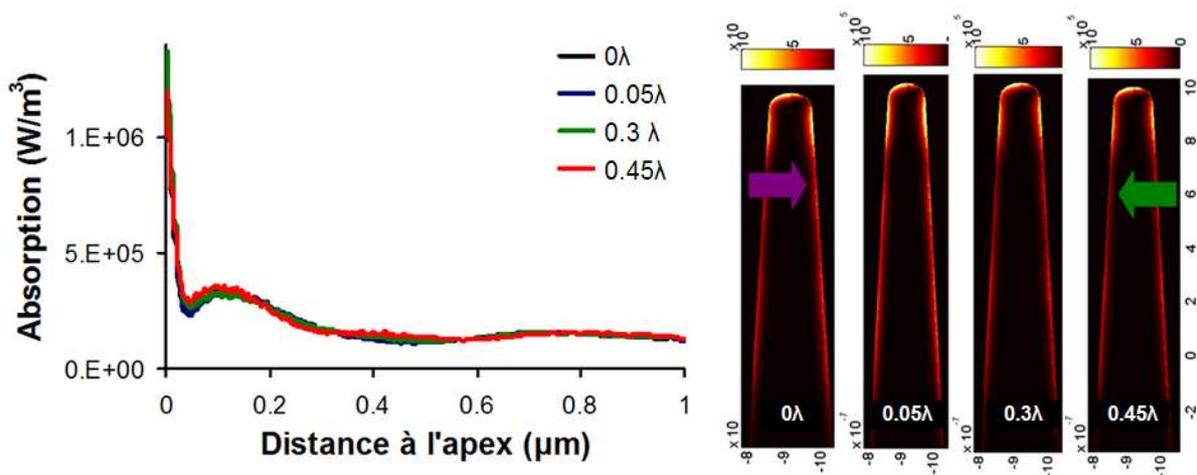


FIG II.17 : Profil de l'absorption moyenne d'une pointe de Fe de 50nm de rayon et 2.5° d'angle de cône soumise à deux faisceaux laser de longueur d'onde respective 515nm et 343nm en fonction du retard entre les deux impulsions (exprimé en multiple de $\lambda=343$ nm).

Cartographie d'absorption selon la coupe contenant les deux lasers.

La FIG II.17 met en évidence les conséquences d'une double illumination par deux faisceaux laser de longueur d'onde différente dans le cas où le matériau absorbe de manière similaire pour les deux longueurs d'onde (ici sur du Fe). Les cartographies d'absorption montrent encore une certaine asymétrie mais très faible par rapport au cas du laser simple, l'absorption est localisée fortement à l'apex de la pointe et au niveau des deux tâches de diffraction de chaque côté. Le léger décalage dans ces tâches vient de la différence de longueur d'onde, ici la différence est inférieure à 200nm et comme la première tache est à $\lambda/4$ environ du bout de la pointe cela induit une différence inférieure au rayon de la pointe entre la position de la première tâche à droite et à gauche. Cela sera en partie compensé par les effets de diffusion balistique décrits précédemment.

Ainsi l'objectif premier de parvenir à homogénéiser l'absorption de manière à éviter une dissymétrie causée par la diffusion transverse de la chaleur est atteint avec cette configuration. Le seul problème est la complexité expérimentale de la mise en œuvre de cette configuration, ce qui explique qu'elle n'ait pas été testée expérimentalement au cours de cette thèse.

II.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons pu approfondir l'influence des différents paramètres expérimentaux sur le comportement de l'évaporation en sonde atomique laser des métaux. Contrairement à la sonde électrique, où seules les considérations électriques sont à prendre en compte, dans le cas de la sonde laser il est aussi nécessaire de tenir compte des comportements optiques et thermiques des matériaux ainsi que des paramètres propres au laser lui-même.

Dans un premier temps nous avons vu que le comportement en absorption des pointes est à la fois modulé par les propriétés intrinsèques du matériau analysé mais aussi par la géométrie de l'apex de la pointe. Celui-ci joue en effet le rôle d'antenne et montre un maximum d'absorption pour le rapport $R/\lambda=0.15$.

Si le comportement optique des pointes a son importance, il ne régit que la résolution de nos spectres de masse, pas le rapport signal sur bruit qui gouverne la détectabilité des espèces minoritaires. Un mauvais rapport S/N est particulièrement présent sur les matériaux mauvais conducteurs thermiques comme les métaux base Fe ou Ni par exemple. Dans ce cas, pour améliorer la qualité des analyses, il est possible de chercher à optimiser l'évacuation de la

chaleur accumulée près de l'apex. Plusieurs facteurs peuvent être modifiés de manière à réaliser cette optimisation ; au premier rang on trouve l'angle de cône de la pointe. Si avoir un angle de cône important est une limitation du volume analysable (on atteint plus vite le rayon limite), il n'en reste pas moins que la qualité du spectre de masse s'en retrouve grandement améliorée. En combinant cet effet par un choix judicieux de puissance laser, température de base et longueur d'onde, de manière à générer des gradients de température importants, il est ainsi possible de gagner plus de deux ordres de grandeur sur les niveaux de S/N lors de l'analyse d'un même matériau (FIG II.7).

Enfin, nous avons montré que si l'utilisation d'un unique faisceau laser crée une asymétrie de la forme de la pointe, causée par l'asymétrie d'absorption, il était possible de réduire voire annuler ce phénomène. Dans un premier temps, se placer à la résonance d'absorption de l'apex permet de réduire le contribution du manche en absorption qui est la partie asymétrique, ensuite, pour aller plus loin, il serait nécessaire d'utiliser un second faisceau synchrone illuminant l'autre face de la pointe de façon simultanée et avec un longueur d'onde différente, afin d'éviter toute interférence.

Si tous les paramètres étudiés dans cette partie s'appliquent à l'analyse des métaux en sonde atomique, de manière plus ou moins prononcée en fonction de leur diffusivité thermique (fortes sur des bases Cu, Al, Ag contrairement aux bases Ni, Fe), nous allons voir, dans la partie suivante, que ces paramètres peuvent s'appliquer en partie aux matériaux non-métalliques, même si nous expliciterons en même temps l'apparition de paramètres et phénomènes physiques supplémentaires.

¹ K. W. Hadley, P. J. Donders, et M. J. G. Lee, « Influence of shank profile on laser heating of a field emitter », *Journal of Applied Physics* 57, n° 7 (1 avril 1985)

² A. Cerezo et al., « Aspects of the performance of a femtosecond laser-pulsed 3-dimensional atom probe », *Ultramicroscopy*, Proceedings of the 50th International Field Emission Symposium & the 19th International Vacuum Nanoelectronics Conference, 107, n° 9 (septembre 2007)

³ Houard, « Effet de champ sous éclairage ultra-bref "Application à la sonde atomique". »

⁴ J. Houard et al., « Conditions to cancel the laser polarization dependence of a subwavelength tip », *Applied Physics Letters* 94, n° 12 (23 mars 2009)

⁵ J. Houard et al., « Three-dimensional thermal response of a metal subwavelength tip under femtosecond laser illumination », *Physical Review B* 84, n° 3 (15 juillet 2011)

⁶ K.S. Yee, Jei Shuan Chen, et A.H. Chang, « Conformal finite-difference time-domain (FDTD) with overlapping grids », *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* 40, n° 9 (septembre 1992)

⁷ <https://www.lumerical.com>

-
- ⁸ Stephen Gedney, *Introduction to the Finite-Difference Time-Domain (FDTD) Method for Electromagnetics* (Morgan & Claypool Publishers, 2011).
- ⁹ Jean-Pierre Berenger, « A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves », *Journal of Computational Physics* 114, n° 2 (octobre 1994)
- ¹⁰ J.K. Chen, D.Y. Tzou, et J.E. Beraun, « A Semiclassical Two-Temperature Model for Ultrafast Laser Heating », *International Journal of Heat and Mass Transfer* 49 (janvier 2006)
- ¹¹ J. Houard et al., « Three-dimensional thermal response of a metal subwavelength tip under femtosecond laser illumination », *Physical Review B* 84, n° 3 (15 juillet 2011)
- ¹² Roger Haydock et David R. Kingham, « Post-Ionization of Field-Evaporated Ions », *Physical Review Letters* 44, n° 23 (9 juin 1980)
- ¹³ S. Koelling et al., « In-situ observation of non-hemispherical tip shape formation during laser-assisted atom probe tomography », *Journal of Applied Physics* 109, n° 10 (2011)
- ¹⁴ Haydock et Kingham, « Post-Ionization of Field-Evaporated Ions ».
- ¹⁵ Baptiste Gault et al., « Spatial Resolution in Atom Probe Tomography », *Microscopy and Microanalysis* 16, n° 01 (février 2010)

Chapitre III :

Absorption optique des émetteurs de Müller non-métalliques

Si nous sommes parvenus à compléter le modèle de l'interaction laser-pointe dans le cadre de l'analyse des métaux en sonde atomique tomographique laser, le cas des matériaux non-métalliques nécessite la prise en compte de nouveaux paramètres pour expliquer convenablement les diverses observations expérimentales.

En effet lors de l'introduction des impulsions laser pour les analyses de sonde atomique, il a rapidement été possible d'analyser un grand nombre de matériaux semi-conducteurs et isolants. Lors des différentes expériences, il s'est alors avéré que la technique était plus efficace que les prévisions : il était possible d'évaporer facilement des matériaux avec des impulsions laser dont les photons possédaient pourtant des énergies parfois très inférieures à celle du band-gap des matériaux, donc non-absorbant sous forme massive. Les exemples des matériaux censés avoir une très faible absorption mais néanmoins analysables sont d'ailleurs nombreux, puisqu'il est possible d'analyser du Si, MgO, GaN à $\lambda=1030\text{nm}$ ou du SiO₂, Al₂O₃ à $\lambda=515\text{nm}$ et cette liste est loin d'être exhaustive.

Néanmoins, comme mis en avant dans le Chapitre I à la FIG I.15, le comportement en évaporation observé lorsque les matériaux sont censés être peu absorbants se trouve être différent de celui observé sur les métaux. La principale différence réside dans la présence d'un second phénomène d'évaporation plus retardé et plus long qui vient dégrader le spectre de masse comme mis en avant par Gilbert et al^{1,20} et Mazumder et al².

III.1 Observations : Cas du matériau bulk absorbant

Comme nous l'avons déjà évoqué, la FIG I.15 montre les deux comportements possiblement observables lors de l'analyse de semi-conducteurs ou isolants en La-APT. Pour commencer nous allons nous intéresser au cas où l'absorption du matériau massif est importante pour la longueur d'onde utilisée : par exemple l'analyse du Si à $\lambda=343\text{nm}$ avec $\alpha\sim 10^5\text{ cm}^{-1}$ ou l'analyse de GaN pour cette même longueur d'onde avec $\alpha\sim 8.10^4\text{ cm}^{-1}$.

Comme dans le cas des métaux, nous avons commencé par calculer l'absorption de ces matériaux via la méthode de FDTD, et dans le cas du Silicium à $\lambda=343$ nm nous avons obtenu la carte d'absorption de la FIG III.1.

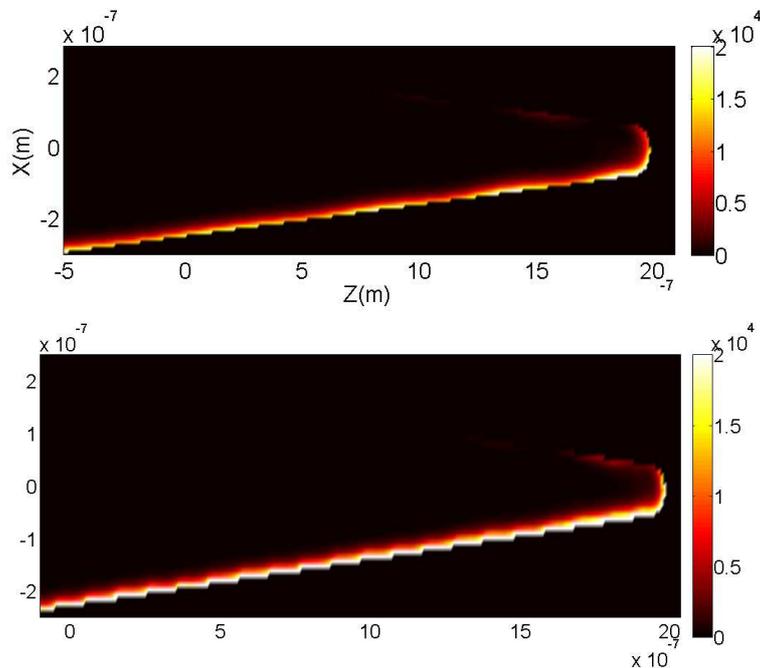


FIG III.1 : Simulations FDTD de l'absorption de pointes de rayon 50nm et d'angle de cône 5° éclairées depuis le bas par un laser UV à 343nm. La pointe du haut est constituée de Silicium et la pointe du bas de Fer.

Ces deux cartes d'absorption nous montrent un comportement similaire avec une absorption répartie majoritairement le long de la face éclairée de la pointe et présentant les mêmes modulations spatiales propres au phénomène de diffraction engendré par le cône. Les valeurs de l'absorption sont d'ailleurs sensiblement les mêmes dans les deux cas : on s'attend donc à avoir un comportement similaire en évaporation pour ces matériaux lors de leur analyse en La-APT.

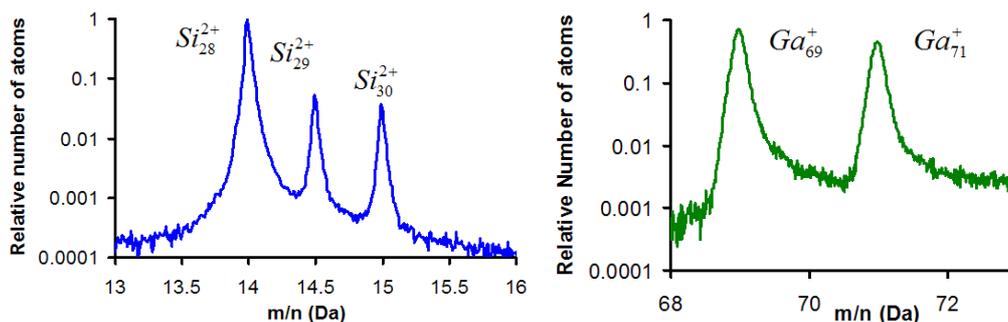


FIG III.2 : Spectres de masse obtenus en La-APT. (Gauche) Pic de Si^{2+} obtenus lors d'une analyse de Si à 80K avec 0.9mW à 343nm. (Droite) Pics de Ga^+ obtenus lors d'une analyse de GaN à 80K avec 0.1 mW à 343 nm.

La FIG III.2 nous permet de confirmer qu'au niveau du spectre de masse obtenu lors de l'analyse du Silicium ou du Nitrure de Gallium en UV, on n'observe aucune différence notable avec les cas métalliques du chapitre II. L'évaporation se fait selon un pic rapide, suivi d'une décroissance plus ou moins marquée en fonction des propriétés thermiques des pointes. D'autres effets mis en évidence sur les métaux se produisent aussi sur ces semi-conducteurs dans cette configuration, comme nous l'avons déjà montré FIG II.15 où l'on constate qu'une pointe de Si analysée avec une forte puissance laser à 343nm se retrouve avec un rayon de courbure asymétrique à cause du chauffage inhomogène à sa surface^{6,3}.

Ces observations tendent toutes à mettre en avant le fait que l'évaporation de ces matériaux absorbants en La-APT se produit de la même manière que celle des métaux : c'est-à-dire une absorption de surface suivie des différents phénomènes de diffusion thermique entre les porteurs de charge (électrons et trous) et les phonons.

Néanmoins nous allons maintenant étudier le cas décrit auparavant et qui diffère grandement du cas métallique.

III.2 Observations : Cas du matériau bulk transparent

De nombreux matériaux semi-conducteurs et isolants ne deviennent réellement absorbants qu'à partir d'une certaine longueur d'onde, qui est notamment à mettre en relation avec le rapport entre énergie des photons reçus et le band-gap du matériau illuminé. Dans le cas du Silicium par exemple, si la valeur du coefficient d'absorption du matériau massif est de l'ordre de $\alpha \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ pour $\lambda=343\text{nm}$ ou de $\alpha \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ pour $\lambda=515\text{nm}$, la valeur n'est plus que

de $\alpha \sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$ pour $\lambda=1030\text{nm}$ (mesures effectuées à 77K par Dash et Newman⁴): pour cette dernière longueur d'onde le matériau est donc transparent sous sa forme massive.

Pourtant comme le montre la FIG III.3, il est possible d'analyser en sonde atomique une pointe de Silicium dans les trois longueurs d'onde citées précédemment sans modification notable du spectre de temps de vol ou d'augmentation importante de la puissance laser par unité de surface (augmentation d'un facteur 20 là où on s'attendrait à une augmentation d'un facteur 1000 par le rapport des α).

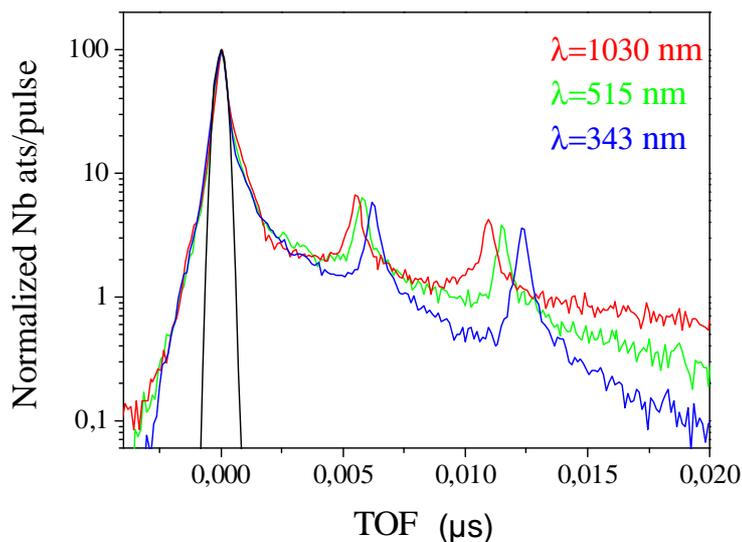


FIG III.3 : Spectres de temps de vol obtenus lors de l'analyse d'une pointe de Si en La-APT avec trois longueurs d'onde différentes (343nm, 515nm et 1030nm). La courbe noire représente le temps de réponse du détecteur soit la largeur minimale des pics possible matériellement.

Si le simple fait de pouvoir procéder à l'évaporation assistée par laser dans ce cas est déjà surprenant, on constate l'apparition d'un second phénomène d'évaporation lors de l'augmentation de la puissance laser appliquée en IR (FIG III.4) mais aussi en Vert (FIG III.5). Ce phénomène est d'ailleurs présent de manière systématique lors de l'analyse en IR, ce qui n'est pas le cas lors des analyses en Vert. Ce n'est d'ailleurs pas la seule différence observable entre les deux longueurs d'onde : en comparant la FIG III.4 et la FIG III.5 on remarque que le phénomène d'évaporation retardée est plus long et retardé dans le cas de l'IR. On remarque aussi sur ces spectres de temps de vol que la hauteur du pic d'évaporation retardé semble varier par rapport à celle du pic principal d'évaporation « rapide » (pic d'évaporation classique équivalent à celui obtenu en UV).

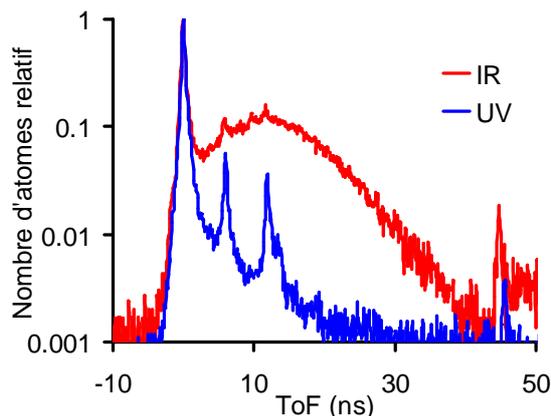


FIG III.4 : Spectres de temps de vol obtenus lors de l'analyse d'une même pointe de Silicium en La-APT à 1030 nm et 343nm et centrés sur le pic de Si_{28}^{2+} .

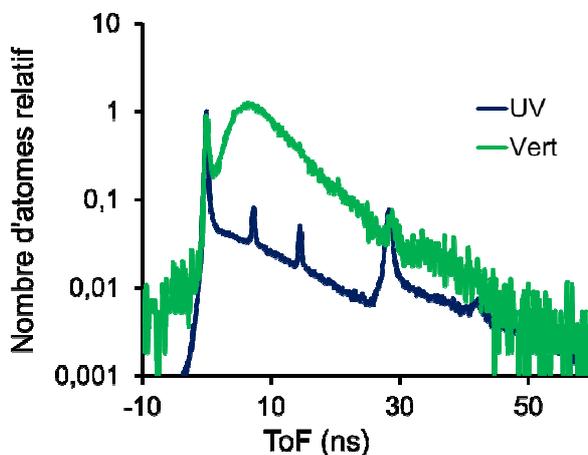


FIG III.5 : Spectres de temps de vol obtenus lors de l'analyse en La-APT d'une même pointe de Silicium à 515nm et 343nm et centrés sur le pic de Si_{28}^{2+} .

Si on s'intéresse à cette différence d'amplitude entre le pic « rapide » et le pic « lent » il est possible de comparer le rapport de leur hauteur en fonction de la puissance laser appliquée. L'évolution de ce rapport dans le cadre d'une analyse en IR d'une pointe de Si est représentée sur la FIG III.6 et on constate que plus la puissance laser augmente, et plus l'amplitude du pic « rapide » diminue par rapport à celle du pic « lent ».

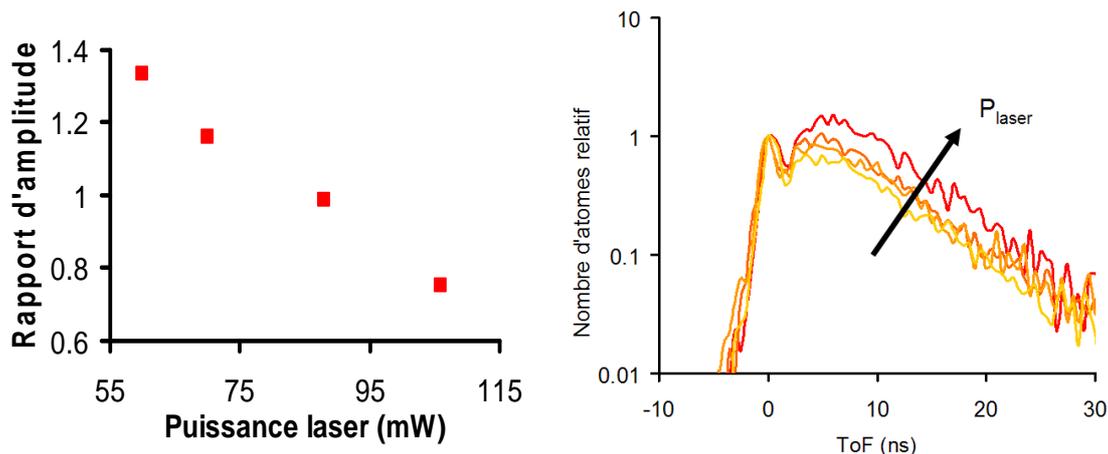


FIG III.6 : (Gauche) Variation du rapport entre l'amplitude du pic « rapide » et du pic « lent » dans le cadre de l'analyse d'une pointe de Si à 1030nm en fonction de la puissance laser appliquée. Valeurs obtenues à partir des mesures effectuées sur le spectre de temps de vol centré sur le pic de Si_{28}^{2+} (Droite).

D'autres comportements spécifiques se produisent aussi lors de l'évaporation par effet de champ dans ce cas de figure, comme l'impossibilité de procéder à des évaporations avec des champs de surface $< 90\%$ de F_{evap} ou l'absence d'asymétrie des pointes même à fortes puissances laser. Nous reviendrons en détail sur ces différents points par la suite.

Pour finir, si nous avons étudié pour le moment l'évaporation du Silicium dans les trois longueurs d'onde afin de bien illustrer les différents phénomènes observés expérimentalement, le phénomène est bien présent sur de nombreux matériaux comme par exemple MgO^5 (FIG III.7) ou SiC.

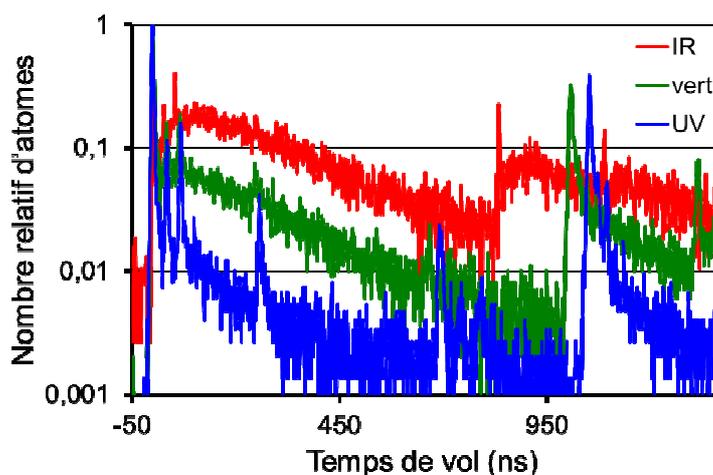


FIG III.7 : Spectre de temps de vol obtenus lors de l'analyse d'une pointe de MgO à 343, 515 et 1030nm en La-APT.

A partir de ces constatations expérimentales il est maintenant nécessaire de chercher à comprendre les différents phénomènes à leur origine et notamment proposer des hypothèses quant à la présence de deux dynamiques distinctes d'évaporation.

III.3 Absorption de volume et évaporation retardée

Afin de tenter de résoudre une partie des inconnues auxquelles nous étions confrontés, nous avons réalisé des simulations d'absorption FDTD sur du Silicium pour les trois longueurs d'onde utilisées tout du long de cette étude (343, 515 et 1030nm). Les résultats de ces premières simulations sont montrés en FIG III.8.

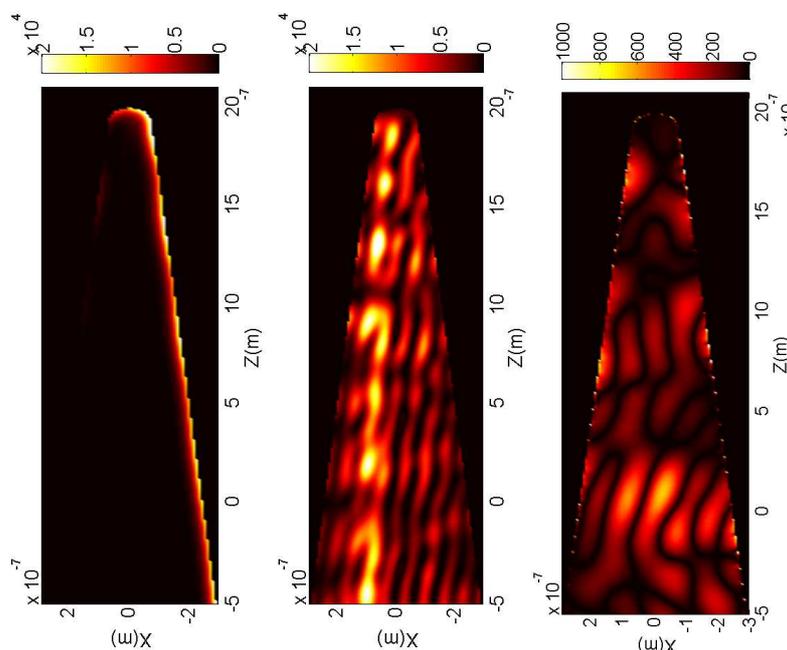


FIG III.8 : Cartes d'absorption calculées par méthode FDTD sur une pointe de Silicium avec les propriétés du Si bulk aux trois longueurs d'onde (de gauche à droite : 343, 515 et 1030 nm). Le laser arrive depuis la droite des pointes.

Ces premières simulations sont obtenues en prenant simplement les valeurs d'indice optique (n , k) du matériau massif. Néanmoins, en observant les trois cartes d'absorption, nous pouvons remarquer une nette différence de comportement entre le cas de l'UV, déjà évoqué en III.1, et qui est équivalent à un métal, et les cas vert et IR. En effet, pour ces deux longueurs d'onde, on observe une absorption localisée en volume et non plus en surface de la pointe. Dans ce cas de figure l'impulsion laser parvient à pénétrer et se propager à l'intérieur même de la pointe à cause de sa relative transparence et une partie du faisceau se retrouve ainsi piégé par réflexion à cause de la géométrie conique. Nous observons aussi que

l'absorption dans le volume n'est pas homogène mais que certaines zones ont une absorption plus intense que d'autre à cause de phénomènes d'interférences et de résonances.

Des résultats similaires avaient déjà été mis en avant par Koelling et al⁶ dans le cas d'un éclairage avec un laser vert. Dans le cas de l'IR, même si qualitativement on retrouve un comportement similaire à celui du laser vert, les valeurs de l'absorption sont très inférieures, de l'ordre d'un facteur 20. Néanmoins comme nous l'avons déjà évoqué auparavant, lors de nos analyses en La-APT, la puissance nécessaire en IR à l'analyse d'une pointe de Si notamment lors de l'apparition du phénomène de pic lent est environ 25 fois plus élevée qu'avec le laser vert.

Si les valeurs de puissances obtenues sont cohérentes avec les phénomènes observés expérimentalement, il s'agit néanmoins d'un argument trop faible pour conclure sur la présence réelle ou non de l'absorption de volume prédite par les simulations FDTD.

En 2013, des travaux réalisés par Bogdanowicz et al⁷ ont cherché à relier l'absorption d'une pointe de Si en IR et en vert un modèle analytique d'absorption cylindrique basé sur le modèle de Mie adapté pour une configuration conique. Leurs prévisions de résonance du champ en fonction du rayon, représentées en FIG III.9, permettent de prédire des maxima locaux d'absorption en fonction du rayon local de la pointe donc de sa géométrie.

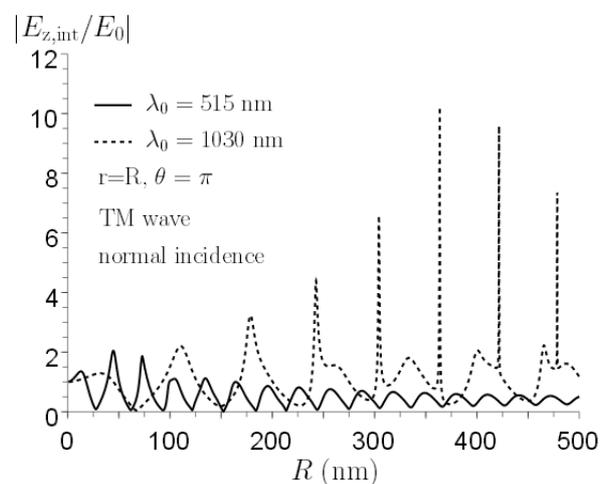


FIG III.9 : Comportement résonnant du champ électrique en fonction du rayon d'une géométrie cylindrique pour une illumination d'intensité E_0 . La valeur est calculée pour une onde TM, pour deux longueurs d'onde 515nm et 1030nm et du côté illuminé de la pointe (Bogdanowicz et al.⁷)

Le point central de ces travaux est qu'à partir de ces calculs analytiques, il a été possible pour eux d'observer le comportement expérimental des zones supposées résonnantes comme représenté en FIG III.10. Le constat qu'il est possible de faire à partir de cette figure est que pour chaque zone où une exaltation de l'absorption est prédite le long du cône, une zone ablatée est présente : cette ablation est la preuve d'une absorption intense de la pointe. Ainsi cette étude démontre bien la présence d'une absorption de volume éloignée de l'apex de la pointe dans le cas de l'illumination par un laser IR, cette absorption est même importante car pouvant conduire à l'ablation du matériau ce qui confirme notre hypothèse d'un phénomène thermique volumique qui viendrait contribuer à l'évaporation en sonde atomique.

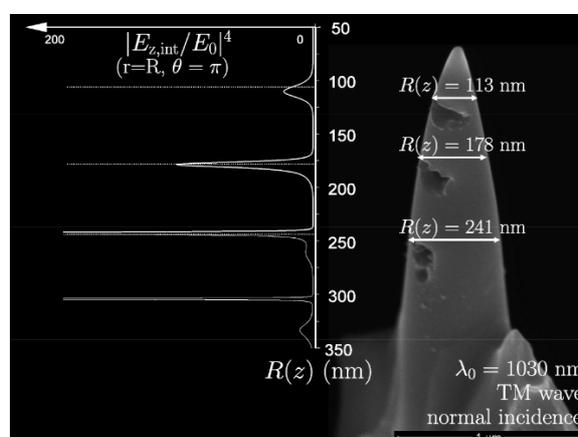


FIG III.10 : Comparaison entre les résonances du champ E prévue en fonction du rayon local du cône et la surface d'une pointe de Silicium après analyse en La-APT en IR et à haute fluence.

D'autres facteurs viennent appuyer le fait que l'absorption de volume soit la cause directe du pic d'évaporation retardé observé :

1. La différence de retard entre vert (< 5 ns) et IR (autour de 10ns) s'explique ainsi par la différence des rayons de résonance en fonction de la longueur d'onde. Dans le cadre du vert la résonance se produit pour des rayons plus faibles que pour l'IR donc dans une zone plus proche de l'apex. Pour visualiser l'évolution du retard temporel du phénomène d'évaporation retardé, une pointe de Si a été analysée avec différentes longueurs d'onde allant de 400 à 625nm comme reporté sur la FIG III.11.

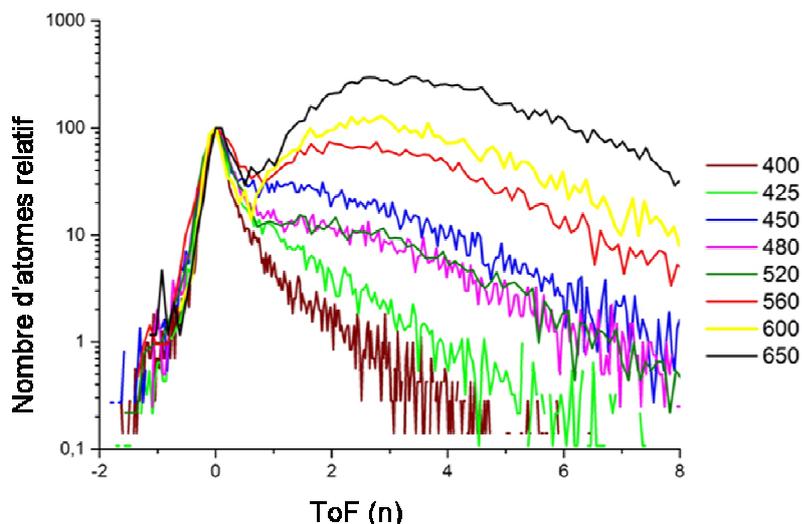


FIG III.11 : Evolution du spectre de temps de vol lors de l'analyse d'une pointe de Si à 80K, à contribution laser constante et pour plusieurs longueurs d'onde (de 400 à 650nm).

Comme attendu d'après les observations faites à 515 et 1030nm, nous observons un délai d'évaporation de plus en plus important avec l'augmentation de la longueur d'onde. Nous avons aussi cherché à reproduire ce comportement grâce à des simulations FDTD. Pour ce faire, nous avons simulé l'absorption d'une pointe de Si de dimension fixe, et ce pour le même intervalle de longueur d'onde que la FIG III.11 ainsi que reporté en FIG III.12 :

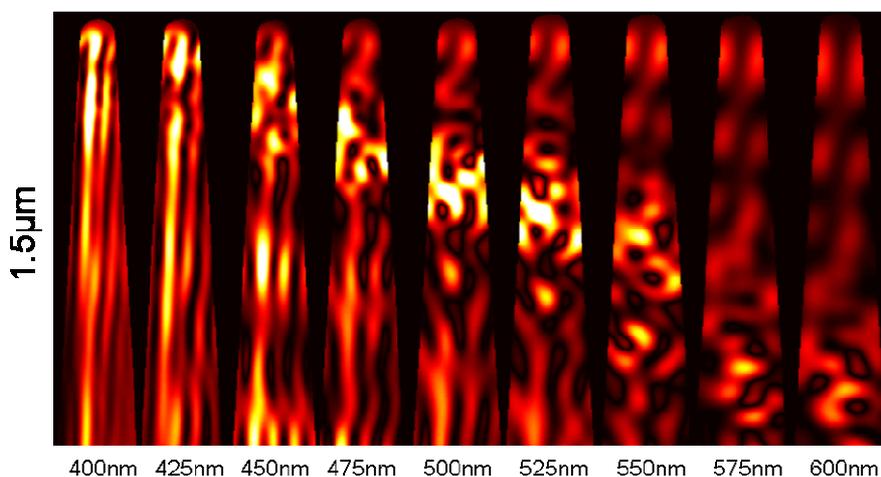


FIG III.12 : Répartition de l'absorption normée calculée par FDTD pour des pointes de Si de rayon 50nm, de longueur 1.5µm et d'angle de cône 5°.

Il est ainsi visible que la zone d'absorption maximale en volume se déplace de l'apex de la pointe vers la base avec l'augmentation de la longueur d'onde. Si on calcule le rapport entre le rayon du cône où l'absorption est maximale (R_m) et la longueur d'onde λ , on constate que R_m/λ

$\lambda \sim 0.15$ comme lors de l'effet d'antenne mis en évidence sur l'absorption à l'apex des points métalliques dans le Chapitre II.

Il est alors possible, à partir de ces cartes d'absorption de calculer la distribution initiale de température dans la pointe en prenant en compte la relaxation des porteurs de charge (temps de couplage caractéristique 250fs) à l'aide de la formule (III.1).

$$(III.1) \quad \int_{80K}^{T_0(z)} C_{Si}(T) dT = n_{e-h}(z) * (\hbar\omega - E_{gap})$$

avec C_{Si} la capacité thermique du Silicium⁸ et n_{e-h} calculé à partir de la formule III.2.

$$(III.2) \quad n_{e-h}(z) = Q(z) / \hbar\omega$$

Avec $Q(z)$ la valeur moyenne, selon le plan perpendiculaire à l'axe de la pointe, de l'énergie laser absorbée

En appliquant le modèle de diffusion thermique explicité par Silaeva et al⁹ ainsi que Kelly et al¹⁰ qui prend en compte la diffusion de la chaleur et des porteurs, il est alors possible de calculer l'évolution de la température à l'apex suite à cette absorption de volume (FIG III.13) et de simuler l'allure des spectres de temps de vol.

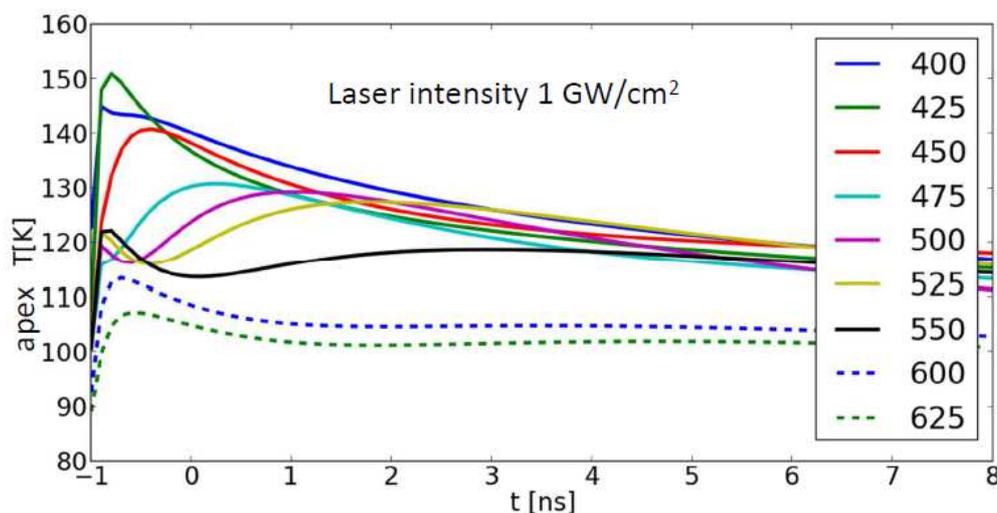


FIG III.13 : Evolution simulée de la température à l'apex de la pointe pour une valeur d'illumination laser fixée à 1 GW/cm^2 et à partir des cartes d'absorption de la FIG III.12 tout en appliquant le modèle présenté par Silaeva⁹.

Cette augmentation de température donnerait lieu à une évaporation retardée de délai $\tau = t(T=T_{\max})/10$. Les valeurs de τ sont reportées en FIG I.14 en même temps que les valeurs expérimentales de la FIG III.11.

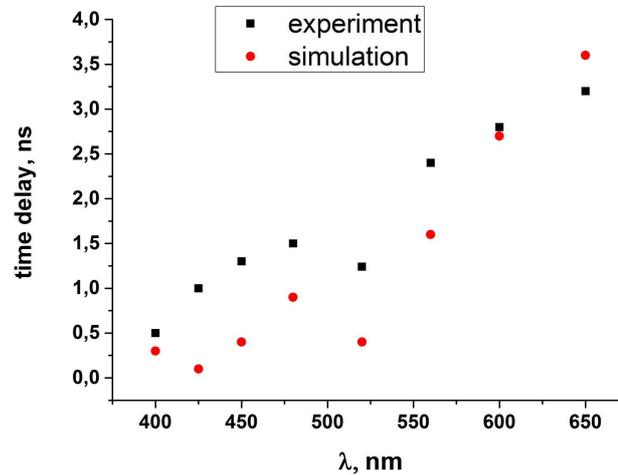


FIG III.14 : Retard du pic d'évaporation induit par l'absorption de volume en fonction de la longueur d'onde utilisée. Les carrés noir représentent les valeurs expérimentales de la FIG III.11 et les ronds rouges les valeurs calculées à partir des cartes d'absorption de la FIG III.12 à l'aide du modèle de Silaeva et al⁹ et représentées en FIG III.13.

Nous pouvons remarquer qu'avec ce modèle, on retrouve néanmoins l'évolution donnée par l'expérience, ce qui valide l'hypothèse d'un couplage entre géométrie de la pointe et absorption résonnante de volume.

- Si l'absorption de volume contribue à l'évaporation la chaleur doit diffuser rapidement depuis la zone chauffée jusqu'à l'apex. La faible durée du transfert (quelques nanosecondes) s'explique par la très bonne conductivité thermique du Si aux températures cryogéniques (30W/cm/K pour $T=80K$ contre 3.9W/cm/K pour Cu à température ambiante). La contrepartie de cette diffusion rapide est qu'elle s'effectue dans les deux directions et l'amplitude de l'augmentation de température décroît rapidement avec la distance. Or, expérimentalement, sur ces matériaux, lors de la présence du pic d'évaporation retardé, on observe une incapacité à analyser les matériaux à champ de surface faible. Cette constatation tend à montrer que la contribution thermique à l'évaporation reste faible dans ce cas et donc que l'élévation de température est relativement faible comme attendu.

3. Nous avons vu auparavant que l'évaporation du Si en UV pouvait, comme dans le cas du métal, entraîner une asymétrie de la pointe en favorisant l'évaporation du côté éclairé. Dans le cas du Silicium analysé en Vert ou en IR cette asymétrie n'est pas observée comme montré par Koelling et al⁶ avec la FIG III.15. Cette absence d'asymétrie montre que le chauffage de la pointe est homogène lors de l'évaporation. Or si le second phénomène d'évaporation est induit par la diffusion de l'absorption volumique situé loin de l'apex, l'augmentation de chaleur va se produire de façon uniforme à la surface de la pointe contrairement au cas de l'UV où, à cause de la diffusion très rapide, la zone située dans « l'ombre » du laser aura une évaporation assistée par une température plus faible.

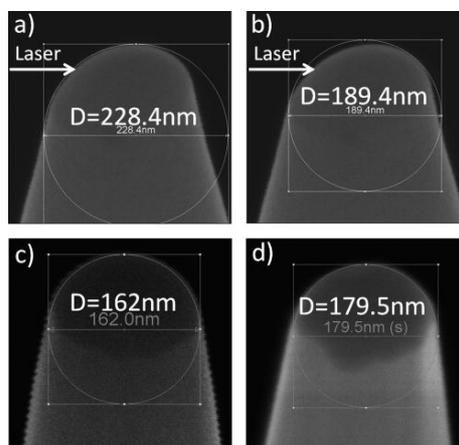


FIG III.15 : Observation des pointes de Si après analyses réalisée par Koelling et al.⁶ Les pointes a) et b) ont été analysées en La-APT avec un laser UV, la pointe c) en La-APT avec un laser vert et la pointe d) en FIM sans laser.

Si nous avons mis en avant de nombreux arguments venant confirmer notre hypothèse d'une contribution thermique en volume causée par une absorption en volume dépendant de la géométrie de la pointe, il reste à déterminer l'origine du pic « rapide » qui ne peut pas être expliqué en observant les simulations FDTD, ce que nous allons faire dans la partie suivante.

III.4 Evaporation rapide et absorption de surface sous champ intense

Si on s'intéresse au pic « rapide » du spectre de masse obtenu lors de l'analyse des matériaux faiblement absorbants, on remarque sur Si, notamment grâce aux FIG III.3, III.4 et III.5, que

cette partie de l'évaporation reste d'une durée équivalente sur le spectre de temps de vol quelle que soit la longueur d'onde utilisée et cette constatation est valable pour les autres matériaux concernés, comme le MgO^{11} (FIG III.7). Si la durée d'évaporation de cette contribution est la même dans les différents cas de figure, dans les faits c'est parce que la durée du phénomène est inférieure au temps de réponse du détecteur représenté sur la FIG III.3. Dans la mesure où les pics obtenus sont identiques pour les trois longueurs d'onde utilisées, il est raisonnable de supposer qu'ils sont induit par un phénomène similaire à chaque fois, or dans le cas à 343nm, l'absorption se fait en surface à l'apex de la pointe : quel mécanisme physique favorise donc l'absorption en surface durant les analyses en La-APT du Silicium à $\lambda=515\text{nm}$ et $\lambda=1030\text{nm}$ (ou avec les trois longueurs d'onde dans le cas du MgO)?

Jusqu'à maintenant, toutes les modélisations de l'absorption des pointes se basaient sur les valeurs d'indice optique de nos matériaux sous leur forme massive et sans champ appliqué. Or, dans le cas des analyses en La-APT, la surface de la pointe à l'apex est soumise à un champ électrique très intense (plusieurs dizaines de V/nm) qui peut modifier les propriétés du matériau analysé. Nous nous sommes ainsi intéressés aux propriétés de cette surface à l'apex. Pour la valeur du champ en surface de la pointe, de précédents modèles, comme celui de Silaeva et al¹² ou Tsukada et al¹³, prennent en compte les propriétés diélectriques des matériaux et les charges photo-induites, qui permettaient d'écranter le champ dans la pointe et avoir un champ intense de surface à l'illumination laser appliquée à la pointe. Dans le cas de la pointe sans éclairage, l'absence de charges photo-induites se traduisait par la présence du champ à l'intérieur même de la pointe et une diminution très importante du champ de surface (facteur 10 environ pour Si) comme montré en FIG III.16.

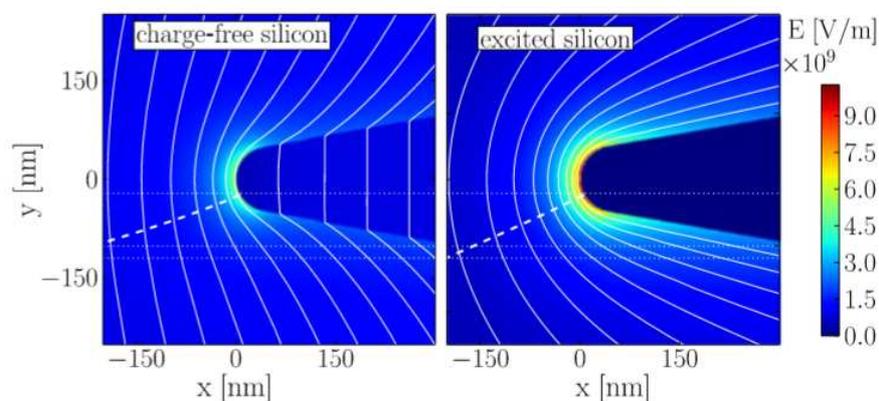


FIG III.16 : Distribution du champ (lignes blanches) et du potentiel calculé à partir de la répartition des charges pour une pointe de silicium de longueur $10\mu\text{m}$, de rayon 30nm et

d'angle de cône 20° par Silaeva et al¹². La variation de la trajectoire pour un ion émis de la même position est représentée par la ligne pointillée.

Nous avons donc cherché à vérifier la réalité de ce modèle via différentes mesures expérimentales, notamment FIM. En effet, ce modèle prédit un faible champ de surface pour nos pointes diélectriques sans illumination laser, et d'autant plus que la densité de charges positives (trous) est faible. Si la possibilité d'imager en FIM sans laser une pointe de Si dopée p à 10^{18} cm^{-3} et à température cryogénique de 80K était déjà inattendue par ce modèle, la présence d'un excès de trous lié au dopage pouvait l'expliquer. Mais les analyses successives en FIM de Si non-dopé, de Si dopé n et même de MgO (FIG III.17), soit une densité de charges positives de plus en plus faible, sont venues attester de la présence d'un champ de surface suffisant pour ioniser le gaz (plusieurs dizaines de V/nm) et ce même sans l'influence du laser rendant le modèle précédent obsolète.

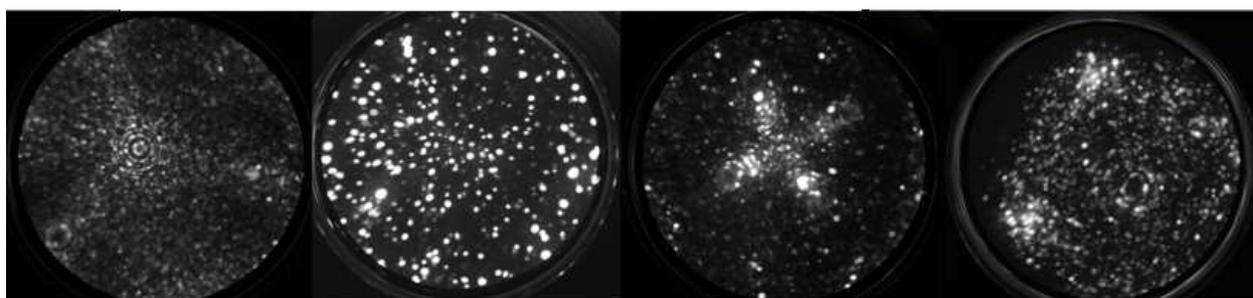


FIG III.17 : Images FIM obtenues à 20K et sans laser sur respectivement de gauche à droite : Si dopé p à 10^{18} cm^{-3} sous un mélange He/Ne ($3 \cdot 10^{-6} \text{ mbar} / 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$), Si dopé n sous Ne (10^{-5} mbar), Si non-dopé sous Ne (10^{-5} mbar) et sur MgO sous Ne (10^{-5} mbar).

L'hypothèse du champ intense induit par le laser étant désormais caduque, de nouveaux travaux de Silaeva et al¹⁴ ont proposé un nouveau mécanisme pouvant expliquer la présence du champ de surface intense et le faible champ interne et ce même en absence d'illumination laser. Comme le montre la FIG III.18, lorsqu'on applique un potentiel à la base de notre pointe, on obtient la distribution de champ prévue par la FIG III.16 : un champ de surface 10 fois moins élevé que dans le cas d'un métal et un champ interne important ($\sim 0.8 \text{ V/nm}$). Ce champ interne est suffisamment fort pour induire un déplacement des charges et donc la création de nouveaux porteurs de charges par ionisation par impact¹⁵. La densité de porteurs de charges va donc s'accroître rapidement avec le déplacement rapide de ces mêmes porteurs et les trous vont s'accumuler progressivement en surface jusqu'à écranter le champ interne de

la pointe. On atteint alors un état stationnaire où le champ de surface est de nouveau très intense (suffisant pour les analyses APT et FIM) et le champ interne trop faible pour continuer de déplacer les porteurs. On retrouve ainsi l'état final de la FIG III.16 par simple application du potentiel à la pointe et non par application du laser.

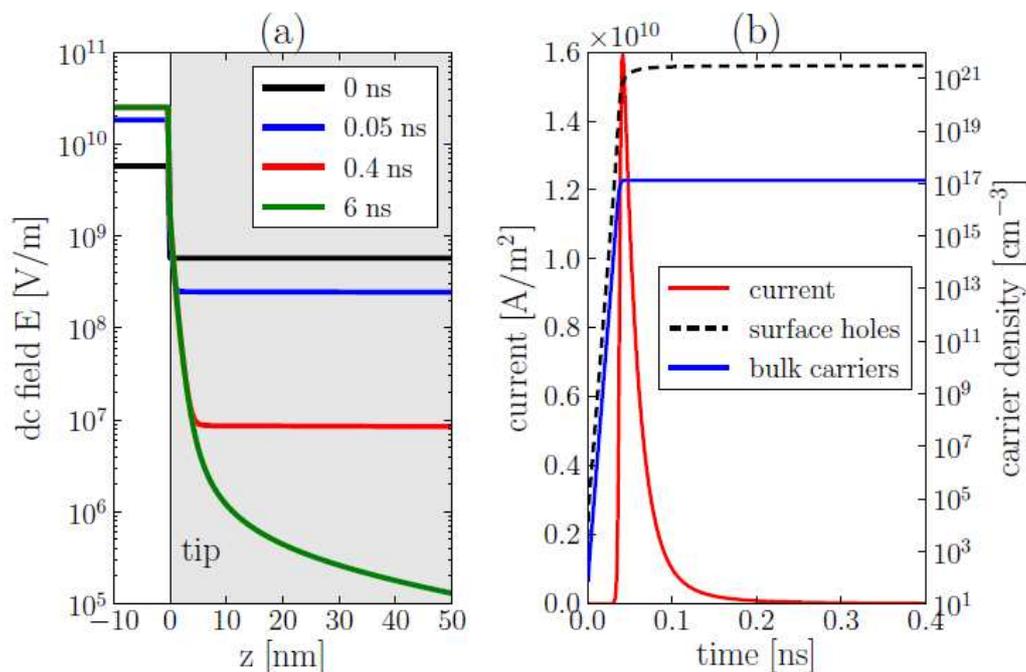


FIG III.18 : (a) Evolution du champ de surface et interne d'une pointe de MgO après application du potentiel par résolution des équations de Poisson en tenant compte de l'ionisation par impact. (b) Evolution du courant, de la densité moyenne de porteurs de charges interne à la pointe et de la densité de trous en surface de la pointe en fonction du délai après l'application du potentiel à la pointe de MgO.

Afin de simuler l'effet du champ sur la couche de surface d'épaisseur 20nm, nous avons simulé dans le cadre d'une collaboration avec le groupe de J.Kreuzer¹⁴, par méthode DFT¹⁶ (Density Functionnal Theory) l'évolution du band-gap d'un cluster de MgO comme montré en FIG III.13 ou de Si¹⁷.

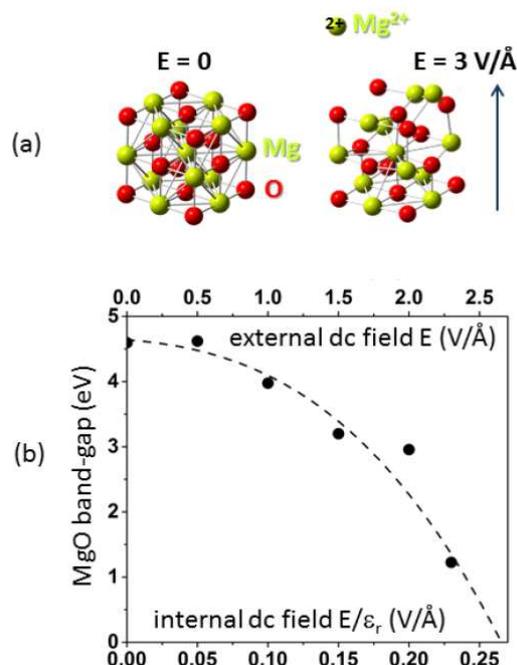


FIG III.19 : Simulation DFT effectuée par Silaeva et al¹⁴ sur un cluster de MgO de taille 3x3x3 avec Mg en jaune et O en rouge et un champ appliqué de 30V/nm (a). Evolution de la valeur du band-gap du MgO en fonction du champ de surface appliqué à la pointe et du champ interne à celle-ci.

Ces simulations montrent que pour les matériaux possédant un band-gap, celui-ci voit sa valeur affectée par la valeur du champ électrique appliqué : plus le champ appliqué est important et plus la valeur de ce band-gap est réduite. Or cette valeur du gap est directement reliée à la valeur de l'absorption du matériau : ici dans le cas sans champ la valeur du gap est supérieure à 3.6 eV soit l'énergie d'un photon à 343nm (UV) ce qui signifie un matériau transparent à cette longueur d'onde. A l'opposé sous un champ très intense de l'ordre de ceux que l'on applique en La-APT, on constate que le gap se retrouve réduit aux alentours d'un 1eV soit moins que l'énergie d'un photon à 1030nm (IR : 1.2eV) ce qui signifie que cette partie du matériau absorbe désormais les trois longueurs d'onde que l'on utilise couramment. Ainsi la surface à l'apex des pointes « transparentes » pourrait devenir aussi absorbante qu'un métal sous l'effet du champ électrique. C'est pourquoi nous avons réalisé plusieurs mesures de l'évolution du flux d'évaporation en fonction de la puissance laser appliquée, en nous inspirant de Vurpillot et al¹⁸, et ce pour plusieurs champs de surface comme représenté en FIG III.20.

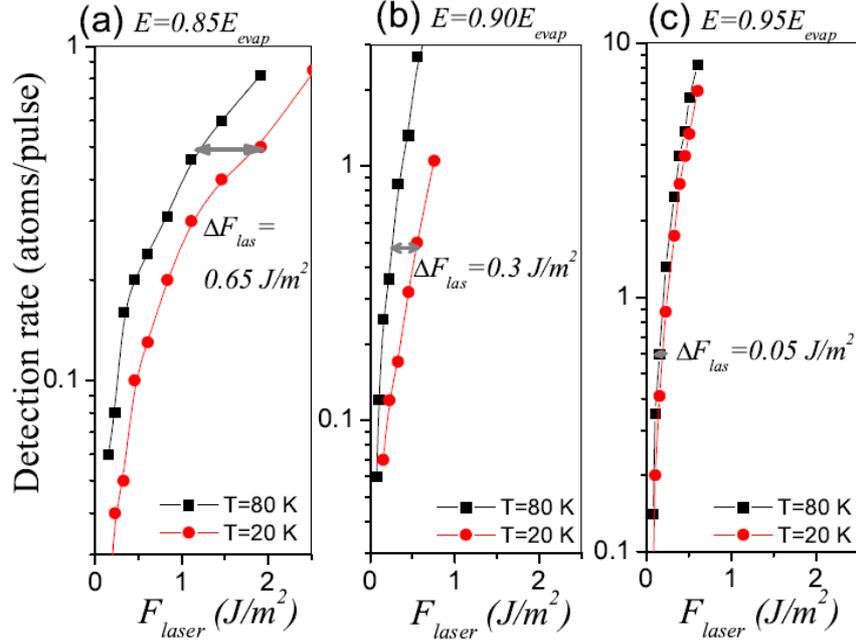


FIG III.20 : Flux d'évaporation mesuré en fonction de la fluence laser à 343nm et à différents potentiels appliqués (9.3kV (a), 10kV(b) et 10.4kV(c)). Les mesures sont réalisées à chaque fois pour 80K et 20K (Silaeva et al.¹⁴).

Le but de cette mesure est de pouvoir estimer l'absorption effective de la pointe en mesurant la puissance laser nécessaire pour compenser un différentiel de 60K imposé par le changement de température de la base de la pointe. Ici on remarque que plus le champ de surface est élevé et plus la différence de fluence nécessaire pour passer du flux à 20K à celui à 80K est faible. Par un simple bilan thermique, on obtient que l'énergie fournie au système pour augmenter de 20K à 80K la température est égale à l'énergie laser absorbée par la pointe.

$$(III.1) \quad \int_{20}^{80} C_p(T) dT = \alpha(1-\Gamma)\Delta F_{laser}$$

Avec C_p la capacité thermique du matériau (ici MgO ¹⁹ mais la même étude a aussi été réalisée sur Si), α le coefficient d'absorption et Γ la réflectivité du matériau.

Ainsi en appliquant la formule (III.1) à nos mesures de la FIG III.20, on obtient le TAB III.1 où la valeur de l'absorption est déduite à partir de la variation du band-gap de la FIG III.19. Pour connaître cette nouvelle valeur de l'absorption, on traduit le shift du band gap en shift de l'énergie des photons : ainsi par exemple si on réduit le band-gap d'un facteur deux, on considère que la nouvelle absorption à une longueur d'onde donnée λ est celle connue avant modification du band-gap pour la longueur d'onde $\lambda/2$.

Champ de surface	$E=0.85E_{\text{evap}}$	$E=0.90E_{\text{evap}}$	$E=0.95E_{\text{evap}}$
Expérience $\alpha(1-\Gamma)$ ($\times 10^5 \text{ cm}^{-1}$)	1.5	3	18
Band Gap	3.2	1.8	0.8
Théorique $\alpha(1-\Gamma)$ ($\times 10^5 \text{ cm}^{-1}$)	3.8	6.2	8.8

TAB III.1 : Valeur calculées de l'absorption du MgO sous champ électrique intense égal à 0.85, 0.90 et 0.95 fois le champ d'évaporation du MgO. La valeur expérimentale provient des mesures en La-APT et la valeur théorique des calculs DFT de Silaeva et al¹⁴.

De plus en mesurant l'évolution de la fraction laser à la fois pour le laser vert (515nm) et pour le laser UV (343nm), comme montré en FIG III.21, nous sommes capables de calculer le rapport des coefficients d'absorption pour les deux longueurs d'onde en fonction du champ de surface appliqué à la pointe de MgO. Ces valeurs sont reportées dans le TAB III.2.

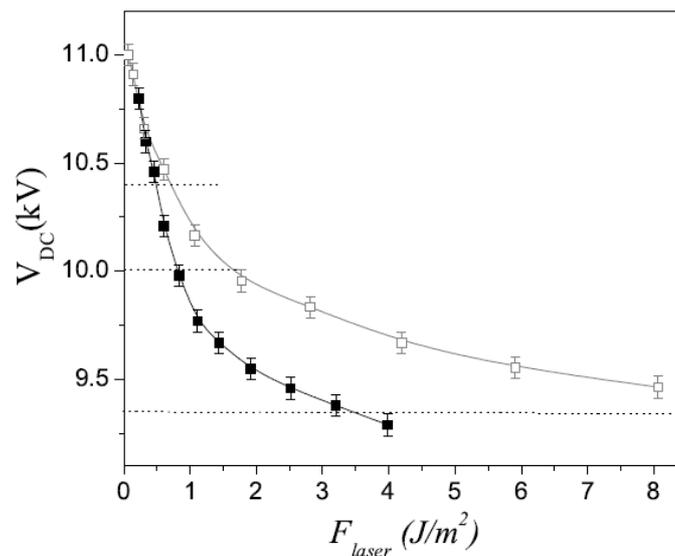


FIG III.21 : Potentiel appliqué à la pointe en fonction de la fluence laser à flux d'évaporation constant (0.5 atomes pour 100 impulsions), avec des impulsions laser de 500fs et à 80K. Les carrés blancs représentent les mesures effectuées à 515nm et les noirs à 343nm. Les trois lignes pointillées montrent respectivement les valeurs pour des champs de surface de 25, 23.5 et 22 V/nm.

Champ de surface	$E=0.85E_{\text{evap}}$	$E=0.90E_{\text{evap}}$	$E=0.95E_{\text{evap}}$
$F_{\text{laser}}^{\text{Vert}} / F_{\text{laser}}^{\text{UV}}$	>2.4	1.8	1.5
$\alpha(1-\Gamma)^{\text{UV}} / \alpha(1-\Gamma)^{\text{Vert}}$	630	1.5	1.5

TAB III.2 : Mesures expérimentales du rapport des fluences laser appliquées à la pointe de MgO à potentiel constant pour obtenir un même flux d'évaporation comparées aux mesures théoriques prédites à cause de la variation du band-gap sous l'effet du champ.

Si le MgO massif est transparent pour les longueurs d'onde que l'on utilise couramment en sonde atomique (1030, 515 et 343nm), dans le cadre de l'analyse en La-APT la présence d'un champ de surface intense à l'apex modifie la structure de bande de la couche de surface jusqu'à rendre son absorption équivalente à celle d'un métal. Dans ce cas le MgO, comme le Silicium absorbent une partie du rayonnement en surface provoquant l'évaporation rapide observée dans les différentes longueurs d'onde. Cette absorption est d'ailleurs bien visible expérimentalement dans les TAB III.1 et TAB III.2 aussi bien avec un laser vert qu'UV, et cette même valeur est très proche de celle prédite par notre modèle de variation du band-gap. La faible dimension de la zone absorbante et la bonne diffusivité thermique de ces matériaux explique d'ailleurs la très courte durée de cette évaporation car dans le chapitre II, nous avons vu que la durée d'évaporation est directement proportionnelle à la taille de la zone chauffée et inversement proportionnelle à la diffusivité thermique.

Un dernier élément vient confirmer l'influence du champ de surface sur les propriétés d'absorption de nos pointes diélectriques : avec les FIG III.6 et FIG III.12 nous observons un phénomène de saturation de l'évaporation « rapide ». En effet en FIG III.6 nous avons vu qu'en augmentant la contribution laser à flux constant la partie lente de l'évaporation devenait majoritaire : mais comme on travaille à flux constant nous avons en fait une baisse du champ de surface de la pointe. En baissant le champ, la valeur de l'absorption diminue en surface alors que pendant ce temps l'absorption de volume elle reste constante. Cet effet est bien visible sur la FIG III.21 car on remarque que la courbe du laser vert sature avant celle du laser UV : l'énergie des photons UV étant plus grande que celle des photons verts, il est nécessaire de plus réduire le band gap dans le cas du laser vert pour obtenir une absorption équivalente et donc avoir un champ de surface plus fort.

III.5 Conclusion

Si dans le cadre de l'évaporation des métaux (Chapitre II) la modélisation de l'absorption optique sans prendre en compte la présence d'un champ électrique de surface à l'apex s'est révélée fiable et pertinente, il n'en est pas de même dans le cas des matériaux diélectriques.

En effet si dans certains cas, où le matériau se trouve être très absorbant à la longueur d'onde utilisée, le comportement observé correspond à celui du métal, dans le cas où le matériau est censé être transparent, le comportement observé est bien différent.

Expérimentalement nous avons pu montrer que le matériau massif constituant la pointe est en effet transparent au rayonnement dans ce cas ce qui entraîne des zones d'absorption en volume par des phénomènes de résonances comme montré par Bogdanowicz et al⁷, ces phénomènes volumiques sont d'ailleurs responsables de la présence de phénomènes d'évaporation retardés qui dégradent le spectre de masse comme observé notamment par Gilbert et al²⁰ sur Silicium et qui se produisent sur un grand nombre de matériaux comme MgO, SiO₂ ou encore SiC. Ces effets sont d'ailleurs très dépendants de la géométrie de la pointe et la longueur d'onde du laser, plus précisément du rapport R/λ .

De l'autre côté, le champ électrique de plusieurs dizaines de volts par nanomètre s'est révélé avoir une grande influence sur la structure de bande des matériaux au niveau de l'apex de la pointe comme montré par Silaeva et al¹⁴. Cette modification de la structure de bande induit une forte variation de l'absorption du matériau en fonction du champ appliqué à la pointe, c'est ainsi qu'il est possible de passer sur MgO d'un band-gap important de 7.8eV à moins de 1eV soit assez pour absorber un rayonnement à 1030nm. Cet effet permet d'expliquer la faible excursion en potentiel possible lors de l'analyse en La-APT de ces matériaux.

Dans l'optique de supprimer le phénomène d'évaporation retardée qui peut être suffisamment intense pour ablater une partie du cône de la pointe, deux solutions semblent envisageables :

- Travailler avec une longueur d'onde suffisamment courte pour absorber comme dans le cas métallique (typiquement Si en UV)
- Métalliser la pointe à analyser en La-APT, ainsi la couche de métal absorbera en surface le rayonnement comme dans le cas d'une pointe métallique. De cette manière la contribution résonnante du volume sera annulée et dans le même temps la surface non recouverte à l'apex sera elle toujours absorbante sous l'effet du champ électrique de surface. Il resterait cependant

à montrer que cet ajout métallique ne vienne pas dégrader à son tour le spectre de masse à cause de l'absorption de surface.

Dans certains cas il pourrait néanmoins être avantageux de se placer dans ce régime d'évaporation dans la mesure où il permet une évaporation homogène et ainsi une reconstruction plus fidèle du volume analysé.

¹ Matthieu Gilbert, *Physique de l'évaporation par effet de champ du silicium sous éclairage Laser ultra court: application à la sonde atomique* (Rouen, 2008), <http://www.theses.fr/2008ROUES002>.

² B. Mazumder et al., « Surface carrier recombination of a silicon tip under high electric field », *Applied Physics Letters* 97, n° 7 (16 août 2010)

³ Baptiste Gault et al., « Spatial Resolution in Atom Probe Tomography », *Microscopy and Microanalysis* 16, n° 01 (février 2010)

⁴ W. C. Dash et R. Newman, « Intrinsic Optical Absorption in Single-Crystal Germanium and Silicon at 77°K and 300°K », *Physical Review* 99, n° 4 (15 août 1955)

⁵ B. Mazumder et al., « Evaporation mechanisms of MgO in laser assisted atom probe tomography », *Ultramicroscopy*, Special Issue: 52nd International Field Emission Symposium, 111, n° 6 (mai 2011)

⁶ S. Koelling et al., « In-situ observation of non-hemispherical tip shape formation during laser-assisted atom probe tomography », *Journal of Applied Physics* 109, n° 10 (2011)

⁷ J. Bogdanowicz et al., « Light absorption in conical silicon particles », *Optics Express* 21, n° 3 (11 février 2013)

⁸ P. Flubacher, A. J. Leadbetter, et J. A. Morrison, « The heat capacity of pure silicon and germanium and properties of their vibrational frequency spectra », *Philosophical Magazine* 4, n° 39 (1 mars 1959)

⁹ E. P. Silaeva et al., « Ultrafast Laser-Triggered Field Ion Emission from Semiconductor Tips », *New Journal of Physics* 14, n° 11 (1 novembre 2012)

¹⁰ Thomas F. Kelly et al., « Laser pulsing of field evaporation in atom probe tomography », *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 18, n° 2 (avril 2014)

¹¹ A. Vella et al., « Field evaporation mechanism of bulk oxides under ultra fast laser illumination », *Journal of Applied Physics* 110, n° 4 (15 août 2011)

¹² E. P. Silaeva et al., « Numerical Study of Femtosecond Laser-Assisted Atom Probe Tomography », *Applied Physics A* 110, n° 3 (1 mars 2013)

¹³ M. Tsukada et al., « Mechanism of laser assisted field evaporation from insulating oxides », *Ultramicroscopy*, Special Issue: 52nd International Field Emission Symposium, 111, n° 6 (mai 2011)

¹⁴ E.P.Silaeva et al. « Do dielectric nanostructures turn metallic in high electric dc fields », *Nano Letters*, 14, Octobre 2014,

¹⁵ N. Klein et P. Solomon, « Current runaway in insulators affected by impact ionization and recombination », *Journal of Applied Physics* 47, n° 10 (1 octobre 1976)

¹⁶ Markus Karahka et H. J. Kreuzer, « Field evaporation of oxides: A theoretical study », *Ultramicroscopy*, IFES 2012, 132 (septembre 2013)

¹⁷ Elena P. Silaeva, Markus Karahka, et H. J. Kreuzer, « Atom Probe Tomography and field evaporation of insulators and semiconductors: Theoretical issues », *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Atom Probe Tomography, 17, n° 5 (octobre 2013)

¹⁸ F. Vurpillot et al., « Thermal Response of a Field Emitter Subjected to Ultra-Fast Laser Illumination », *Journal of Physics D: Applied Physics* 42, n° 12 (21 juin 2009)

¹⁹ W. F. Giauque et R. C. Archibald, « The Entropy of Water from the Third Law of Thermodynamics. The Dissociation Pressure and Calorimetric Heat of the Reaction $\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$. The Heat Capacities of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and MgO from 20 to 300°K. », *Journal of the American Chemical Society* 59, n° 3 (1 mars 1937)

²⁰ M. Gilbert et al., « Some aspects of the silicon behaviour under femtosecond pulsed laser field evaporation », *Ultramicroscopy*, Proceedings of the 50th International Field Emission Symposium & the 19th International Vacuum Nanoelectronics Conference, 107, n° 9 (septembre 2007)

Chapitre IV :

Energie des ions issus des émetteurs de Müller non-métalliques : influence de l'illumination laser.

Jusqu'à maintenant, nous avons mis en évidence l'influence de l'illumination laser sur le processus d'évaporation en La-APT de différents matériaux. L'illumination entraîne une augmentation de température qui active l'évaporation par effet de champ qu'il s'agisse de matériaux métalliques ou non, et ce malgré une différence notable de comportement au niveau de l'absorption optique suivant les cas (Chapitre III).

Néanmoins l'illumination laser peut aussi influencer les paramètres électriques de la pointe lorsqu'il s'agit de semi-conducteurs ou d'isolants. Cette influence est précisément ce que nous allons désormais étudier dans ce chapitre, notamment en mesurant l'énergie des ions émis lors de leur évaporation aussi bien en FIM qu'en La-APT.

IV.1 Contexte de l'étude

Nous allons commencer par rappeler les différents travaux ayant déjà été effectués sur l'aspect énergétique des ions émis en La-APT et FIM. Puis nous mettrons en avant les deux aspects principaux que nous chercherons à mesurer expérimentalement : les déficits et les dispersions en énergie, dont nous expliciterons les origines et les paramètres les influençant.

IV.1.1 Travaux antérieurs

Dans la littérature deux phénomènes mettant en jeu une variation de l'énergie des ions en sonde atomique sont reportés : le déficit énergétique et la dispersion en énergie.

IV.1.1.a Les déficits énergétiques

Avec l'introduction de l'analyse en sonde atomique de semi-conducteurs puis d'isolants, notamment des oxydes, on peut se demander si les propriétés de conduction de plus en plus mauvaises des matériaux ne finissent pas par avoir une influence sur les précisions des

mesures en La-APT. En effet, s'il est impossible de faire transiter une impulsion électrique dans ce type de pointe de manière satisfaisante (atténuation et déformations), faisant de la sonde laser l'unique moyen d'analyse de ce type de matériau, il n'est pas déraisonnable de s'interroger sur la répartition spatiale du champ électrique dans ce type de pointe et si le potentiel transmis jusqu'à l'apex est bien égal à celui appliqué.

Même s'il est difficile d'observer des différences de potentiel faibles dans le cas de sonde classique à vol libre, en 2011, les travaux de Chen et al¹ ainsi que ceux de Tsukada et al² ont quand même mis en avant ces variations de potentiel durant l'analyse d'oxyde de Magnésium, d'alumine et d'oxyde de zirconium. Ces travaux ont montré d'un côté une variation du grandissement de l'image lors d'analyses en FIM, variation dépendant de l'illumination laser, comme montré en FIG IV.1.

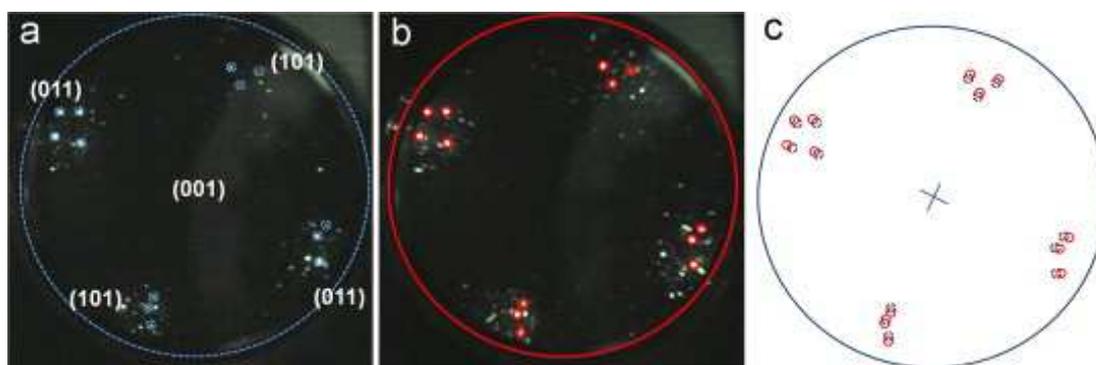


FIG IV.1 : Observations du changement de grandissement de l'image entre MgO sans éclairage (a) et avec éclairage laser en UV (343nm) (b) réalisées par Chen et al¹ à potentiel appliqué constant.

Si cette variation met en évidence une modification de la distribution des lignes de champ en surface et à l'intérieur de la pointe en fonction de l'illumination, elle a aussi été mise en évidence par une mesure de la variation du temps de vol des ions en fonction de la valeur de l'éclairage laser à potentiel appliqué constant¹. Ainsi il a été possible d'estimer la valeur de la variation de potentiel à l'apex en fonction de l'énergie, comme montré en FIG I.19.

Néanmoins la valeur de la variation de potentiel mesurée dans ces travaux lors de l'analyse en La-APT reste relative ; la valeur absolue du potentiel à l'apex de la pointe est inconnue. Inversement, la configuration FIM est peu sensible aux variations de potentiel : seule une variation de plusieurs dizaines de % de celui-ci peut induire un changement mesurable ce qui revient à dire que la précision de cette mesure est assez faible (de l'ordre de la dizaine de %).

Dans ces travaux, deux sources possibles ont été pointées pour la modification du potentiel suite à l'éclairement laser : d'un côté, l'accumulation de charges comme prédit par le modèle de Tsukada et al² entraînant une modification de la configuration des bandes du matériau, et de l'autre, une variation de la résistivité du matériau causée par le laser^{3,4}. Ces deux contributions peuvent être résumées par :

$$(IV.1) \quad \Delta V = V_0 - V_{tip} = \Delta V_{bb} + \Delta V_{Ohm} = \Delta V_{bb} + \mathfrak{R}I$$

avec ΔV le différentiel de potentiel mesuré entre la base et l'apex de la pointe, ΔV_{bb} la variation liée à la modification de la courbure des bandes de conduction et de valence par accumulation des charges positives (trous) à la surface de la pointe (band-bending : bb) et avec ΔV_{Ohm} une variation induite par la résistance propre \mathfrak{R} de la pointe traversée par un courant électronique égal au courant ionique émis par cette même pointe.

IV.1.1.b La dispersion énergétique

Le problème d'une dispersion énergétique des ions émis par une pointe en sonde atomique s'est posé rapidement par le passé, notamment car la sonde à impulsions électriques était confrontée à une dispersion importante directement liée à la variation du potentiel électrique pendant l'impulsion électrique contrôlant l'évaporation. En effet, l'impulsion n'étant pas en forme de créneau, en fonction de l'instant de l'évaporation, les ions n'acquiescent pas la même énergie. Cette dispersion se répercute directement sur la résolution des spectres de masse (ou de temps de vol) au travers d'un terme en $\Delta E/E$.

L'utilisation d'impulsions laser a permis de s'affranchir de ce problème en n'utilisant plus qu'un potentiel continu, plus facile à maîtriser. Dans ses travaux Tsong et al⁵ mesurent néanmoins des dispersions en La-APT de l'ordre de quelques eV et proposent plusieurs pistes pouvant expliquer ces dispersions en énergie, toujours présentes.

Tout d'abord la stabilité de l'alimentation électrique fournissant le potentiel continu induit forcément une dispersion, cependant ces alimentations sont précises à quelques dizaines de millivolts près ce qui signifie d'éventuelles dispersions de l'ordre des meV, ce qui reste négligeable.

Il évoque aussi une potentielle contribution thermique à la dispersion mais, là aussi, on se retrouve avec une valeur reliée à un multiple de kT soit à nouveau une valeur en meV et non en eV.

Le troisième paramètre serait quant à lui intrinsèque à la technique de sonde atomique et environ égale à 1eV. Ce phénomène serait directement lié à des variations statistiques lors de l'évaporation des ions avec notamment une ionisation qui se produirait à une distance variable de la surface de la pointe provoquant ainsi de légères fluctuations de potentiel et de champ.

Finalement, la dernière contribution évoquée est liée au phénomène de photo-ionisation résonante des atomes de surface, dans les semi-conducteurs et isolants, pouvant conduire à des dispersions de l'ordre de quelques eV.

Au cours de cette thèse, nous avons donc effectué des mesures de dispersion en énergie sur plusieurs matériaux, afin d'en constater l'évolution d'un matériau à l'autre et surtout de parvenir à expliquer l'évolution de ces valeurs en proposant de nouvelles pistes comme la variation du band-bending sous éclairage laser et la prise en compte de l'effet résistif.

IV.1.2 Band-Bending et effet résistif

Dans le cas des pointes métalliques en La-APT et en FIM on retrouve le potentiel appliqué V_0 à l'apex de la pointe V_{tip} , l'énergie des ions émis est donc connue. Dans le cas d'un semi-conducteur ou d'un isolant, V_{tip} peut être inférieur à V_0 et la différence entre les deux dépend de plusieurs paramètres. Les expériences de FIM et de La-APT se pratiquent à des températures dites cryogéniques (20-80K), et, à ces températures, la densité de porteurs libres dans les matériaux comme Si ou MgO est quasiment nulle. Une pénétration importante du champ électrique à l'intérieur même du matériau est prédite lorsque la pointe n'est pas éclairée par le laser. Ainsi la valeur du potentiel à l'apex de la pointe serait bien inférieure à la valeur appliquée à sa base (FIG I.18⁶). Cependant, on constate expérimentalement, lors des expériences de La-APT, que les valeurs de potentiel utilisées durant les analyses de sonde atomique sont sensiblement les mêmes qu'il s'agisse de métaux, semi-conducteurs voire isolants. On peut donc supposer que la densité de porteurs de charge n'est pas négligeable, comme prévu à cause de la présence d'impuretés (comme un dopage dans le cas de Silicium dopé) ou à cause de la génération de charges par ionisation par impact sous champ intense⁷.

Si on considère que la densité de charges libres n'est plus négligeable alors ces charges vont diffuser dans la pointe sous l'action du champ lorsqu'on applique le potentiel. Jusqu'à venir

annuler le champ interne (écranage du champ) et, dans le meilleur des cas, supprimer la différence de potentiel entre l'apex et la base de la pointe. La différence de potentiel qui généralement reste entre l'apex et la base est appelée ΔV_{bb} et correspond au band-bending induit par le champ. Mise en évidence et calculée par Tsong⁸, cette différence de potentiel correspond à une différence d'énergie potentielle des électrons entre la surface et le volume induite par la pénétration du champ. Ce phénomène d'écranage conduit à l'établissement d'un état stable en fonction des constantes de temps propre à chaque matériau (lié au temps de relaxation diélectrique de celui-ci) : cela peut aller de quelques picosecondes pour le Silicium à plusieurs millisecondes pour du MgO, par exemple. Dans le cas où la différence de potentiel restante après prise en compte du band-bending n'est pas nulle, on peut montrer, à partir des équations de Poisson, que cette différence va dépendre de différents paramètres comme la température, le dopage, la structure de bande, entre autres. Les valeurs du band-bending pour différents matériaux à T=20K sont reportées dans le tableau TAB IV.1.

	Si	GaN	MgO	SiO2
ϵ_r	11.7	9.7	9.8	3.9
$\epsilon_{gap}(eV)$	1.12	3.4	7.8	9
$\Delta V_{bb}(V)$	1.8	3.2	7	6.6
$\Delta V_{bb\text{blaser}}(V)$	1.3	1.1	1.5	2.1

TAB IV.1 : Valeurs du gap, de la constante diélectrique et du band-bending pour divers matériaux⁹

Lors de l'analyse en microscopie ionique, les atomes ionisés du gaz image quittent la surface de la pointe en cédant leurs électrons et le même phénomène se produit lors de l'analyse en sonde atomique mais cette fois avec les atomes de la pointe directement. En prenant ce phénomène en compte on voit que dans les deux cas un courant électronique traverse la pointe, il est égal au courant ionique émis par la pointe. Ainsi on peut anticiper un nouveau terme venant s'ajouter à l'éventuel déficit de potentiel, V_{bb} causé, cette fois, par un effet ohmique comme montré dans la formule (IV.1). Dans cette formule on peut estimer la valeur de \mathfrak{R} à l'aide de la formule (IV.2).

$$(IV.2) \quad \mathfrak{R} = L_{ip} (\mu_c n_c e S_{ip})^{-1}$$

Où $S_{ip} = \pi r_{apex} r_{base}^{10}$ est la valeur moyenne de la section dans le cas d'un cône, μ_c la mobilité des porteurs de charge et n_c la densité de ces porteurs de charge.

Dans le cas où une différence de potentiel entre la base de la pointe et son apex est observable, on a un déficit sur l'énergie des ions émis par rapport à celle qui est attendue. On se retrouve ainsi avec deux causes possibles de déficit en énergie dans les matériaux non-métalliques : d'un côté une contribution « statique » liée au phénomène de band-bending et un autre plus « dynamique » liée directement au courant ionique et donc à l'effet Joule dans la pointe. Ce déficit va donc dépendre de nombreux paramètres qui peuvent expliquer sa valeur variable : densité de charge, mobilité, température, courant.

D'ores et déjà on peut s'attendre à une différence notable entre des mesures en microscopie ionique et en sonde atomique. Le courant en FIM est d'environ 10^4 fois plus élevé qu'en APT, ainsi nous pouvons anticiper le fait que, si en FIM on trouve des déficits de l'ordre de quelques volts liés à la partie résistive sur du Silicium, cette contribution sera complètement négligeable pour une mesure en sonde atomique. A l'inverse, dans le cas du MgO et de sa résistivité bien plus importante, si on se réfère aux quelques volts mesurés en sonde par Chen et al¹ nous pouvons espérer trouver en FIM des valeurs supérieures à la centaine de volts.

Reste encore un dernier paramètre à prendre en compte dans ces estimations et calculs : l'illumination laser de la pointe. En effet, lorsque la pointe est éclairée par le faisceau laser, une densité importante de charges libres (paires électron-trou) peut être créée par phénomène de photo-absorption. Lorsque c'est le cas on assiste à un changement dans le niveau de Fermi qui se divise en deux niveaux distincts suivant si l'on considère les trous ou les électrons. Ces nouveaux niveaux peuvent être calculés comme étant fonction de la densité de porteurs créés par le faisceau laser. En utilisant les équations de Poisson avec ces nouvelles données on peut alors recalculer le Band-Bending en sachant que dans le cas de l'illumination laser en sonde atomique et microscopie ionique on peut créer des surdensités de porteurs à chaque impulsion allant de 10^{16} à 10^{23} cm⁻³ en fonction du matériau, de la longueur d'onde et de la puissance^{11,8}. On obtient ainsi des nouvelles valeurs de Band-Bending ($\Delta V_{bblaser}$) reportées dans le TAB IV.1. Ces valeurs sont bien inférieures aux valeurs sans laser.

Outre une contribution via le band-bending, l'illumination laser a aussi un effet sur la contribution résistive liée à l'effet Joule. En effet comme la densité de porteurs augmente dans

le matériau à cause de l'illumination, la résistivité de celui-ci et donc la résistance de la pointe diminue et par la même occasion le déficit créé à courant constant.

IV.2 Le modèle du comportement photo-résistif

Nous avons déjà évoqué la possibilité de prendre en compte un effet de la résistance sur une éventuelle variation de l'énergie des ions, c'est pourquoi nous allons expliquer quelles sont les raisons qui justifient cet intérêt pour ce paramètre bien souvent négligé en La-APT et en FIM.

Pour commencer, en observant simplement le comportement en évaporation de différents types de matériaux, on s'aperçoit rapidement d'une différence de comportement. Dans le TAB IV.2 nous avons représenté la résolution en masse à 50% mesurée lors de l'analyse en La-APT sur une sonde linéaire de 10 cm pour différents matériaux et on remarque une nette différence entre les métaux et semi-conducteurs d'un côté qui ont une résolution en masse proche de la limite fixée par la configuration expérimentale (environ 700), et les isolants, où la résolution en masse est bien plus faible.

Matériaux	Fe	GaN	Si	MgO	SiO ₂	Ge ₁₅ Sb ₈₅ /SiO ₂
Résolution maximale à 50%	700	700	700	300	250	75

TAB IV.2 : Résolution maximale mesurée en fonction des matériaux lors de l'analyse en La-APT sur une sonde linéaire de 10cm de longueur de vol.

La résolution en masse à 50% est à la fois influencée par la variation du temps d'évaporation et par la variation de l'énergie des ions comme nous le verrons par la suite. Ainsi pour déterminer quelle est la contribution la plus importante, nous avons analysé ces matériaux dans une La-APT avec une longueur de vol environ 6 fois plus importante de manière à réduire la contribution de la partie temporelle. Les résultats sont reportés en TAB.IV.3.

Matériaux	Fe	GaN	Si	MgO	SiO ₂	Ge ₁₅ Sb ₈₅ /SiO ₂
Résolution maximale à 50%	3000	3000	1600	400	400	150

TAB IV.3 : Résolution maximale mesurée en fonction des matériaux lors de l'analyse en La-APT sur une sonde linéaire de 57cm de longueur de vol.

On constate, une fois encore, une excellente résolution en masse des métaux/semi-conducteurs et une mauvaise résolution des isolants. Ce résultat confirme l'influence majeure des paramètres énergétiques sur la résolution en masse à 50% dans le cas des isolants. Nous pouvons remarquer sur ces données que la résolution est donc décroissante avec la résistivité des matériaux.

Si la résistivité des matériaux joue un rôle, alors nous devons plutôt parler de photo-résistivité car un diélectrique peut voir sa résistivité changée par son illumination comme l'évoquaient déjà les travaux de Sakurai et al¹². Une conséquence de cet effet est visible dans les travaux de Chen et al¹ reportés en FIG IV.2 : lors de l'analyse à potentiel constant d'une pointe de MgO, une variation du temps de vol a été constatée en fonction de l'éclairement laser. En prenant en compte l'équation de temps de vol (I.7), seule une variation du potentiel à l'apex peut expliquer une telle modification de l'énergie des ions. Comme l'énergie augmente avec l'éclairement laser, dans hypothèse d'une contribution photo-résistive, cela relie directement une diminution de la résistivité à un accroissement de l'énergie des ions émis.

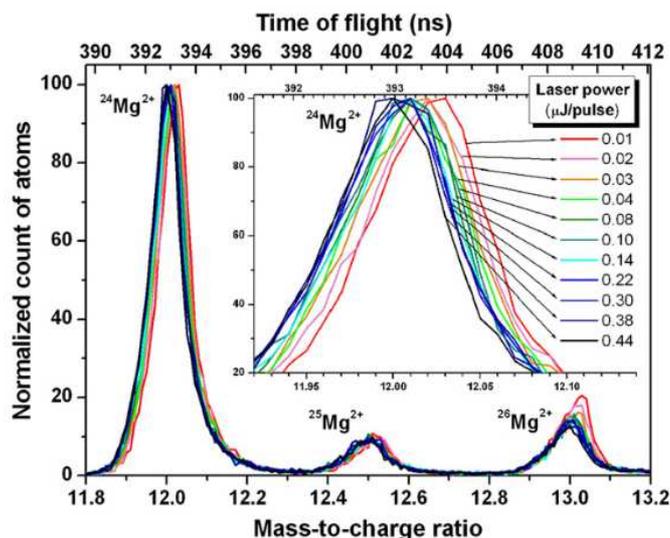


FIG IV.2 : Variation du temps de vol mesuré par Chen et al¹ lors de l'analyse en La-APT d'une pointe de MgO à potentiel V_{tip} constant et pour différentes valeurs de puissance du laser UV.

Pour confirmer cette influence de la résistivité sur le déficit en énergie des ions, nous avons réalisé la même expérience que Chen et al¹ mais sur un matériau plus résistif, en l'occurrence une pointe de SiO₂. Le résultat de cette expérience est reporté en FIG IV.3. On observe une variation du temps de vol de plus de 15% en variant la puissance laser d'un simple facteur trois alors que pour l'expérience de Chen et al¹ sur le MgO une variation de 0.1% sur le temps de vol a été reportée en variant la puissance laser d'un facteur 40.

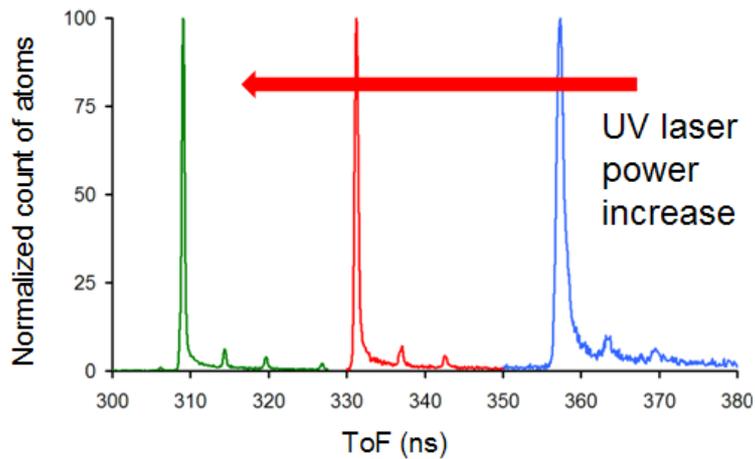


FIG IV.3 : Mesure de temps de vol effectuée lors de l'analyse en La-APT linéaire de 10cm d'une pointe de SiO₂ à potentiel constant et avec un laser UV à 343nm. L'énergie par impulsion est de 18nJ pour la courbe bleue, 39nJ pour la rouge et 57nJ pour la verte. Les pics représentés sont les isotopes de Si²⁺.

La présence du même phénomène, très amplifié dans ce cas, vient confirmer l'importance de la photo-résistivité dans cette variation de l'énergie des ions émis en La-APT. Il est alors possible d'expliquer de manière simplifiée l'influence de la photo-résistivité (FIG IV.4).

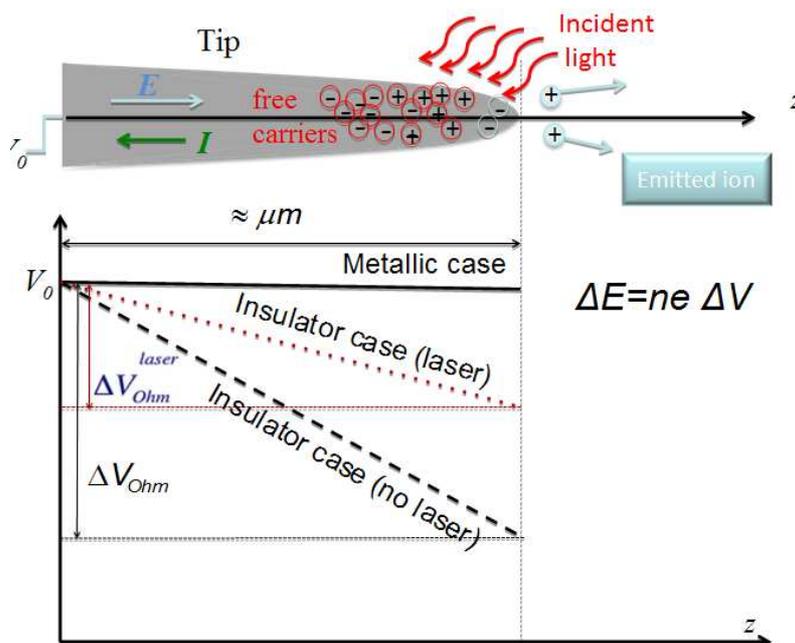


FIG IV.4 : Modèle de la photo-résistivité appliqué à une pointe dans le cadre d'une analyse en La-APT. La courbe pleine montre l'évolution du potentiel le long de la pointe dans le cas métallique, la ligne discontinue le cas d'une pointe diélectrique sans illumination et la ligne en pointillé le cas de cette même pointe avec illumination laser.

Lors de l'évaporation de la pointe pendant son analyse en La-APT, les atomes de surface sont ionisés puis projetés sur le détecteur. Durant cette ionisation, des électrons sont cédés à la pointe et, à cause de sa polarisation positive, sont évacués de l'apex vers la base sous l'effet de la force électrostatique. Ce mouvement d'électrons induit alors un courant électronique égal au courant ionique émis depuis la pointe et ce courant passe à travers la résistance de la pointe induisant une chute de potentiel à l'apex de la pointe. Cette chute est directement proportionnelle au déficit en énergie des ions.

Lorsque la pointe est illuminée, on assiste à une photo-génération de porteurs de charges à l'intérieur de celle-ci⁹, en augmentant la densité de porteurs de charge (n_c) on réduit la résistance de la pointe qui est inversement proportionnelle à n_c (IV.2).

Ainsi ce modèle prédit le phénomène observé expérimentalement : lors de l'augmentation de la puissance laser, n_c augmente réduisant ainsi \mathfrak{R} et donc la chute de potentiel et le déficit en énergie des ions.

Les différents phénomènes que nous cherchons à prouver viennent d'être présentés. Pour réaliser les mesures de dispersion et déficit en énergie des ions nous avons décidé d'utiliser une configuration de sonde atomique particulière, sensible à l'énergie des ions.

IV.3 Le FlexTap : un spectromètre énergétique des ions

Pour cette étude sur l'énergie des ions lors de leur évaporation par effet de champ en sonde atomique laser, nous avons utilisé un modèle de La-APT nommée FlexTap produit par CAMECA et dont la particularité est d'être dotée de lentilles électrostatiques. Le but de ces lentilles est de permettre une modulation des trajectoires des ions évaporés afin d'engendrer un gain d'angle de vue sur la pointe et de résolution temporelle. Cette sonde est aussi utilisable en mode microscopie ionique à effet de champ (FIM).

IV.3.1 Configuration expérimentale

La géométrie interne de la chambre de cette sonde est représentée FIG IV.5. Dans cette sonde on retrouve les divers modules propres à toute sonde atomique tomographique laser comme, en premier lieu, un détecteur sensible en position et en temps composé de galettes de micro canaux polarisées situées devant une ligne à retard permettant de donner la position de l'impact des ions. Comme tout système de détection, il n'affiche pas un rendement de 100% et dans notre cas il est d'approximativement 75%.

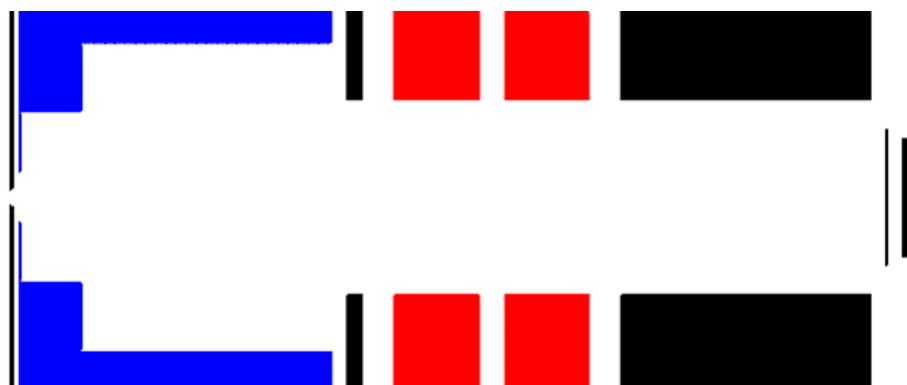


FIG IV.5 : Géométrie interne du FlexTap en mode sonde : En rouge les lentilles électrostatiques accélératrices (en mode sonde) et en bleu la lentille décélératrice. Les autres parties de la sonde sont à un potentiel nul et la pointe se trouve à gauche du dispositif.

L'échantillon est maintenu à l'entrée du dispositif à une température cryogénique (entre 20 et 100K) et la pression dans la chambre d'analyse est de l'ordre de 10^{-10} mbar lors des analyses de sonde. Pour ce qui est du potentiel appliqué à la pointe il est possible d'aller jusqu'à 15kV. Quant au laser assistant l'évaporation il s'agit d'un laser de longueur d'onde fondamentale $\lambda=1030$ nm pulsé à 50kHz (100kHz en mode FIM) avec une durée d'impulsion d'environ 500fs. Pour obtenir plusieurs longueurs d'onde on utilise le doublage et le triplage de fréquence (vert : 515nm et UV : 343nm). La puissance utilisée durant les analyses est comprise dans une gamme allant de 10^{-3} à 10^{-1} GW/m². Le faisceau laser est polarisé axialement par rapport à l'axe de la pointe.

La chambre d'analyse, de longueur 57 cm, est dotée de trois lentilles électrostatiques permettant la déflexion de la trajectoire des ions durant leur course. Un changement des polarisations (TAB IV.4) permet ainsi d'obtenir divers effets dont une focalisation plus ou moins poussée des trajectoires. Ainsi en combinant les lentilles avec un diaphragme dont l'ouverture est variable on peut sélectionner un certain angle de vue durant l'analyse (entre 4° et 30°). Les configurations de polarisation des lentilles utilisées dans cette étude sont reportées en TAB IV.4 qu'il s'agisse du mode FIM ou La-APT. On se retrouve, ainsi, doté d'une sonde avec un temps de vol de plusieurs μ s, une incertitude $\Delta t/t$ de l'ordre de 10^{-4} en prenant $\Delta t \approx 1$ ns et un grand angle de vue.

	OFF	15°	30°
AP Lens 1	0	0.8847	0.9924
AP Lens 2 & 3	0	-0.55	-0.4667
FIM Lens 1	0	1.005	0.982
FIM Lens 2	0	0	-0.4
FIM Lens 3	0	0	1.236

TAB IV.4 : Différentes configurations de lentilles permettant de varier l'angle de vue en mode sonde et en mode FIM. Les valeurs correspondent aux coefficients appliqués à la valeur du potentiel appliqué à la pointe pour obtenir celui des différentes lentilles.

Dans la configuration du mode FIM le détecteur vient s'insérer sur la trajectoire des ions en amont du détecteur sonde (environ 12.5cm). Comme sa taille est plus petite et que la distance

n'est plus la même on doit changer les potentiels de lentille pour bénéficier du même champ de vision sur la pointe.

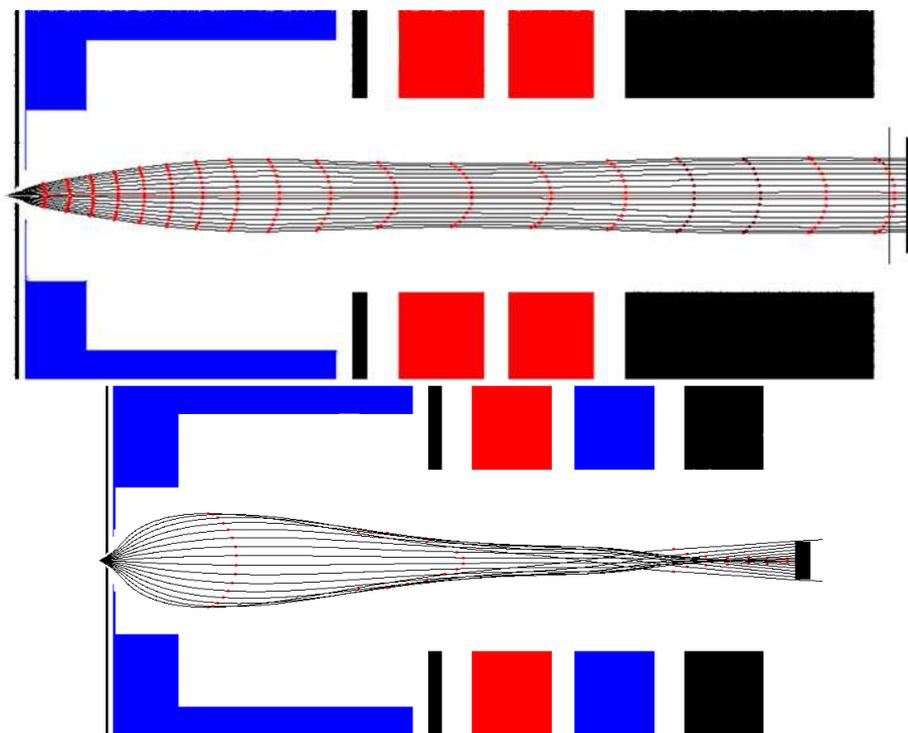


FIG IV.6 : Exemple de trajectoires simulées du fonctionnement du FlexTap. Les points symbolisent la position des isochrones (100ns en haut et 500ns en bas). La configuration utilisée en haut est celle du mode sonde atomique 15° et en bas celle du FIM 30°. Les couleurs utilisées sont les même que pour la FIG IV.5.

Néanmoins, malgré les avantages cités précédemment, l'introduction du système de lentille présente aussi quelques défauts. En effet, le temps de vol étant élevé, il en limite d'autant la vitesse d'analyse : il est nécessaire de laisser le temps aux ions d'atteindre le détecteur avant d'envoyer une seconde impulsion (en l'occurrence à 50kHz cela laisse 20 μ s de temps de vol maximum). Un autre problème réside dans le fait que plus les trajectoires des ions sont complexes comme montré en FIG IV.6 (notamment aux grands angles), et plus il y a une différence de temps de vol entre les différentes trajectoires (de l'ordre de plusieurs % : FIG IV.7) qui va nuire à la résolution temporelle.

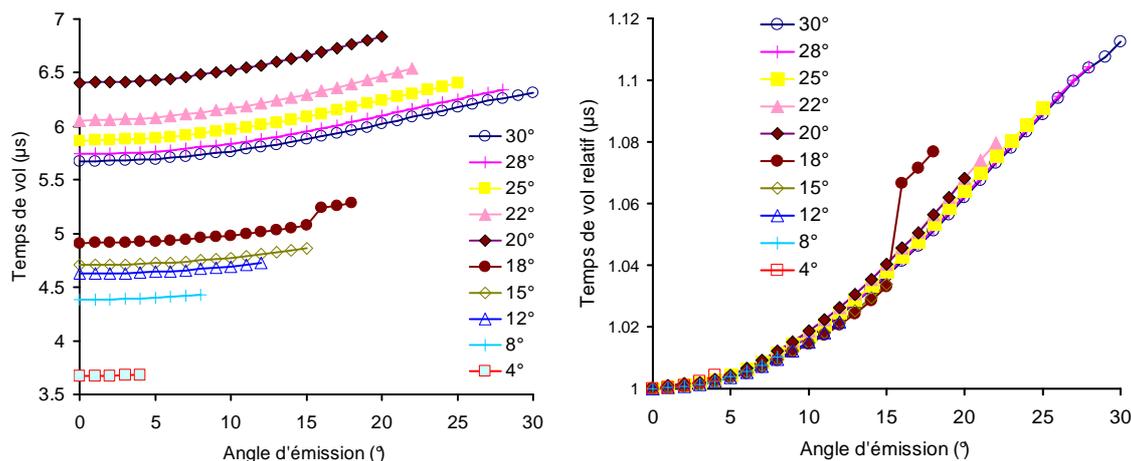


FIG IV.7: Répartition des temps de vol en fonction de l'angle d'émission à la surface de la pointe en fonction des différents modes de fonctionnement du FlexTap en mode sonde laser. Valeurs absolues à gauche et relatives à droite.

De plus : le calcul des trajectoires n'est valable que si les ions émis possèdent bien l'énergie anticipée à partir de la valeur du potentiel appliqué.

Si le déficit en énergie des ions peut se révéler particulièrement néfaste pour l'analyse de certains matériaux en FlexTap, avec un angle de vue biaisé et une résolution dégradée, il peut en revanche être aussi mesuré en utilisant la sonde FlexTap. Ainsi, en mesurant les biais sur les trajectoires et temps de vol prévus, il nous est possible de mesurer à la fois les déficits et les dispersions en énergie avec des précisions de l'ordre du ‰. Le paramètre que nous allons choisir de visualiser va dépendre du type de technique utilisé : dans le cas du FIM, les données spatiales (ce sont les seules observables) et, dans le cas de la sonde, les données temporelles (bien plus précises : sensibilité <math><1\text{ns}</math> en sonde contre $>10\mu\text{s}$ en FIM).

IV.3.2 Principe des mesures de déficit en FIM

Nous avons vu précédemment (paragraphe IV.1.1.a) que l'illumination laser de la pointe peut induire un changement de distribution du champ électrique dans et autour de la pointe et changer la valeur du potentiel à l'apex de plusieurs volts. Le FlexTAP, que ce soit en configuration FIM ou Sonde, a une sensibilité de l'ordre du volt à tout changement de potentiel de surface. Nous avons observé les variations de potentiel à l'apex de pointes de divers matériaux en configuration FIM, notamment les semi-conducteurs (comme le Silicium) et les isolants (comme le MgO). Nous avons montré qu'il est possible d'imager ces deux

matériaux par FIM avec une résolution suffisante pour mettre en évidence les principaux axes cristallographiques comme visibles sur la FIG IV.8.

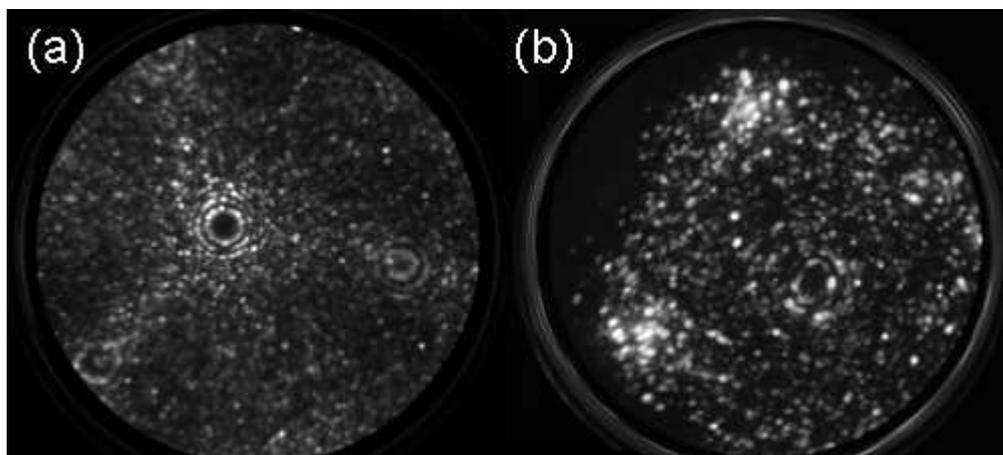


FIG IV.8 : Exemple d'images FIM obtenues sur du (a) silicium dopé p à 10^{18}cm^{-3} en mode FlexTAP 30° à 80K et sous mélange Ne-He ($3.10^{-6} \text{ mbar}/1.5.10^{-5} \text{ mbar}$) et sur du MgO (b) sur LawaTAP (FIM linéaire) avec 10^{-5} mbar de Ne à 80K.

Le choix d'utiliser le mode FIM par rapport au mode sonde pour effectuer des mesures de déficit en potentiel à l'apex se base sur plusieurs arguments :

- Pour observer un effet du courant, dans la mesure où on cherche à mettre en évidence une contribution résistive, il est préférable d'avoir un courant relativement important (de l'ordre du pA). Notons que le courant en sonde atomique est environ 10^4 fois inférieur à celui obtenu en FIM.
- Pour mesurer une variation de grandissement sur le détecteur, il est préférable d'imager une zone fixe de la pointe, or en sonde on évapore la surface. Ceci induit une modification de la géométrie de pointe et des zones d'émission. Inversement, en mode FIM, l'image est fixe puisqu'on n'évapore pas les atomes constituant la pointe.
- Si en sonde l'application du laser est obligatoire afin de réaliser les mesures temporelles propres à la spectrométrie de masse, en FIM l'ionisation peut être continue et il est ainsi possible d'imager sans laser. Nous pouvons ainsi mesurer des différences de grandissement de l'image d'une pointe éclairée ou non.

Ces différents points expliquent notre choix d'effectuer la majorité de nos mesures en mode FIM, néanmoins le mode sonde présente aussi des avantages :

- Contrairement au mode FIM nous pouvons connaître précisément la valeur du courant émis par la pointe à partir du flux d'évaporation de la pointe.
- Les variations de temps de vol ne sont mesurables que par analyse en La-APT.

Nous avons ensuite dû déterminer quelles configurations de lentilles permettraient d'avoir une simple équivalence entre la variation de grandissement de l'image et la variation de potentiel à l'apex de la pointe. Le choix a été réalisé à l'aide de simulations numériques des trajectoires des ions ayant différents déficits en énergie dans les diverses configurations. Trois paramètres doivent être pris en compte :

- L'angle de vue sur la pointe : plus l'angle est important et plus le signal collecté est intense donc facile à traiter. De plus, une plus grande zone imagée permet une meilleure estimation de la variation de grandissement à partir des structures cristallographiques.
- La fonction de transfert image/déficit, si celle-ci est simple (linéaire par exemple) il est plus facile d'obtenir une bonne précision pour la conversion.
- La plage de mesure accessible : plus la décélération initiale des ions est forte et plus la plage de déficit potentiellement mesurable est faible car le seuil de coupure, au-delà duquel les ions sont réfléchis par la première lentille au lieu d'être simplement réfractés, est élevé.

En prenant en compte tous ces paramètres, nous avons finalement retenu deux configurations qui nous paraissaient remplir au mieux nos conditions en fonction des deux types de matériaux semi-conducteurs et oxydes. En l'occurrence, la configuration 15° pour les semi-conducteurs et la 30° pour les oxydes, représentées en FIG IV.9 et dont les coefficients de lentilles sont reportés au TAB IV.4.

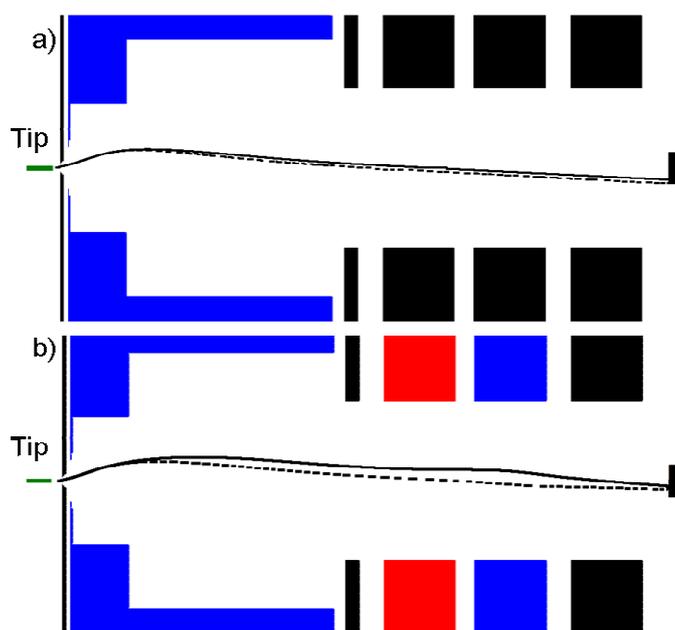


FIG IV.9 : Trajectoire simulée d'un ion émis en FIM avec un angle de 12° à la surface de la pointe sans déficit pour la ligne continu et avec (a) 0.5% de déficit en mode 15° et (b) 2% de déficit en mode 30°

Dans le cas des semi-conducteurs (Si) le déficit est relativement faible ($<1\%$ du potentiel appliqué), donc la configuration à 15° est la plus efficace. En effet, elle nous permet d'obtenir des images bien nettes même pour des ions ayant un déficit d'environ 1% . De plus la fonction de transfert image/déficit est linéaire, comme montré en FIG IV.10. On peut ainsi mesurer la différence de grandissement des images FIM pour deux conditions d'illuminations laser différentes. On calcule alors le rapport des positions radiales des sites émissifs : R/R_0 . Grâce à la fonction de transfert image/déficit, il est ainsi possible de connaître la différence relative de déficit de nos mesures expérimentales. Enfin, pour obtenir les valeurs absolues, dans le cas des matériaux semi-conducteurs à faibles déficit, on fait l'hypothèse que sous forte illumination laser on annule le déficit : $\Delta V=0$, comme discuté en détail dans le paragraphe IV.4.3.

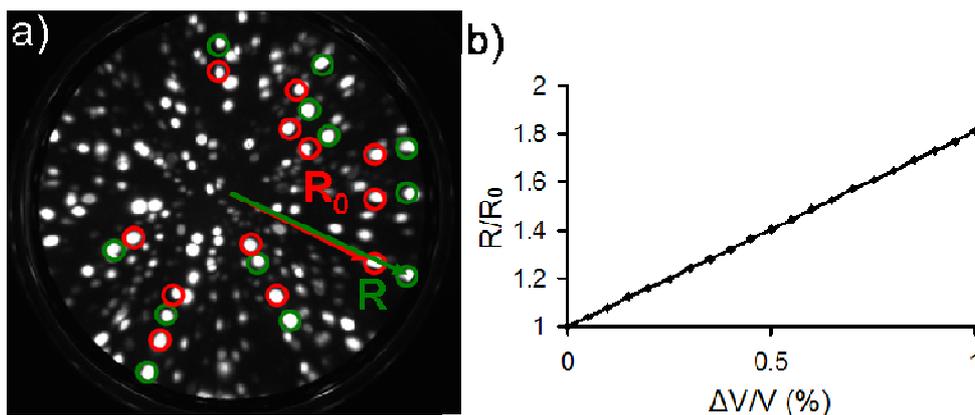


FIG IV.10 : (a) Comparaison de la position sur le détecteur avec laser UV (rouge) et sans laser (vert) à 20K sur du Si non dopé sous Ne à 10^{-5} mbar et en mode 15° . (b) Evolution simulée du rapport des positions des sites émissifs avec et sans laser en fonction du déficit en potentiel à l'apex.

Dans le cas des isolants (ici MgO) nous avons plutôt choisi d'utiliser le mode 30° . En effet, les déficits de plusieurs % reportés sur ce type de matériaux nécessitent un freinage initial moins important. Dans le cas du mode 30° , il est possible de mesurer des déficits jusqu'à environ 4%, ce qui correspond à la gamme de déficit mesuré sur ce matériau. Néanmoins dans ce cas de figure on est confronté à un problème : l'image obtenue perd sa résolution spatiale et devient complètement floue comme mis en évidence en FIG IV.11.

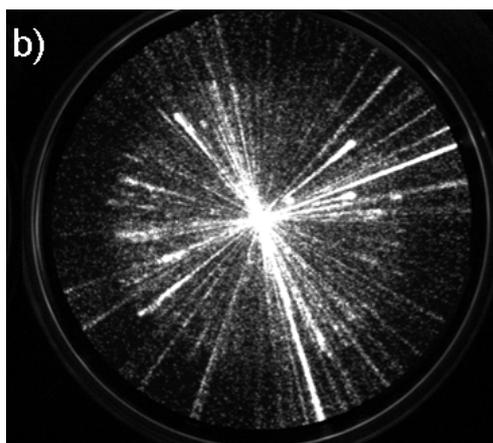


FIG IV.11 : Exemple d'image obtenue sur MgO à 80K et sous 10^{-5} mbar de Néon en mode 30° FlexTAP.

Ce phénomène, très handicapant, dans l'observation de la surface de la pointe, peut néanmoins s'expliquer simplement par la présence de la lentille électrostatique et l'utilisation

du mode 30° couplé à un déficit en énergie élevé (plusieurs % soit quelques centaines de volts). En effet, si on trace la répartition des impacts des ions sur le détecteur en fonction de leur angle d'émission pour un déficit donné, comme sur la FIG IV.12, on remarque que la fonction de transfert de la projection des ions n'est pas bijective et que plusieurs trajectoires peuvent frapper la même zone du détecteur ce qui empêche toute représentation directe de la surface et, par la même occasion, une mesure du déplacement des sites émissifs comme nous avons pu le faire en mode 15° , sur le Silicium.

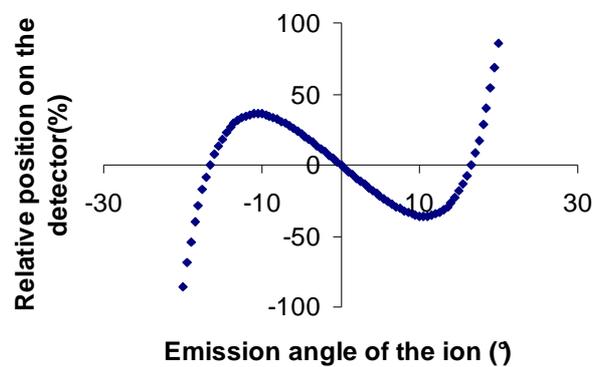


FIG IV.12 : Représentation de la position relative des impacts sur le détecteur en fonction de l'angle d'émission des ions pour un déficit de 3.75% et l'utilisation du mode FIM 30°

Néanmoins, on peut remarquer sur l'image FIM de la FIG IV.13 qu'une zone de l'image est plus lumineuse et entourée d'une zone sombre. Cette répartition peut se retrouver sur la FIG IV.12: la zone comprise entre les deux points d'inflexion de la courbe collecte une grande majorité des trajectoires : toutes les trajectoires entre -20° et 20° (dans les conditions de la FIG IV.12) sont focalisées sur une zone inférieure à la moitié du diamètre du détecteur, soit un quart de la surface, alors que le reste du détecteur ne collecte que quelques degrés d'émission. Il est alors possible de tracer le rayon de cette zone lumineuse sur le détecteur en fonction du déficit en potentiel à l'apex de la pointe, comme sur la FIG IV.13 c.

L'apparition des « lignes » sur le détecteur est causée par les trajectoires extrêmes : en effet les trajectoires émises avec les angles collectés les plus grands sont très sensibles à la fois aux changements de position et de potentiel. De petites fluctuations rapides suffisent à changer la projection de cette zone émettrice qui balaye alors tout le détecteur créant cet effet de « ligne ».

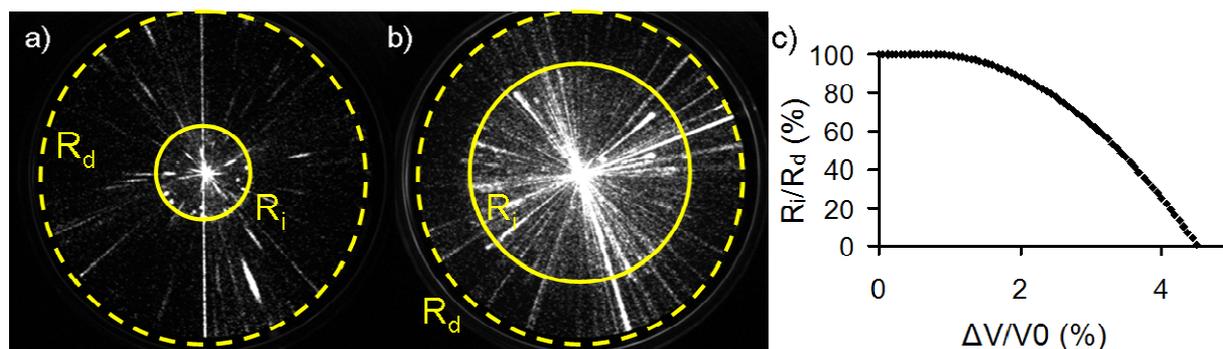


FIG IV.13 : Images FIM obtenues sur MgO à 80K avec 10^{-5} mbar de Néon en mode 30° . (a) sans laser et (b) avec laser UV et $I=0.1\text{GW}/\text{cm}^2$. (c) Rapport de la taille de la zone lumineuse sur la taille du détecteur en fonction du déficit en énergie à l'apex de la pointe.

Malgré les contraintes annoncées il nous est donc tout à fait possible de mesurer des déficits en énergie des ions sur un matériau tel que le MgO à l'aide du mode 30° , grâce notamment à ce contraste lumineux. Cette méthode possède d'ailleurs un avantage par rapport au mode 15° : il suffit d'une mesure du diamètre de l'image sur le détecteur pour obtenir un déficit absolu, dans le cadre de la mesure à 15° il faut comparer deux mesures et donc on obtient une variation relative du déficit en énergie.

IV.3.3 Principe des mesures de dispersion en énergie en La-APT

L'utilisation de la première lentille du FlexTap induit un ralentissement des ions important, et comme le montre la FIG IV.14, plus le freinage appliqué est important ($V_{\text{lens1}} \approx V_{\text{tip}}$) et plus la sensibilité du temps de vol au changement de potentiel V_{tip} est importante.

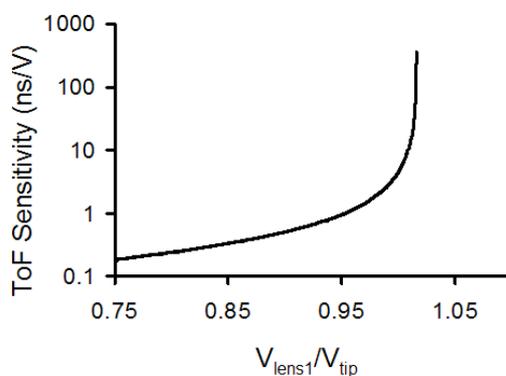


FIG IV.14 : Calcul numérique de la sensibilité du temps de vol en fonction du rapport entre le potentiel appliqué à la première lentille et le potentiel à l'apex de la pointe analysée avec le FlexTap.

Il est donc possible d'utiliser aussi cet instrument de manière à effectuer des mesures de dispersion énergétique. Si on se base sur l'expression du temps de vol des ions (I.7) et que l'on s'intéresse à la dispersion temporelle mesurée lors de l'acquisition (σ_{ToF}) on se rend compte que:

$$(IV.4) \quad \sigma^2_{ToF} = \left(\frac{\partial ToF}{\partial E} \right)^2 \sigma^2 E + \left(\frac{\partial ToF}{\partial \varepsilon} \right)^2 \sigma^2 \varepsilon$$

Avec E l'énergie de l'ion, ε la durée d'évaporation et ToF le temps de vol.

Nous pouvons ainsi observer que la largeur temporelle des pics sur les spectres de temps de vol est liée à deux facteurs : d'un côté la dispersion énergétique des ions qui est la grandeur que nous souhaitons mesurer dans cette étude et de l'autre côté une dispersion temporelle induite par la durée du phénomène d'évaporation. Il est ainsi important de parvenir à dissocier les deux contributions de manière à obtenir une valeur de dispersion énergétique fiable.

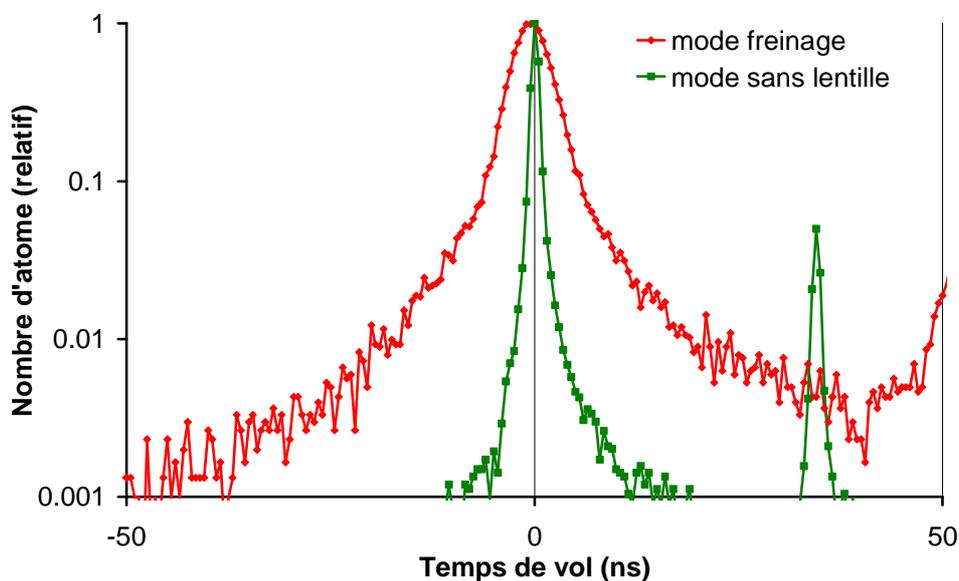


FIG IV.15 : Exemple de mesure de la dispersion temporelle d'un pic de Si^{2+} à 14 uma analysé à 80K en UV (343nm) sans lentille (courbe verte) et avec le mode de freinage avec $V_{lens}=0.99V_{tip}$ (courbe rouge)

Pour parvenir à extraire l'information énergétique de l'expérience, nous réalisons deux séries de mesure, comme montré en FIG IV.15 :

Une première analyse du matériau en mode vol libre (sans alimenter les lentilles), ainsi on obtient :

$$(IV.5) \quad \sigma^2 ToF = \frac{L^2 m}{8E^3} \sigma^2 E + \sigma^2 \varepsilon$$

Avec L la longueur de vol et m la masse de l'ion.

Ensuite on utilise le mode de freinage décrit précédemment ($V_{lens1} = 0.99V_{tip}$, $V_{lens2} = 0$ et $V_{lens3} = 0$) pour obtenir une nouvelle valeur de dispersion temporelle mais cette fois on a :

$$(IV.6) \quad \sigma^2 ToF = K^2 \sigma^2 E + \sigma^2 \varepsilon$$

Où K est le coefficient de proportionnalité entre la variation de potentiel à l'apex de la pointe et la variation du temps de vol.

Cette valeur K est déterminée expérimentalement en imposant un changement fixe de potentiel à la pointe et en mesurant la variation de temps de vol induite, en restant sur des changements faibles (quelques dizaines de volts) de manière à pouvoir approximer le résultat par une fonction linéaire. Ainsi $K = \Delta ToF / \Delta E$ avec ΔToF le décalage de temps de vol et ΔE le décalage en énergie imposé par une marche de potentiel. En combinant les équations (IV.5) et (IV.6) on peut ainsi obtenir directement les contributions temporelles et énergétiques contribuant à la largeur temporelle de nos pics sur les spectres en temps de vol : on obtient alors l'expression de la variation de temps d'évaporation $\sigma\varepsilon$ et la variation de l'énergie des ions σE avec les formules (IV.7):

$$(IV.7) \quad \sigma\varepsilon = \sqrt{\frac{A\sigma_{tof}^2 - B\sigma_{tof}^2}{A - B}} \quad \text{et} \quad \sigma E = \sqrt{\frac{AB(\sigma_{tof}^2 - \sigma_{tof}^2)}{B - A}}$$

$$\text{Avec } A = \frac{8E^3}{Lm} \quad \text{et} \quad B = \frac{\Delta V}{\Delta tof}$$

Maintenant que nos diverses procédures de mesure de l'énergie des ions émis en FIM et en La-APT sont définies, aussi bien dans le cas de déficits que de dispersions, nous pouvons nous intéresser aux résultats obtenus par ces méthodes et à leur interprétation physique.

IV.4 Mesures de déficit en énergie et influences des différents paramètres expérimentaux

Dans cette partie, nous avons cherché à observer et à quantifier l'effet résistif présenté dans la partie IV.2, qui, et nous le montrerons, est la cause principale des variations de potentiels à l'apex de la pointe sous éclairage laser.

IV.4.1 Influence du courant ionique émis

Dans l'optique de confirmer notre modèle résistif, il est important d'observer l'évolution de la chute de potentiel à l'apex de la pointe en fonction du courant émis. Or, en microscopie ionique à effet de champ, le courant électronique traversant la pointe est égal au courant ionique émis par la pointe, donc proportionnel au nombre d'atomes de gaz qui viennent s'ioniser près de l'apex de la pointe.

Cependant dans notre configuration expérimentale FIM, nous n'avons pas la possibilité de mesurer le courant ionique reçu par notre détecteur ni le courant traversant la pointe. Ainsi si l'on veut observer un effet du courant sur le déficit en énergie (qui doit augmenter en suivant la loi d'Ohm d'après notre modèle), nous pouvons mesurer l'évolution du déficit en fonction de la pression de gaz introduit dans la chambre d'analyse FIM, comme reporté sur la FIG IV.16.

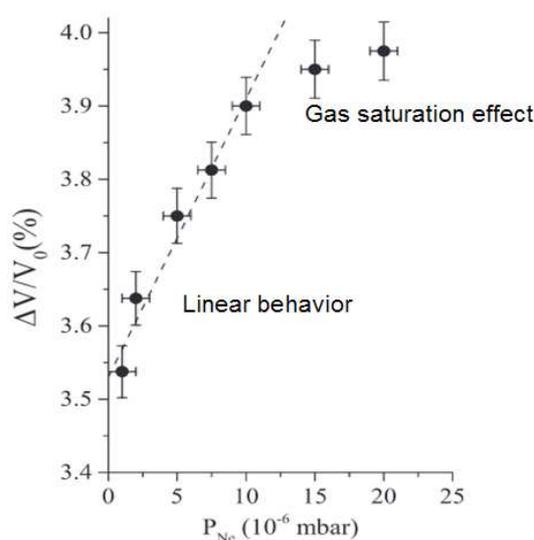


FIG IV.16 : Evolution du déficit en énergie relatif des ions sur une pointe de MgO en fonction de la pression de Ne à 20K. Mesure effectuée avec le mode FIM 30° du FlexTap.

Comme attendu, nous observons une variation du déficit en énergie des ions avec la pression de gaz : plus la pression est importante, plus l'intensité du courant est importante (même si la relation entre les deux n'est pas linéaire¹³) et plus le déficit en énergie augmente, confortant l'idée selon laquelle le déficit suit une loi d'Ohm. A forte pression on observe une saturation du déficit qui s'explique par une efficacité d'ionisation du gaz plus faible car les principales zones d'émission tendent à être saturées en gaz. A l'opposé, à plus faibles pressions la luminosité de l'image FIM devient trop faible pour que l'image soit traitée. Néanmoins, entre les deux extrêmes, nous avons une relation quasi-linéaire entre la pression et le déficit ce qui se trouve être la tendance attendue. La dépendance en courant est une étude qu'on mènera plus en détail dans le paragraphe IV.4.6 grâce à des mesures en sonde atomique, pour lesquelles le flux est directement proportionnel au courant ionique émis par la pointe.

IV.4.2 Influence de la température et du dopage

Un des premiers paramètres testé et jouant un rôle dans la présence d'un déficit en énergie mesurable en FIM est la température. Il s'agit en effet d'un paramètre facilement ajustable sur le FlexTap et c'est pourquoi nous avons essayé de mesurer l'évolution du déficit en énergie des ions issus d'un semi-conducteur (Si) et un isolant (MgO) à la fois à 20K et à 80K, en gardant les autres paramètres constants. Par la même occasion, nous avons pu analyser l'influence de la présence d'un dopage sur le déficit en énergie, dans le cas du Silicium.

Dans le cas du Silicium, on peut mesurer un déficit en énergie sur les différents échantillons testés à 20K, dopés p, n ou sans dopage. Par contre, on n'observe aucun changement de grandissement de l'image sur le détecteur lorsqu'on travaille à 80K, donc aucun déficit en potentiel (de l'ordre du volt), comme reporté en TAB IV.5.

Température	Dopé p (10^{18}cm^{-3})	Dopé n (10^{18}cm^{-3})	Non-Dopé
80K	0%	0%	0%
20K	0.1-0.2%	0.05-0.1%	0.3-0.6%

TAB IV.5 : Déficit relatif du potentiel à l'apex d'une pointe de Silicium en fonction de la température et du dopage. Mesures effectués à l'aide de la configuration FIM 15° du FlexTap.

Nous pouvons donc conclure qu'à 80K le nombre de charges libres dans le Silicium est assez élevé pour que la résistivité soit si faible que la chute de potentiel reste inférieure à 1V (précision de notre mesure). Dans le cas 20K, par contre, le nombre de charges libres a suffisamment décru pour induire un déficit mesurable (de quelques volts à quelques dizaines de volts suivant les cas).

De plus, nous retrouvons bien le fait que le Silicium non dopé possède un déficit plus important que le dopé, lié à une résistivité plus élevée que le Si dopé puisqu'il dispose de moins de charges libres.

Dans le cas du MgO nous pouvons comparer la mesure effectuée sur le déficit à la fois à 20K et à 80K comme indiqué sur la FIG IV.17.

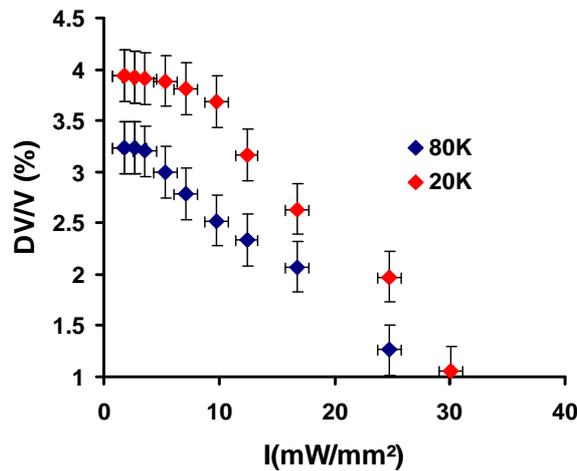


FIG IV.17 : Evolution du déficit en énergie d'une pointe de MgO à 8kV en fonction de l'intensité du laser UV (343nm) et de la température. Mesure effectuée en mode FIM 30° du FlexTap.

Sur ce matériau nous pouvons clairement observer un déficit en potentiel (énergie) important dans les deux cas puisqu'il se situe aux alentours de 3.25% du potentiel appliqué à la pointe à 80K et 4% autour de 20K (soit 350V à 8kV). Comme attendu on retrouve de nouveau un déficit plus important avec une température plus basse toujours à cause du nombre de charges libres plus faible à 20K et donc une valeur de la résistivité plus importante.

Ces deux mesures permettent de confirmer qu'à température cryogénique et sans laser on dispose encore de suffisamment de charges libres pour annuler en grande partie le champ

interne à la pointe et réduire le déficit suffisamment pour imager notre pointe en FIM. D'ailleurs dans le cas des semi-conducteurs la valeur de température 20K est juste suffisante à obtenir un léger déficit en énergie des ions en FIM. Ceci justifie pleinement le fait qu'on n'observe aucun effet de déficit en énergie en sonde atomique (où le courant ionique est 10^4 fois plus faible). Néanmoins dans le cas des isolants (ici MgO) on voit que même à 80K le déficit est de plusieurs %, ce qui doit rester mesurable en sonde atomique.

IV.4.3 Influence de l'illumination laser

Un autre paramètre facilement accessible sur une sonde atomique de type FlexTap et qu'on suppose influencer grandement les valeurs de déficit selon notre modèle photo-résistif est la nature de l'éclairement laser (aussi bien sa puissance que sa longueur d'onde). C'est pourquoi nous avons entrepris de mesurer l'évolution du déficit en énergie des ions émis en FIM sur le Si (FIG IV.18) et le MgO (FIG IV.21) en fonction à la fois de la puissance et de la longueur d'onde.

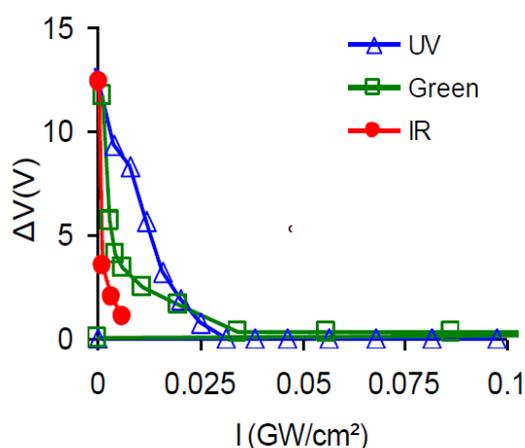


FIG IV.18 : Evolution du déficit en potentiel à l'apex sur du Si à 20K en fonction de la puissance laser (rouge pour 1030nm, vert pour 515nm et violet pour 343nm). Mesurée en mode FIM 15° du FlexTap

Nous pouvons observer une diminution du déficit avec l'augmentation de l'éclairement laser. En effet, le déficit observé, qui est ici de l'ordre de 0.2%, est complètement annulé pour un éclairement laser de 0.02GW/cm² (soit environ 10 fois moins d'éclairement que lors d'une analyse de La-APT) et ce pour les trois longueurs d'onde utilisées. Cela montre bien qu'il n'est pas nécessaire de créer beaucoup de porteurs de charges libres pour annuler

complètement le déficit en énergie des ions. La densité de charges libres créées par le laser Δn_{laser} peut être calculée à partir de l'équation (IV.8) :

$$(IV.8) \quad \Delta V = \frac{I_{ion} \cdot L_{tip}}{e \mu S_{tip} (n_0 + \Delta n_{laser}(t))}$$

avec $I_{ion} = 100$ pA, $L_{tip} = 1\mu\text{m}$ et $S_{tip} = 10^{-14} \text{ m}^2$.

Les valeurs de Δn_{laser} pour chaque valeur de l'éclairement laser et longueur d'onde sont représentées en FIG IV.19. La densité nécessaire à l'annulation du déficit énergétique est de $5.10^{10} \text{ cm}^{-3}$.

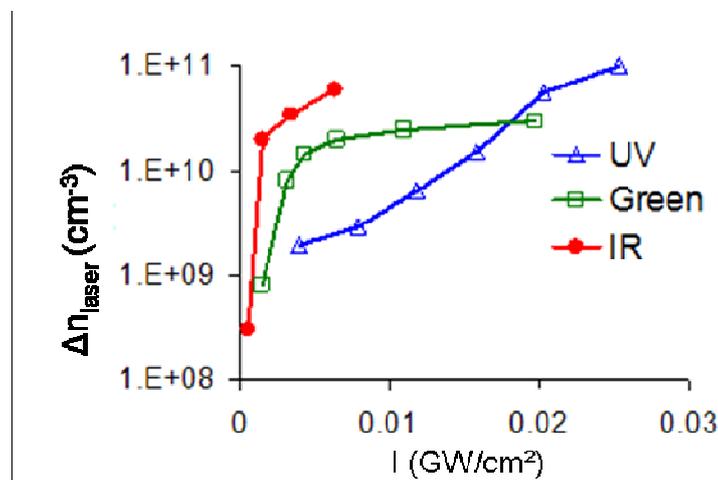


FIG IV.19 : Estimation de la densité de charge en excès créée par l'illumination laser pour les trois longueurs d'onde utilisées précédemment (343nm, 515nm et 1030nm). Valeurs calculées à partir des données de la FIG IV.18 et avec la formule (IV.8)

Un point important à mettre en avant est la plus grande efficacité des grandes longueurs d'onde. Pourtant, aussi bien d'après les tables d'absorption que d'après les expériences menées sur le Silicium en sonde atomique, l'efficacité d'absorption augmente avec la diminution de la longueur d'onde (pour Si). Pour expliquer ce comportement inverse il convient alors de prendre en compte le phénomène de recombinaison des charges libres à l'intérieur du matériau de même que leur diffusion. La sensibilité temporelle de nos mesures FIM nous permet de mesurer la valeur moyenne de la densité de charges entre les impulsions à cause du faible rapport cyclique d'illumination (500fs d'illumination par plage de 10μs entre chaque impulsion soit un rapport cyclique de 5.10^{-8}) Le temps de recombinaison caractéristique est donné couramment par :

$$(IV.9) \quad \tau = \left(\frac{1}{\tau_{trap}} + B\eta_{laser} + C\eta_{laser}^2 \right)^{-1}$$

Avec τ_{trap} le temps caractéristique de recombinaison assistée par les défauts (compris entre quelques μs et quelques ms , voir dans la partie IV.4.4), η_{laser} la densité de charges créées par le laser et B (de l'ordre de $10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$) et C (de l'ordre de $10^{-30} \text{ cm}^6/\text{s}$) respectivement les coefficients de la recombinaison radiatif et Auger. On a donc une durée de recombinaison liée à la fois à la densité de défauts et à la densité de charges libres créées et qui se trouve être de l'ordre de quelques ps pour le Si. Afin de comprendre où les charges photo-générées recombinent dans de si courts délais, il faut déterminer la répartition de l'absorption pour une pointe de Silicium.

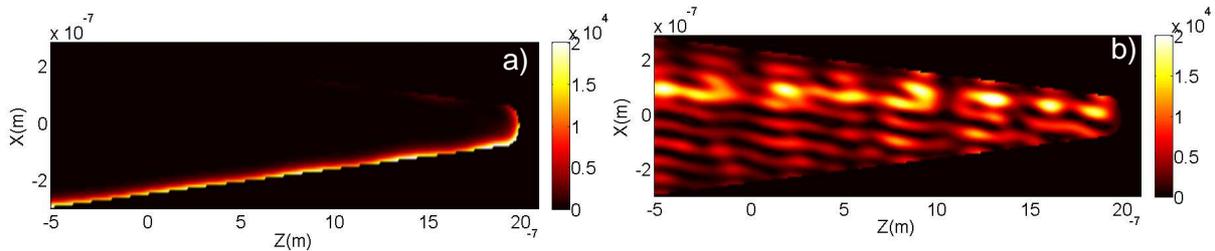


FIG IV.20 : Cartes d'absorption calculées par FDTD d'une pointe de Silicium de rayon 50nm et d'angle de cône 5° . Le laser illumine la pointe depuis le bas avec une longueur d'onde de 343nm pour a) et de 515nm pour b) et avec une intensité identique dans les deux cas (normée à 1V/m d'amplitude)

Sur les cartes d'absorption de la FIG IV.20, on remarque la présence de deux comportements d'absorption très différents déjà décrits dans le chapitre III.

Dans le cas du rayonnement UV, le Silicium a un comportement absorbant donc cette absorption se fait de façon localisée en surface : dans ce cas la génération de charges se fait elle aussi de manière intense et localisée. La vitesse de recombinaison est alors élevée à la fois à cause de l'augmentation de η_{laser} (environ 10^{20} cm^{-3} dans ce cas) mais aussi par la présence de défauts plus nombreux en surface. De plus, pour modifier les propriétés de toute la pointe ces charges ont besoin de diffuser sur une distance de plusieurs dizaines de nanomètres ce qui nécessite plus que quelques ps. En effet la majorité des charges auront recombiné avant de diffuser.

A l'inverse, dans le cas du vert, l'absorption se fait en volume, ainsi la répartition des charges créées est plus homogène et moins intense, le taux de recombinaison va donc être moins

important avec un η_{laser} plus faible (environ 10^{18} cm^{-3} pour le vert) et un moins grand nombre de défauts. En suivant le même raisonnement, en IR, l'absorption est moins intense (10^{16} cm^{-3} charges créées en IR) mais recouvre cette fois des zones très étendues de la pointe générant ainsi un excès de charge plus faible mais possédant une dynamique de recombinaison bien plus lente et une très bonne homogénéité. L'efficacité du laser à réduire le déficit en énergie des ions en fonction de la longueur d'onde s'explique, ainsi, par des différences majeures quant au temps de vie des charges photo-générées.

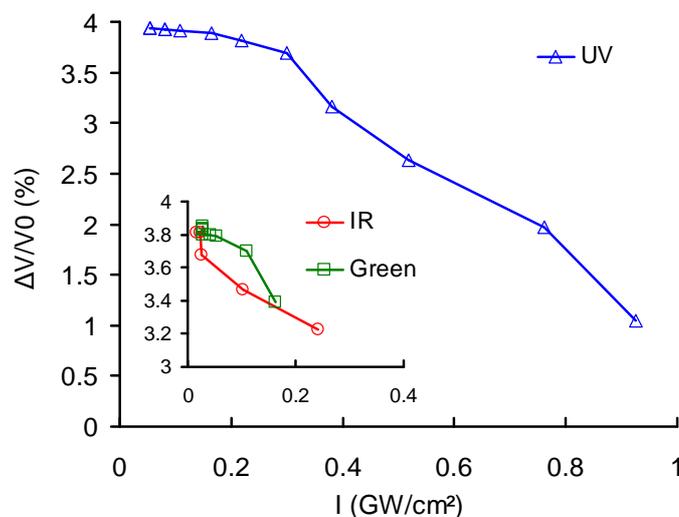


FIG IV.21 : Evolution du déficit sur du MgO à 8kV et à 20K en fonction de la puissance laser (rouge pour 1030nm, vert pour 515nm et violet pour 343nm). Mesure effectuée en mode FIM 30° FlexTAP.

Dans le cas du MgO le résultat que nous obtenons est différent du Si comme reporté en FIG IV.21. En effet quelle que soit la longueur d'onde, nous ne parvenons pas à totalement annuler le déficit avec les puissances utilisées (cette fois équivalentes à celles utilisées en sonde atomique, confirmant la moins bonne efficacité d'absorption de MgO par rapport à Si). Un autre problème limite la mesure en FIG IV.21 : il n'est pas possible de continuer à imager la pointe pour des puissances supérieures à celles indiquées à cause de la baisse d'intensité lumineuse sur le détecteur comme reportée en FIG IV.22. Celle-ci est causée par l'augmentation de température de la pointe à haut éclairage laser.

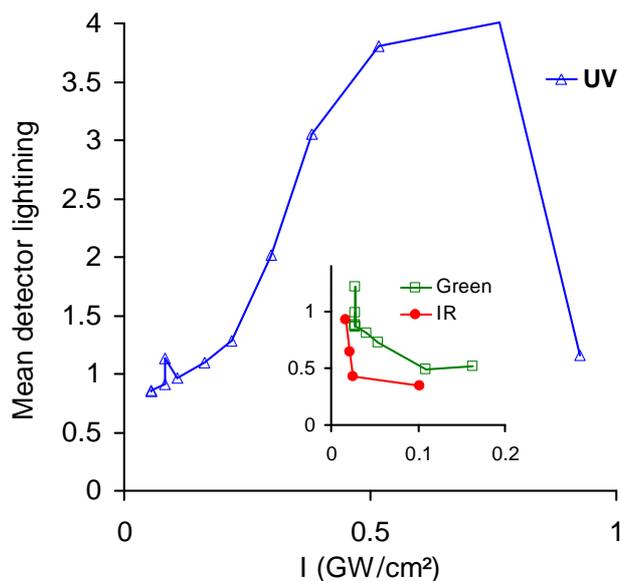


FIG IV.22 : Evolution de la luminosité moyenne normée mesurée sur le détecteur FIM lors de l'analyse précédente reportée sur la FIG IV.21.

Si l'utilisation des rayonnements vert ou infrarouge semble, dans un premier temps, être aussi efficace pour créer des charges libres que l'UV, on s'aperçoit que ce dernier chauffe en moyenne beaucoup moins le volume de la pointe. En effet, avec l'augmentation de la longueur d'onde, la contribution relative de l'absorption de volume devient prépondérante par rapport à celle de l'apex, comme discuté dans le chapitre III. Dans le cas du FIM, une importante partie du gaz imageur atteint l'apex de la pointe par diffusion le long de son manche sous l'effet du champ après adsorption¹⁴. Néanmoins la condition pour que ce phénomène se produise est le maintien d'une température cryogénique permettant l'adsorption du gaz à la surface. C'est pourquoi lorsque l'absorption de volume aux grandes longueurs d'onde chauffe le manche de la pointe, elle supprime cet apport en gaz en réduisant le courant ionique émis et le signal obtenu sur le détecteur.

On peut conclure de ces mesures en puissance et longueur d'onde que les trois longueurs d'onde utilisées parviennent à augmenter la densité de charges libre dans nos matériaux et, ainsi, diminuer le déficit en énergie des ions. De plus, de forts éclaircissements laser (>0.1 GW/cm²) sont nécessaires pour réduire le déficit dans le cas des oxydes (comme MgO) qui présentent des déficits de plusieurs % sans éclaircissement. Mais, en utilisant de hautes puissances laser on se retrouve confronté au problème thermique : en effet il est certes possible de continuer à augmenter l'illumination laser de la pointe mais, dans ce cas, on

augmente aussi rapidement l'effet thermique lié à l'absorption laser et, dans le cas des analyses FIM, on finit par perdre la luminosité de l'image à cause d'une température trop élevée par rapport aux conditions optimales d'utilisation du gaz imageur.

IV.4.4 Mesures de la dynamique de recombinaison

Nous avons aussi cherché à analyser le temps de réponse des pointes de Silicium et de MgO lors de l'illumination laser et, dans un premier temps, nous avons étudié si notre configuration expérimentale était adaptée à ce type d'analyses. La précision temporelle de notre caméra étant approximativement 10 ms, dans le cas du Silicium, lorsqu'on passe d'un état laser OFF à laser ON, la réaction de la pointe est plus rapide que 10 ms, donc il n'est pas possible de mesurer la dynamique de création des charges en FIM.

Par contre, dans le cas du MgO, cette même transition OFF-ON conduit, cette fois, à une durée d'environ une seconde pour atteindre un état stationnaire. Cette mesure montre qu'il est nécessaire d'avoir un grand nombre d'impulsions pour obtenir notre état d'équilibre. Si on se base sur la formule de recombinaison (IV.9) on peut considérer qu'à l'échelle du délai séparant deux impulsions laser les recombinaisons de type radiatives et Auger sont bien plus rapide et donc que l'évolution de la densité de charge à la suite d'une impulsion peut s'écrire simplement $N = N_0 \exp(-\Delta t / \tau_{trap})$. Par effet d'accumulation des impulsions laser, cette formule va devenir l'équation (IV.10)

$$(IV.10) \quad N_{eq} = N_{init} + N_0 \sum_{k=1}^{\infty} \left(\exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_{trap}}\right) \right)^k = N_{init} + N_0 \left(\frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_{trap}}\right)} - 1 \right)$$

Il est ainsi possible d'estimer la dynamique temporelle d'évolution de la densité de porteurs de charges jusqu'à atteindre un état d'équilibre, comme représenté en FIG IV.23, pour le Si. On confirme que le temps trouvé est bien inférieur au temps de réponse de notre caméra (ici environ 4ms pour atteindre l'équilibre).

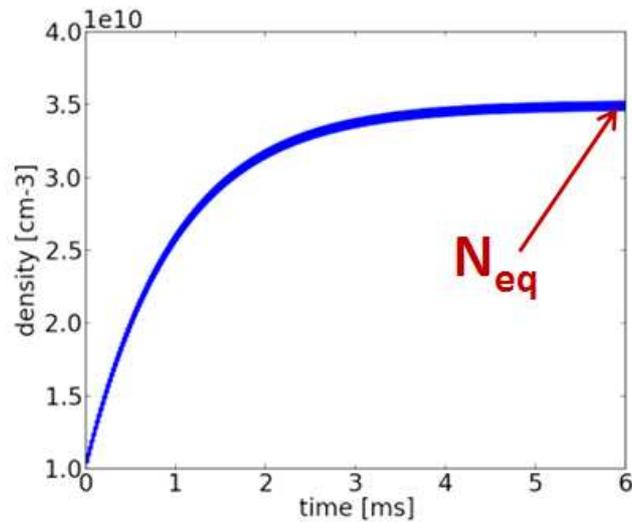


FIG IV.23 : Evolution temporelle de la densité de porteurs de charges dans une pointe de Si lors de la transition laser OFF/ON. Valeurs calculées à partir de la formule (IV.10) avec

$$N_{init}=10^{10} \text{ cm}^{-3}, \Delta t = 10 \mu\text{s}, \tau_{rap} = 1 \text{ ms et } N_0 = 5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}.$$

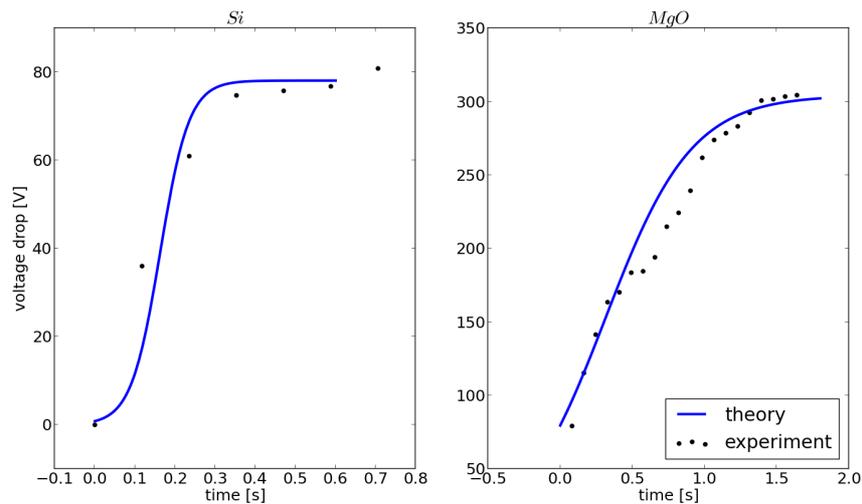


FIG IV.24 : Evolution temporelle de la chute de potentiel sur Si et MgO à 20K au moment de la transition laser ON-OFF ($I=0.01 \text{ GW/cm}^2$ pour Si et $I=0.1 \text{ GW/cm}^2$ pour MgO). La ligne continue montre les valeurs calculée à partir de la formule de recombinaison et les points représentent les données expérimentales.

Nous pouvons aussi mesurer le temps d'établissement du déficit lors de la transition laser ON/OFF comme reporté FIG IV.24. Ce temps est directement lié à la durée nécessaire pour que les porteurs de charge en excès, générés par le laser, recombinent. Pour déterminer ce temps, nous pouvons commencer par estimer l'excès de porteur généré par l'impulsion laser en fonction de la puissance à l'aide de la formule (IV.8) à partir des données reportées en FIG

IV.19 et FIG IV.22 respectivement. Les valeurs obtenues dans le cas d'un éclairage UV sont reportées en les valeurs de la FIG IV.25.

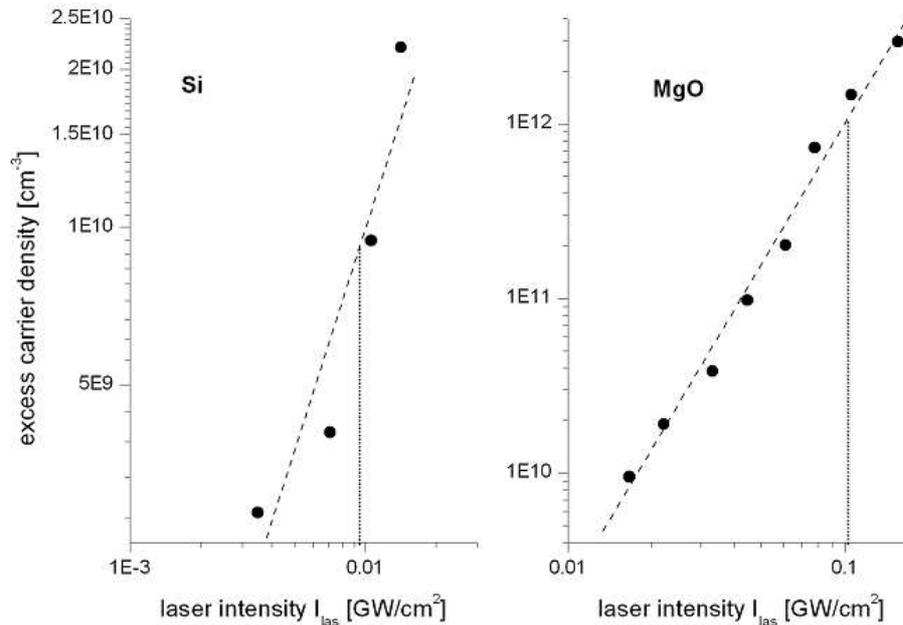


FIG IV.25 : Surdensité de charges libres créées en fonction de la puissance laser appliquée (en UV ici), valeurs calculées avec la formule (IV.8) à partir des données de la FIG IV.18 et IV.22. La valeur de l'intensité laser utilisée pour la FIG IV.24 est représentée par la ligne pointillée.

On ajuste sur les données expérimentales la variation théorique des charges $N = N_0 \exp(-\Delta t / \tau_{trap})$ avec un seul paramètre ajustable : la durée caractéristique τ_{trap} . Des valeurs de τ_{trap} de 35ms pour Si et 300ms pour MgO sont obtenues. Ces valeurs sont relativement longues mais elles restent compatibles avec les valeurs reportées dans la littérature¹⁵.

IV.4.5 Influence de la méthode de préparation des pointes

En plus des paramètres déjà évoqués, nous avons cherché à évaluer l'influence de la méthode de préparation des pointes non conductrices et l'influence de leur forme. Pour ce faire nous avons procédé à deux séries de mesures, la première sur l'influence des dégâts induits par l'usinage FIB et l'autre sur l'influence de la forme de la pointe.

Afin d'estimer l'influence des dégâts induits par l'usinage FIB, nous avons réalisé plusieurs pointes analysables en sonde atomique ayant une forme similaire (50nm de rayon, 5° d'angle de cône et 10µm de longueur jusqu'au support métallique). Le déficit de ces pointes a ensuite été mesuré par la méthode FIM avec les mêmes paramètres à chaque fois : température de 20K, pression de Néon à 10^{-5} mbar et mode 15°. Les pointes ont toutes été usinées dans un premier temps à l'aide d'ions Ga hautement énergétiques (30kV). La différence : une procédure de nettoyage différente a été employée pour chaque pointe. Ainsi pour réduire la quantité de dommages induits par les ions très énergétiques de 30kV, on ré-usine avec des ions faiblement énergétiques (2kV) afin de supprimer la zone fortement endommagée et la remplacer par celle endommagée à 2kV, nettement moins épaisse. Nous avons ainsi utilisé une procédure de nettoyage courte (bas flux) où la pointe est nettoyée environ sur une dizaine de nanomètres et une procédure longue (flux important) où la zone est de plusieurs dizaines de nanomètres. Les résultats des mesures de déficit sur ces différentes pointes sont reportés dans le TAB IV.6.

	Aucun Nettoyage	Nettoyage Court	Nettoyage Long
Déficit en potentiel	12 V	5 V	3 V

Table IV.6: Chute de potentiel mesuré en FIM à l'apex de pointes de Si <111> p-dopé préparées avec différentes procédures de nettoyage. Mesures effectuées à 20K et 10^{-5} mbar de Néon

On constate que plus la durée de nettoyage est importante et plus la chute de potentiel à l'apex de la pointe est faible. Comme ces mesures sont effectuées à courant constant, on peut donc en déduire que la résistance globale de la pointe diminue d'autant plus que le volume endommagé par l'usinage est faible.

Concernant la géométrie des pointes, nous avons analysé plusieurs pointes de Si <100> non-dopées en utilisant la même procédure d'usinage mais de manière à obtenir deux géométries différentes notamment en faisant varier la longueur de la pointe et de la zone usinée, par exemple sur la FIG IV.26.

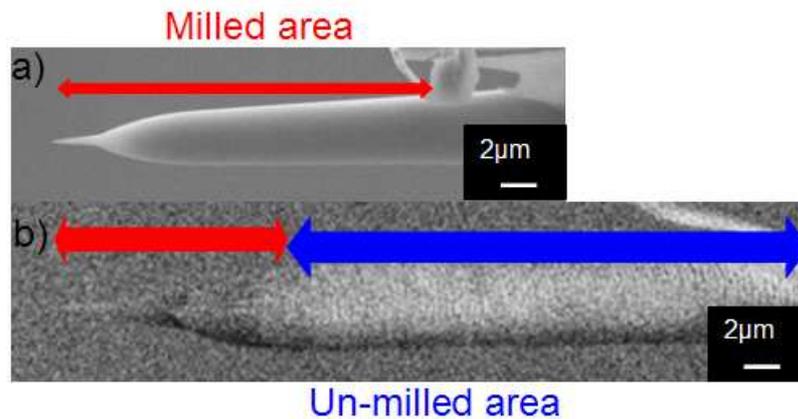


FIG IV.26 : Images SEM de deux pointes de Si <100> non-dopé analysées en FIM à 20K sous 10^{-5} mbar de Néon. La pointe (a) a été usinée sur toute sa surface contrairement à la pointe (b).

Sur cette figure, nous pouvons constater d'importantes différences d'un point de vue de la géométrie mais aussi des états de surface entre les deux pointes.

Pour commencer, d'un point de vue purement géométrique, la pointe (b) est environ 2 fois plus longue que la pointe (a), inversement le rayon moyen de la pointe (a) est inférieur à celui de la pointe (b). Ainsi, en utilisant la formule (IV.3), on peut tenter d'estimer la différence de résistance globale entre les deux pointes, dans la mesure où on considère qu'elles possèdent la même résistivité. Avec cette estimation, on s'attend à avoir $R_b \sim 1.5R_a$ et donc, dans les mêmes conditions d'analyse, $\Delta V_b \sim 1.5\Delta V_a$.

Or, les mesures expérimentales réalisées en mode FIM nous donnent une chute de potentiel d'environ 50V pour la pointe (a) contre 200V pour la pointe (b). La différence est plus de deux fois supérieure aux estimations ce qui montre que nous avons négligé un facteur important intervenant dans le calcul de la résistance globale. En observant les deux pointes, nous pouvons noter que la pointe (b), contrairement à la (a) n'est pas usinée sur toute sa surface : une partie importante du plot est resté préservé du faisceau de Ga. Or, on constate que cette surface présente des contrastes dû à l'usinage des plots : cette zone est ainsi oxydée mais aussi beaucoup plus irrégulière que la surface de la pointe (a). Il est donc probable que le mauvais état de la surface soit la cause de cette augmentation inattendue de la résistance de la pointe (b) : rien que dans le cas de l'oxydation, la résistivité à 300K de l'oxyde de Silicium est environ 10^{10} fois plus importante que du simple Silicium.

Si on s'intéresse à la littérature déjà existante pour expliquer ces différents phénomènes, on se rend compte que les valeurs de conduction électrique diffèrent entre la surface du matériau et le volume¹⁶. Le courant électronique passe ainsi plus facilement à proximité de la surface à cause d'une résistivité plus faible. Si ce phénomène reste négligeable dans le cas d'un objet macroscopique, dans le cas des pointes de sonde atomique, à cause de l'échelle nanométrique, les phénomènes de surface peuvent devenir prédominants sur les effets de volume. Dans les faits, la résistance d'une pointe conique peut alors être représentée par deux résistances en parallèle : d'un côté la résistance en volume calculée avec l'équation (IV.3) et de l'autre une résistance de surface.

$$(IV.10) \quad R_{tip} = \frac{R_{surface} \cdot R_{core}}{R_{surface} + R_{core}}$$

En prenant en compte la géométrie des deux pointes analysées de forme conique pour la première (de longueur 15 μ m, de rayon 50nm et de rayon à la base de 1 μ m) et conique puis cylindrique pour la seconde (de rayon 50nm, de rayon de base 2 μ m, de longueur de cône 10 μ m et de longueur cylindrique 20 μ m), il est alors possible d'estimer la contribution des deux résistances de volume et de surface. On peut estimer la contribution de la partie cylindrique de la pointe b) à environ 150V, et en supposant la contribution de la surface oxydée et endommagée comme négligeable par rapport au volume, on peut ainsi en déduire ρ_{volume} . Une fois cette valeur estimée, en utilisant la partie conique représentant 50V de déficit et en connaissant la résistance de la partie interne du cône, on peut calculer une valeur de la résistance de surface. On trouve alors $R_{surface} \sim 5 \cdot 10^{11} \Omega$ et $R_{volume} = 20 \cdot 10^{12} \Omega$, cela signifie que la plus grande partie du courant transite par la surface et non par le volume. Si on cherche à comparer cette résistance de surface à celle des travaux déjà effectués sur le silicium¹⁶, on se rend compte qu'elle est nettement plus élevée (au minimum de deux ordres de grandeur en fonction des sources) mais cela peut s'expliquer par différents effets. Nos pointes n'ont pas une surface plane à cause de la forme conique, les atomes de surface sont dans une configuration amorphe à cause de l'usinage FIB et pour finir nous travaillons à température cryogénique. Tous ces facteurs tendent à augmenter la valeur de la résistance de surface d'où l'écart important mesuré.

Dans le détail : l'usinage par faisceau d'ions focalisés (FIB) utilisé dans la préparation des échantillons induit de nombreux dommages à notre échantillons : amorphisation de la surface,

implantation d'atomes de gallium et défauts du réseau cristallin (lacunes, interstitiels, dislocations). De plus, la profondeur et la densité des dommages causés par l'usinage sont très dépendants à la fois du matériau usiné, de l'énergie des ions galliums, de la dose utilisée et de l'angle d'incidence entre le faisceau et la surface de l'échantillon cible. En utilisant la microscopie électronique à transmission, Lee et al.¹⁷ ont mis en évidence la présence d'une couche épaisse de 25 nm de matériau amorphisé à la surface d'une pointe analysable en sonde atomique créée par l'usinage avec des ions Ga accélérés à 30kV.

En simulant l'implantation de Ga dans le Si, si on utilise des ions Ga à 30 kV, ceux-ci parviennent à atteindre une profondeur de l'ordre de 28nm à l'intérieur du Silicium alors qu'en utilisant des ions à seulement 2kV les dommages restent localisés sur seulement 5nm. C'est pourquoi les phases de nettoyage des pointes utilisent une énergie des ions inférieure à 5kV comme montré par Thompson et al.¹⁸. On comprend alors pourquoi la résistance de la pointe s'accroît avec les dommages à la surface de la pointe dans la mesure où la conduction de surface est dégradée, alors que, dans le même temps, une portion plus importante du volume se retrouve amorphisée donc la résistance du volume augmente aussi. La surface et le volume augmentant leur résistance avec les dégâts induits par le FIB, la résistance globale de la pointe ne peut ainsi qu'augmenter. On pourrait même écrire le modèle sous la forme de trois résistances en parallèle : celle de surface, celle du volume amorphisé et celle du volume cristallin.

Un dernier point propre à la géométrie a été mis en évidence sur la pointe b) de la FIG IV.26 : la dépendance entre la résistance de la pointe et le rayon. En effet en se basant sur l'équation (IV.3), on voit que le rayon de la pointe doit jouer un rôle majeur sur la résistance de la pointe. Pour ce faire, la pointe a été analysée avant et après une analyse en sonde atomique à 0.02mW permettant d'évaporer une partie des atomes de la pointe. Dans le cadre de la première mesure FIM le potentiel appliqué était alors de 6kV et pour la seconde mesure de 12kV. Dans la mesure où les conditions du champ de surface sont gardées constantes on a alors une différence de rayon de pointe entre les deux mesures de l'ordre d'un facteur 2. Néanmoins la mesure de déficit en potentiel réalisée nous donne dans les deux cas autour de 200 V, ainsi cette valeur ne semble pas avoir été influencée par le changement de rayon. Ce phénomène peut être expliqué de deux façons : d'un côté nous avons montré que la conduction du courant électronique se fait majoritairement en surface, ainsi la formule de l'équation (IV.3) ne s'applique plus directement puisqu'elle vaut seulement pour la conduction du volume du cône.

De plus la résistance de la pointe dépend aussi de toute la longueur de celle-ci, or dans le cas de notre pointe une grande partie de la contribution vient de la partie cylindrique irrégulière et oxydée. Ainsi si le rayon peut avoir une influence sur la résistance globale de la pointe, cet effet est masqué dans les cas où l'épaisseur de matériau résistif est importante ou dans le cas de matériaux avec plusieurs phases (multicouches par exemple) où les zones inférieures sont composées de matériaux plus résistifs que l'apex (un semi-conducteur déposé sur un isolant par exemple).

Si nous avons pu mettre en évidence l'influence de la préparation des pointes sur la résistivité des pointes par des effets de formes et d'états de surface principalement, cela signifie, dans le cadre d'analyses en La-APT, un facteur supplémentaire de non-reproductibilité d'une expérience à l'autre. La présence d'une contribution résistive joue en effet un rôle sur la précision des mesures : en fonction de cette contribution on assiste à une variation du temps de vol et de grandissement sur le détecteur. Ainsi en évaporant la pointe (changement de longueur, de rayon et ou de phase analysée) on va changer ces paramètres qui vont nuire à la précision du spectre de masse et la fidélité de la reconstruction 3D. Ces deux résultats vont être d'autant plus impactés que, comme nous allons le voir plus tard, la résistance de la pointe peut aussi induire une dispersion en énergie en plus d'un déficit ce qui entraîne une dégradation de la résolution en masse.

Une des solutions serait d'harmoniser autant que possible l'usinage des pointes afin de limiter les différences de taille, de forme et d'états de surface. Néanmoins une autre solution plus rapide et facile à mettre en place existe : il s'agit d'utiliser un dépôt métallique pour rendre la surface de la pointe parfaitement conductrice (FIG IV.27).

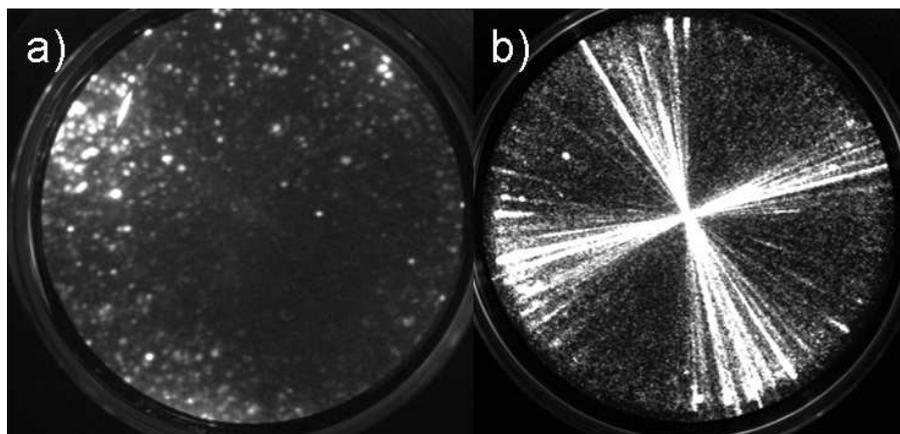


FIG IV.27 : Images FIM obtenues avec le FlexTap sur MgO à 20K avec 10^{-5} mbar de Néon et en mode 30° . (a) Pointe de MgO métallisée sur un côté avec du W et sans laser. (b) Pointe de MgO non-métallisée mais avec éclairage laser (0.92 GW/cm^2).

En comparant les mesures FIM réalisées sur une pointe métallisée sur un côté par du W et une pointe non métallisée on constate que, même sans laser, le MgO métallisé ne présente plus de déficit mesurable contrairement au MgO massif sous illumination laser. La métallisation permet ainsi de court-circuiter la résistance de la pointe et d'annuler la chute de potentiel à l'apex. La méthode utilisée ici pour métalliser repose sur la déposition du W utilisé pour réaliser la soudure d'un morceau du matériau sur une pointe durant la procédure de préparation par lift-out¹⁸. Cette méthode présente deux avantages pratiques : elle peut être réalisée directement à l'intérieur du FIB de manière rapide puisque l'on dépose dans notre cas seulement quelques nanomètres de métal, et surtout elle permet d'éviter de créer une interface supplémentaire à analyser en sonde atomique. En effet un problème potentiel rencontré dans le cas de métallisation totale de pointe vient des ruptures possiblement engendrées lors du passage de l'interface en sonde atomique soit à cause de différentiel de champ d'évaporation, soit à cause d'une mauvaise qualité de déposition du métal sur la surface de la pointe.

IV.4.6 Mesure de la valeur de la photorésistance en sonde atomique

Comme nous l'avons expliqué précédemment, à cause de l'illumination laser minimale nécessaire et du faible courant ionique émis en comparaison du mode FIM, il est plus compliqué de mesurer des déficits en énergie liés aux effets ohmiques en sonde atomique. Il est notamment impossible de parvenir à effectuer des mesures de déficits sur des semi-conducteurs comme Si ou GaN. Néanmoins dans le cas de matériaux fortement isolants

comme MgO ou SiO₂ il est possible de mettre en évidence un déficit en énergie dépendant de l'éclairement laser comme mis en évidence par Chen et al¹ et discuté au paragraphe IV.2.

Si on se réfère à la formule qui relie le rapport masse sur charge de l'ion à son temps de vol $m/n = 2eV(ToF/L)^2$, on voit immédiatement qu'un changement de potentiel à l'apex de la pointe va se traduire par une modification du temps de vol ToF. Dans la configuration de type FlexTap il est possible de régler la polarisation des lentilles électrostatique et varier ainsi le temps de vol des ions en augmentant ou diminuant le freinage appliqué aux ions : $ToF = L' \sqrt{m/2neV}$ (avec L' la longueur de vol équivalente correspondant à chaque configuration de lentille).

En augmentant le freinage des ions en ajustant la polarisation de la première lentille, on augmente la sensibilité du ToF aux variations d'énergie : pour un même changement de l'énergie des ions la variation du temps de vol sera d'autant plus importante que le freinage appliqué est fort. Or lors de la mesure de ToF c'est la réponse temporelle du détecteur qui détermine la précision de la mesure, avec des durées de vol plus longues, il est alors possible d'atteindre une précision sur la mesure du potentiel de l'ordre du Volt.

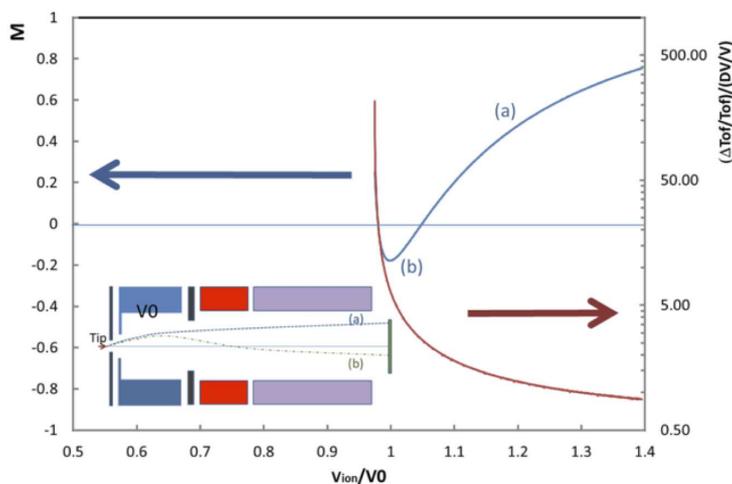


FIG IV.28 : Variation de la sensibilité du temps de vol aux variations de potentiel à l'apex en fonction du rapport potentiel des ions (V_{ion}) sur potentiel de freinage (V_0) (courbe rouge).

Variation de la variation relative du grandissement M sur le détecteur (pour un ion émis à l'angle par rapport à l'axe de la pointe) en fonction de ce même rapport V_{ion}/V_0 (bleu), la trajectoire est représentée schématiquement pour le cas (a) et (b) dans l'insert.

Pour étudier les déficits en énergie des ions nous avons choisi d'utiliser le point de fonctionnement montré en FIG IV.28 et noté (b) ($V_{ion}=1.02V_0$) puisqu'il permet d'avoir une bonne sensibilité du temps de vol par rapport aux variations de potentiel tout en présentant

une variation de magnification spatiale sur le détecteur quasi-nulle ($\Delta M/\Delta V=0$ en (b)). Cette absence de variation de M permet d'éviter d'éventuels recouvrements de trajectoires se produisant par exemple pour un freinage plus fort et pouvant fausser les mesures temporelles. La zone (a) (avec $V_{\text{ion}}/V_0 > 1.1$) quant à elle correspond à la zone de fonctionnement classique de la sonde en mode analyse.

Dans la mesure où nous ne pouvons pas procéder à une analyse en mode APT sans laser, nous allons mesurer la valeur du déficit en énergie des ions pour diverses puissances laser. Il sera alors possible de suivre l'évolution de la photorésistance de la pointe en fonction de son éclairage. Comme le flux ionique sur le détecteur fait partie des données collectées en sonde atomique, nous allons aussi pouvoir faire la mesure de l'évolution du déficit en fonction du courant ionique émis par la pointe qui est égal au courant électronique traversant la pointe.

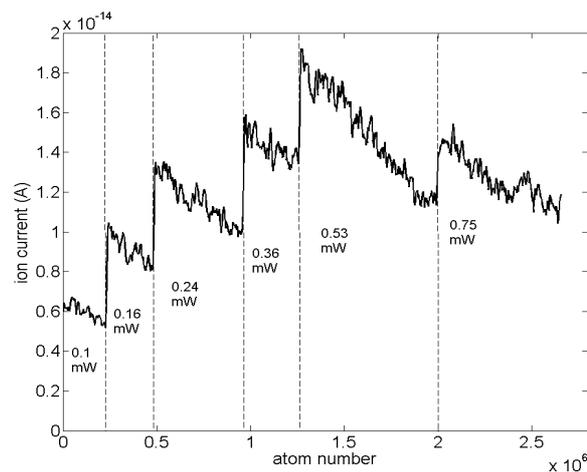


FIG IV.29 : Evolution du courant émis par une pointe de MgO à 80K, à potentiel constant de 9.2kV pour plusieurs puissances laser à 343 nm en utilisant le FlexTap avec $V_{\text{tip}} = 1.02V_0$.

Grâce à ce type de mesures représentées sur la FIG IV.29 dans le cas d'une pointe de MgO, nous pouvons avoir à potentiel appliqué constant une variation de flux donc d'intensité et ce pour plusieurs puissances laser. Nous pouvons ensuite tracer l'évolution du temps de vol au cours de l'analyse, reporté en FIG IV.30, de manière à pouvoir le comparer au courant ionique et à la puissance du laser à cet instant précis.

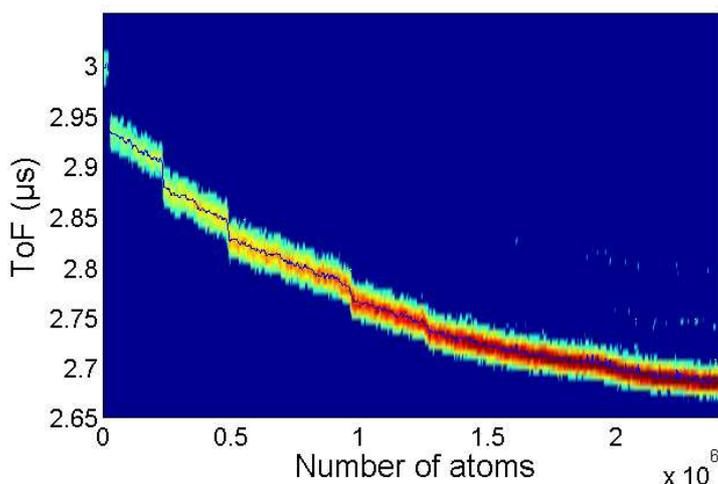


FIG IV.30 : Temps de vol mesuré pour le pic de Mg^{2+} à 12 Da au cours de l'analyse de la pointe de MgO de la FIG IV.29 en fonction du nombre d'atomes.

Ensuite comme nous avons montré que les différences de temps de vol sont proportionnelles à des déficits en énergie, il est possible de tracer l'évolution de ce déficit au cours de l'analyse en mesurant l'évolution du ToF comme représenté en FIG IV.31. Pour connaître la valeur absolue du déficit nous mesurons la tension de coupure de la détection des ions : pour une certaine valeur d'énergie des ions, il existe une valeur seuil du potentiel de lentille à partir de laquelle plus aucun ion ne peut atteindre le détecteur, dans la fenêtre de détection (15 μ s). La valeur de seuil est bien connue, notamment grâce à des mesures sur des matériaux métalliques. Il est alors possible d'obtenir la valeur réelle du déficit en énergie en mesurant la polarisation de coupure appliquée à la lentille et en la comparant au cas métallique ($1.043.V_0$ pour le métal contre $1.028.V_0$ au début de la FIG IV.31). Pour connaître ensuite la valeur du rapport $\Delta\text{ToF}/\Delta V$, un changement de potentiel de 50V est appliqué à la pointe, avec les autres paramètres constants, de manière à observer le décalage temporel qu'une telle différence induit.

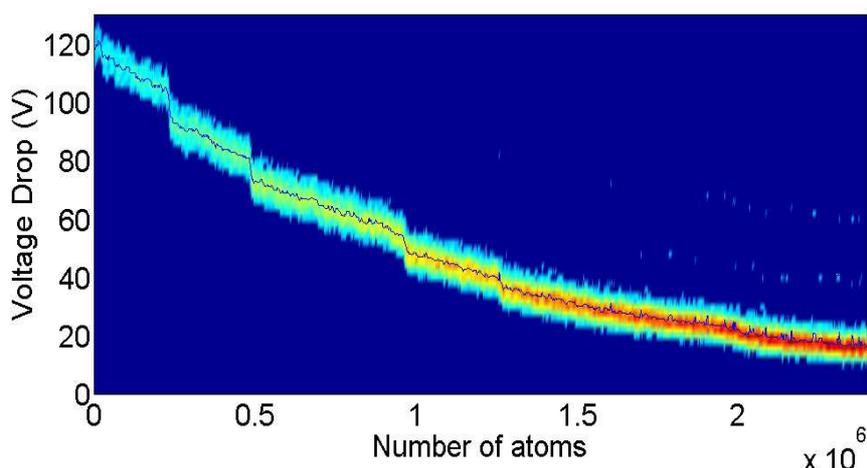


FIG IV.31 : Evolution de la chute de potentiel à l'apex au cours de l'analyse de MgO à 80K de la FIG IV.29 et calculée à partir des données de la FIG IV.30.

Maintenant qu'on dispose de mesures du déficit, en fonction de la puissance laser (représenté en FIG IV.31) et de l'intensité du courant ionique (FIG IV.29) en fonction de la puissance laser, nous pouvons représenter le déficit mesuré en fonction de l'intensité pour chaque valeur de la puissance laser (FIG IV.32) :

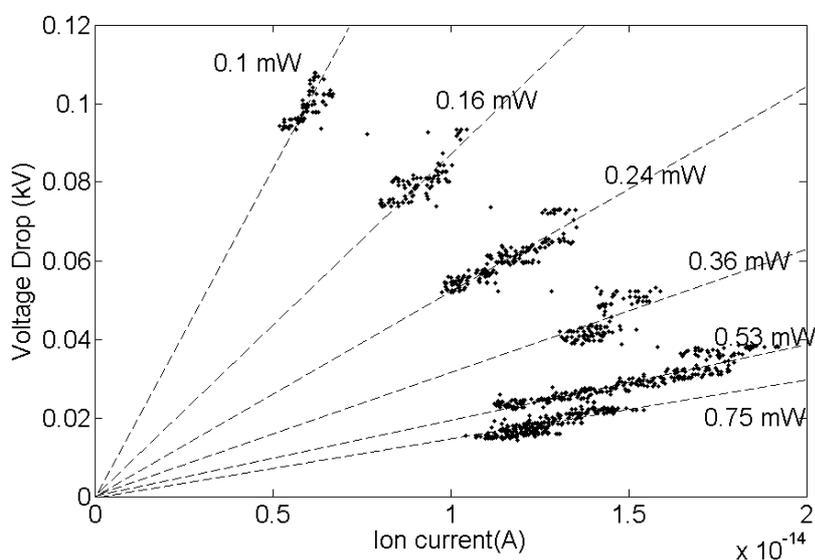


FIG IV.32 : Déficit des ions émis d'une pointe de MgO à 80K sous laser UV à potentiel appliqué constant en fonction du courant ionique mesuré à partir des valeurs du flux ionique émis. La puissance est indiquée pour chaque jeu de données.

Nous remarquons que les données relatives à chaque puissance laser forment désormais des ensembles de données distincts, et que chaque jeu de données semble suivre une loi linéaire.

Cette observation confirme la présence d'une contribution ohmique au déficit en énergie des ions comme déjà mis en avant avec les mesures FIM. Nous pouvons calculer un coefficient directeur différent pour chaque puissance laser ce qui est dû à l'effet photo-résistif. Avec les données de la FIG IV.32 nous pouvons alors calculer la valeur de la résistance globale de la pointe de MgO pour les différentes puissances laser utilisées. Ces résultats ont été répétés en variant la température de la pointe (20K et 80K) et sont reportés FIG IV.33.

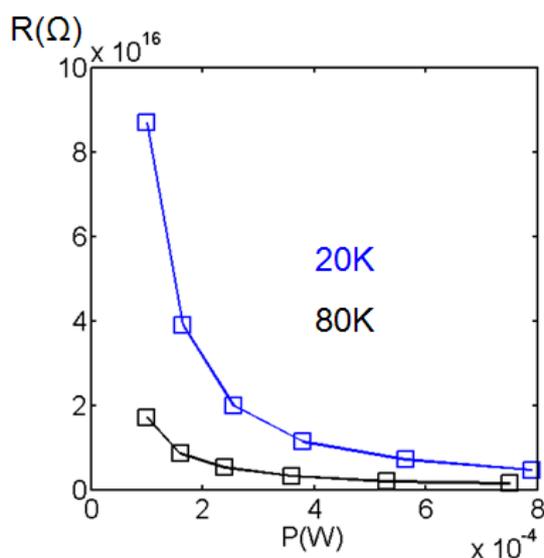


FIG IV.33 : Variation de la résistance d'une pointe de MgO à 80K et à 20K en fonction de l'intensité de l'éclairement laser UV (343nm).

On peut noter, comme prévu, une forte diminution de la résistance de la pointe grâce à l'augmentation de la puissance laser : on a un ordre de grandeur complet de différence sur notre plage de mesure, donc probablement bien plus s'il était possible de mesurer sa valeur sans laser au vu de la croissance très rapide de R à basse puissance.

Il est important de noter qu'avec des puissances importantes, le gain en résistance devient plus faible ce qui tend à confirmer que la densité moyenne des porteurs de charges libres augmente moins vite, notamment à cause de la recombinaison qui est d'autant plus forte que le nombre de porteurs est important.

A partir de ces résultats, nous pouvons estimer une valeur de ρ_{MgO} dans le cadre de nos mesures en prenant en compte la géométrie de nos pointes (ici 50nm de rayon, 2 μm de longueur et 5° d'angle de cône moyen) et on obtient environ $2 \cdot 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ pour la plus forte valeur à 20K et $4 \cdot 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ pour celle à 80K. Ces valeurs sont plus faibles qu'attendues puisque les valeurs classiques de ρ_{MgO} à température ambiante sont de l'ordre de 10^{14} - $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ donc plus forte à basse température à cause du plus faible nombre de charges libres.

IV.4.7 Conclusion

Nous avons montré avec ces travaux sur les déficits en énergie que ceux-ci sont toujours présents lors de l'analyse de matériaux non-métalliques donc moins bon conducteurs. En effet lors de l'analyse en La-APT on néglige couramment la résistance de la pointe, d'autant plus que le courant ionique émis est faible (de l'ordre du fA). Néanmoins, nos résultats montrent que la principale contribution à une diminution de l'énergie des ions émis provient justement de cette résistance de la pointe, notamment dans le cas des matériaux isolants. Il est d'ailleurs intéressant de noter que l'évolution de la sonde atomique laser tend à analyser de plus en plus rapidement (un courant plus fort) des matériaux de moins en moins bon conducteurs ce qui signifie une présence d'autant plus accrue des problèmes liés à ce déficit en énergie.

Les conséquences de la présence d'un tel déficit en énergie, relié à l'effet photo résistif, sont en effet multiples :

- La conséquence la plus visible est la diminution de la résolution en masse. Si le déficit en énergie des ions se traduit par une modification du temps de vol et induit ainsi un décalage de la position des pics sur les spectres, il ne s'agit pas là d'un problème important dans la mesure où il peut être facilement corrigé (en utilisant une longueur de vol virtuelle plus faible par exemple). Le problème n'est ainsi pas la présence même du déficit en énergie mais sa grande volatilité comme nous l'avons montré dans ces travaux : en effet la puissance laser, le flux d'évaporation ainsi que la température jouent un rôle majeur sur sa valeur. Or s'il est facile de corriger un décalage fixe des spectres, le moindre changement d'un de ces paramètres va induire un décalage fluctuant plus difficile à corriger. Ainsi, même en tentant de garder tous les paramètres constants durant l'analyse, il est connu que l'évaporation n'est jamais réellement constante durant l'analyse (multi-coups, régulation plus ou moins fine du flux,...) : le changement continu de flux va induire un changement continu de potentiel à l'apex de la pointe et donc de l'énergie des ions. Cette fluctuation se traduit directement par une dispersion accrue de l'énergie des ions (que nous aborderons dans la partie suivante) qui se trouve être directement responsable des mauvaises résolutions en masse exposées dans les TAB IV.2 et TAB IV.3.

- Une autre conséquence possible, notamment sur les matériaux les plus résistifs, peut être une modification des trajectoires en fonction de ce même déficit. En effet comme le montre les FIG I.18 et FIG IV.1, si la distribution du champ change, notamment à l'intérieur de la pointe, l'angle de projection des ions varie légèrement. Ainsi un changement important de la

photorésistance durant l'analyse peut induire une variation de grandissement et ses fluctuations dégrader la résolution latérale des reconstructions.

- Pour finir un dernier problème découle des deux précédents. Dans notre étude nous avons utilisé une sonde atomique avec des lentilles électrostatiques de manière à amplifier ces effets et les mesurer plus facilement. Mais dans le cadre d'analyses de matériaux très résistifs, l'emploi d'une telle technologie est à déconseiller dans la mesure où la résolution des spectres de masse sera bien plus mauvaise et que le grandissement de l'image de désorption peut grandement varier.

Si augmenter l'éclairement laser peut être une solution pour tenter de diminuer ces effets, nous avons néanmoins montré que cet effet reste limité sur les matériaux très isolants d'autant plus qu'augmenter l'éclairement peut induire plus d'absorption de volume dans certains matériaux (voir Chapitre III). C'est pourquoi dans les cas les plus sévères de déficits en énergie il semble préférable de métalliser les pointes à analyser.

IV.5 Mesures des dispersions en énergie lors de l'évaporation par effet de champ assistée par laser

Nous nous sommes intéressés aux déficits en énergie et avons constaté que leur présence était principalement induite par la présence de l'effet photo-résistif provoquant des chutes de quelques volts à plusieurs centaines de volts en fonction des matériaux. Une des conséquences de ce déficit était la création d'une dispersion en énergie qui dégrade la résolution en masse à cause des fluctuations de flux durant l'analyse du matériau. C'est pourquoi nous étudions maintenant le phénomène de dispersion en énergie de manière à confirmer ce résultat et chercher d'éventuelles contributions supplémentaires.

IV.5.1 Résultats expérimentaux

Des mesures de dispersion en énergie ont donc pu être effectuées sur plusieurs matériaux dont deux semi-conducteurs : silicium et nitrure de gallium mais aussi sur un isolant : l'oxyde de magnésium. Nous avons cherché à observer l'influence de divers paramètres comme, par exemple, la température et la longueur d'onde de l'illumination laser.

Le premier matériau analysé a été le Silicium. Pour se faire nous avons utilisé des échantillons de Silicium avec différents types de dopage comme ceux analysés en FIM précédemment (dopé n à 10^{-18} cm^{-3} , dopé p à 10^{-18} cm^{-3} et non-dopé). Une mesure de dispersion en UV (343nm) a pu être réalisée dans les trois cas, nous trouvons ainsi une valeur de dispersion en énergie d'environ 1eV soit la même valeur que celle mesurée pour les métaux. On peut donc supposer qu'on a affaire à la valeur minimale de dispersion qui est intrinsèque au processus même de l'évaporation par effet de champ et qui est causée par les variations lors de l'évaporation même des ions à la surface de la pointe. Remarquons que, et comme nous l'avions anticipé dans la partie IV.4, aucun déficit ne peut être mesuré en sonde pour les trois à cause de la trop faible résistivité à 80K et à cause de l'illumination laser.

Sur une des pointes nous avons donc décidé d'effectuer aussi la mesure à la fois pour un faisceau laser vert (515nm) puis Infrarouge (1030nm) comme reporté sur la FIG IV.34 :

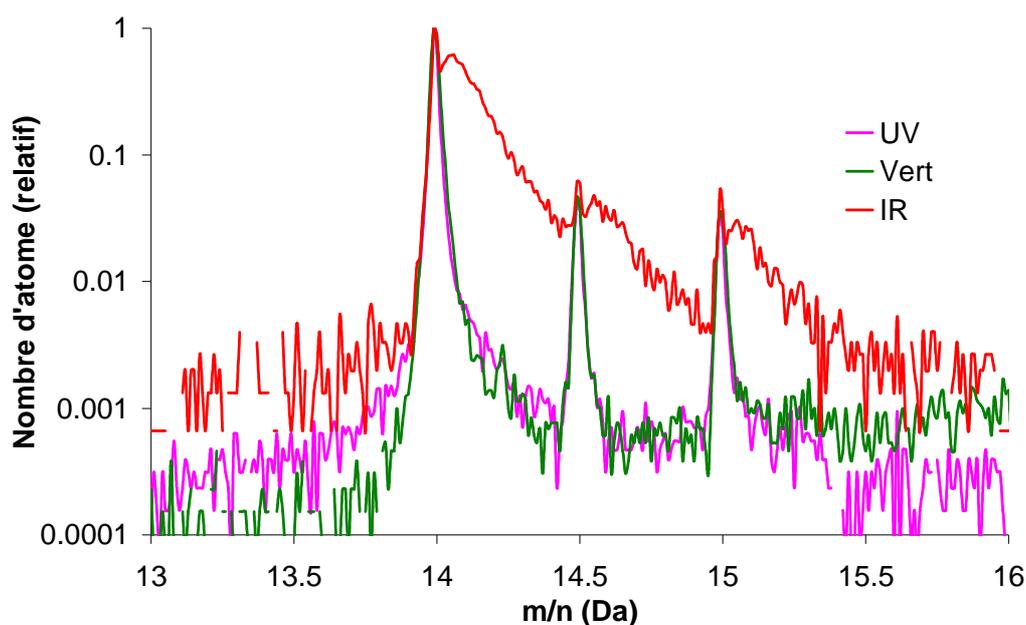


FIG IV.34 : Spectres de masse pour trois longueurs d'onde (1030nm, 515nm et 343nm) obtenus lors de l'analyse à 80K d'une pointe de silicium à champ de surface constant.

Dans le cas du vert, le spectre de masse obtenu est sensiblement le même qu'avec l'UV et ainsi logiquement nous retrouvons à nouveau une dispersion de l'ordre d'1eV lors de l'évaporation à nouveau pour les mêmes raisons.

Néanmoins dans le cas de l'analyse en IR, on constate la présence du phénomène retardé d'évaporation causé par la faible absorption du matériau qui est discutée en Chapitre III.

L'évaporation suit donc un comportement en deux parties et pour mesurer la dispersion en énergie il est nécessaire de bien prendre en compte les différents phénomènes afin de ne pas surestimer la dispersion énergétique en incluant une contribution temporelle. Néanmoins l'étalement conséquent des phénomènes d'évaporation nuit sensiblement à la précision temporelle de notre mesure en réduisant fortement notre statistique. Malgré ces contraintes supplémentaires, les mesures restent sensiblement proches de 1eV ce qui tend à confirmer que l'évaporation retardée possède la même dispersion énergétique que dans les autres cas et n'est bien qu'un phénomène temporel.

Une fois les mesures sur Si effectuées, nous nous sommes intéressés au cas d'un second semi-conducteur : GaN afin de vérifier qu'il suivait le même comportement lors de son évaporation. Cette fois-ci la mesure de dispersion a été réalisée en UV et en Vert uniquement dans la mesure où le taux de succès d'analyse en IR est faible pour la plupart de ces matériaux. Cette fois la dispersion que nous avons pu mesurer sur la dispersion énergétique des ions est la même suivant la variation de nos conditions d'analyse mais s'établit non pas à 1eV mais plutôt à 2eV. Ainsi nous avons montré qu'il est possible d'avoir des différences quant à la dispersion énergétique des ions dans les semi-conducteurs et ce pour une raison que nous allons expliquer par la suite.

Pour finir nous avons effectué des mesures de dispersion en énergie des ions de MgO. La mesure nous donne une valeur d'environ 7.5 eV (précision de 0.5eV) d'une pointe à l'autre : on trouve notamment que la valeur de dispersion est plus proche de 8eV à 20K et de 7.5eV à 80K.

Nous avons par la suite effectué la même mesure que précédemment (toujours en UV) sur la pointe de MgO dont le flanc a été métallisée au Tungstène après usinage par faisceau d'ions focalisés (FIB) comme précédemment (FIG IV.28 (a)). Sur cette pointe avons déjà montré l'absence de déficit en énergie des ions à la fois en sonde atomique laser et en FIM. Nous avons ainsi supposé que le métal agit comme un court-circuit et supprime complètement l'effet résistif du MgO. Cette fois la mesure de dispersion en énergie nous donne une valeur de 5.3 eV, inférieure à la valeur précédente.

IV.5.2 Discussion et conclusion

Nous pouvons commencer par rappeler les résultats expérimentaux obtenus précédemment de manière condensée dans le TAB IV.7:

Matériau	Si	Si	Si	GaN	GaN	MgO	MgO(343)
(λ)	(343)	(515)	(1030)	(343)	(515)	(343)	métallisé
Effet résistif	Non	Non	Non	Non	Non	Oui	Non
Dispersion mesurée	1eV	1eV	~1eV	2eV	2eV	7.5eV	5.3eV

Table IV.7 : Valeurs de dispersion en énergie mesurées en fonction du matériau et de la longueur d'onde utilisée.

On peut d'ores et déjà confirmer qu'un paramètre semble pouvoir faire varier la dispersion d'un même matériau : la présence d'un effet résistif conduisant à un déficit de potentiel à l'apex.

Mais la question principale reste d'expliquer la différence des dispersions mesurées sur ces matériaux notamment par rapport au cas des métaux et de leur dispersion intrinsèque de 1eV. Il peut alors être utile de rappeler les valeurs calculées auparavant dans le TAB IV.1, notamment les valeurs du band-bending avec et sans laser.

Dans la partie précédente (IV.4) nous nous sommes surtout intéressés aux différences de constante diélectrique des matériaux, mais ici pour la dispersion nous allons nous intéresser aux valeurs de band-bending.

En effet nous avons expliqué précédemment que la présence d'un champ intense à la surface de la pointe induit un changement du gap effectif du matériau et un déficit de potentiel à l'apex de la pointe noté ici ΔV_{bb} et qui se trouve être de l'ordre de grandeur de quelques volts. De plus l'application du laser changeant le comportement du matériau notamment par création de nouvelles charges photo-induites, la valeur précédente peut changer elle aussi pour devenir $\Delta V_{bb\text{laser}}$. Or si nous nous intéressons à la variation induite par la transition entre cette valeur avec et sans laser et donc à la transition se produisant sur la pointe à chaque impulsion on a $\Delta_{\text{laser}} = |\Delta V_{bb\text{laser}} - \Delta V_{bb}|$.

Matériau(λ)	Si(343)	Si(515)	GaN(343)	GaN(515)	MgO(343) métallisé
Dispersion mesurée	1eV	1eV	2eV	2eV	5.3eV
Δ_{laser}	0.5eV	0.5eV	2.1eV	2.1eV	5.5eV

TAB IV.8 : Valeurs de $\Delta_{laser} = |\Delta V_{bblaser} - \Delta V_{bb}|$ calculées comparées aux valeurs mesurées expérimentalement de la dispersion en énergie pour nos trois matériaux analysés.

Si on calcule cette valeur Δ_{laser} pour nos matériaux et qu'on le compare à la dispersion mesurée (TAB IV.8), on s'aperçoit alors que dans le cas du GaN et du MgO (sans déficit induit par la résistivité) on trouve une dispersion équivalente à la différence induite sur le Band-Bending lors de la transition entre les phases où la pointe est illuminée par le laser et celles où elle ne l'est pas.

La dispersion semble ainsi se justifier par le fait que la durée d'évaporation est très supérieure (plusieurs dizaines de ps typiquement pour ces matériaux) à la durée d'impulsion laser (de l'ordre de 500fs), ainsi en fonction de l'instant où l'ion quitte la pointe, on a une différence de quelques volts induite par les variations du Band-Bending. Dans le cas du Silicium on ne peut pas trouver une valeur de 0.5eV comme le voudrait cette théorie dans la mesure où ce phénomène vient se convoluer aux 1eV intrinsèques à nos analyses ce qui constitue donc la limite inférieure possible de notre mesure. Enfin grâce à ces mesures on peut donc estimer que la contribution résistive à la dispersion en énergie des ions n'est pas négligeable vis-à-vis de celle induit par le Band-Bending puisqu'elle s'élèverait environ à 2eV dans le cas du MgO. Il est ainsi possible de supposer que pour un matériau comme SiO_2 qui, d'après nos mesures en sonde, se trouve être environ 10 fois plus résistif que MgO, on aurait des valeurs de dispersion pouvant aller jusqu'à 20eV. Or nous avons aussi analysé l'énergie de pointes composées d'une couche de $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{85}$ déposée sur environ $1\mu\text{m}$ de SiO_2 . Dans ce cas nous avons observé un déficit en énergie causé par l'effet résistif du SiO_2 . L'origine de cet effet a été mise en évidence en utilisant la technique du court-circuit métallique. Lors de la mesure en dispersion, les pointes non court-circuitées présentent une dispersion d'environ 20eV (+- 2eV) cette fois majoritairement dûe à la présence du SiO_2 puisque les pointes court-circuitées ne présentent elle plus que quelques eV au mieux de dispersion en énergie des ions.

Cette mesure nous permet ainsi de conclure quant au rôle potentiellement important de la résistance de la pointe sur la valeur de dispersion énergétique des ions : elle n'entre en compte

que pour des valeurs de résistance de pointe très importantes ($10^{16} \Omega$), pour les courants utilisés dans cette étude (10^{-14} A).

S'il est possible de supprimer les désagréments liés aux déficits en énergie lors de l'analyse en La-APT de matériaux diélectriques, dans le cadre de la dispersion en énergie malheureusement la contribution liée au band-bending est assez importante sur les matériaux à grand gap et directement lié à la surface que l'on évapore. Ainsi la dégradation de la résolution en masse induite par cet effet semble incompressible mais heureusement limitée à quelques volts.

IV.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons cherché à étudier l'énergie des ions évaporés en sonde atomique en se basant notamment sur les travaux de Tsong⁸ et Chen¹ et al. Nous avons étudié de manière séparée à la fois les déficits en énergie des ions et leur dispersion énergétique. Si la dispersion était un problème bien connu des sondes atomiques électriques, cet effet était grandement négligé dans le cadre de la sonde laser à juste titre dans un grand nombre de cas (métaux, semi-conducteurs). Pour les déficits en énergie, nous avons montré qu'ils sont directement dépendants de la loi d'Ohm appliquée à la pointe photo-résistive et, là encore, dans de nombreux cas cet effet résistif peut être négligé (métaux, semi-conducteurs).

Néanmoins l'utilisation de plus en plus diversifiée de la technique d'analyse, notamment à des matériaux à grand gap et avec de fortes valeurs de résistivité (HfO_2 , SiO_2 , MgO , ...) mais aussi l'augmentation des vitesses d'analyse (et donc de courant) font qu'il n'est désormais plus possible de négliger ces phénomènes. Grâce à ces travaux nous avons pu montrer que les faibles performances de l'analyse de ces matériaux en La-APT, notamment au niveau de la résolution des spectres de temps de vol (de masse), sont principalement liées à cette problématique énergétique, et non plus à la taille de la zone chauffée comme dans le cas des métaux.

Grâce à l'étude de l'influence des nombreux paramètres expérimentaux sur l'énergie des ions, nous sommes désormais capables d'ajuster ces paramètres afin de limiter au mieux les effets induits par la résistance des pointes qu'il s'agisse de l'usinage des pointes, de la température ou de l'illumination laser. Nous avons même montré qu'il est possible d'annuler complètement le déficit en énergie en court-circuitant la résistance par une fine couche

métallique. Néanmoins la contribution du band-bending à la diminution de la résolution en masse ne peut elle pas être réduite car intrinsèque à notre matériau.

-
- ¹ Y. M. Chen, T Ohkubo, et K Hono, « Laser assisted field evaporation of oxides in atom probe analysis », *Ultramicroscopy*, Special Issue: 52nd International Field Emission Symposium, 111, n° 6 (mai 2011)
- ² M. Tsukada et al., « Mechanism of laser assisted field evaporation from insulating oxides », *Ultramicroscopy*, Special Issue: 52nd International Field Emission Symposium, 111, n° 6 (mai 2011)
- ³ T. S. Moss, « Photoconductivity », *Reports on Progress in Physics* 28, n° 1 (1 juillet 1965)
- ⁴ R. D. Singh et al., « Pulsed laser induced photoconductivity in II–VI crystal: ZnSe », *Solid State Communications* 68, n° 1 (octobre 1988)
- ⁵ T. T. Tsong, Y. Liou, et S. B. McLane, « Methods for a precision measurement of ionic masses and appearance energies using the pulsed laser time of flight atom probe », *Review of Scientific Instruments* 55, n° 8 (1 août 1984)
- ⁶ E. P. Silaeva et al., « Ultrafast Laser-Triggered Field Ion Emission from Semiconductor Tips », *New Journal of Physics* 14, n° 11 (1 novembre 2012)
- ⁷ N. Klein et P. Solomon, « Current runaway in insulators affected by impact ionization and recombination », *Journal of Applied Physics* 47, n° 10 (1 octobre 1976)
- ⁸ T. T. Tsong, « Field penetration and band bending near semiconductor surfaces in high electric fields », *Surface Science* 81, n° 1 (2 février 1979)
- ⁹ L. Arnoldi et al., « Energy deficit of pulsed-laser field-ionized and field-emitted ions from non-metallic nano-tips », *Journal of Applied Physics* 115, n° 20 (28 mai 2014)
- ¹⁰ M. Gilbert et al., « Some aspects of the silicon behaviour under femtosecond pulsed laser field evaporation », *Ultramicroscopy*, Proceedings of the 50th International Field Emission Symposium & the 19th International Vacuum Nanoelectronics Conference, 107, n° 9 (septembre 2007)
- ¹¹ S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*,
- ¹² Toshio Sakurai, R.J. Culbertson, et A.J. Melmed, « Photoillumination effect on silicon field ion microscopy », *Journal of Vacuum Science and Technology* 16, n° 2 (mars 1979)
- ¹³ Müller et Tsong, *Field Ion Microscopy*.
- ¹⁴ Tien T. Tsong, *Atom-Probe Field Ion Microscopy: Field Ion Emission, and Surfaces and Interfaces at Atomic Resolution* (Cambridge University Press, 2005).
- ¹⁵ Jesús A. del Alamo et Richard M. Swanson, « Modelling of minority-carrier transport in heavily doped silicon emitters », *Solid-State Electronics* 30, n° 11 (novembre 1987)
- ¹⁶ Seiji Heike et al., « Electron Conduction through Surface States of the Si(111)-(7×7) Surface », *Physical Review Letters* 81, n° 4 (27 juillet 1998)
- ¹⁷ J. H. Lee et al., « Study of vertical Si/SiO₂ interface using laser-assisted atom probe tomography and transmission electron microscopy », *Micron* 58 (mars 2014)
- ¹⁸ K. Thompson et al., « In situ site-specific specimen preparation for atom probe tomography », *Ultramicroscopy* 107(février 2007)

Conclusions :

L'objectif premier de cette thèse était d'optimiser les conditions d'illumination de nos pointes nanométriques par un faisceau laser dans le cadre d'analyses en sonde atomique tomographique. Pour se faire, il fallait donc parvenir à expliquer les différentes interactions que peut avoir ce même faisceau laser avec la pointe et ce dans le cas des échantillons métalliques, semi-conducteurs et isolants.

Pour commencer, cette étude s'est focalisée sur le comportement lors de l'évaporation en LA-APT des métaux. L'interaction laser-pointe avait déjà été étudiée par J.Houard durant sa thèse et des modèles d'absorption optique et de diffusion thermique avaient été mis en place permettant l'analyse de nombreux paramètres comme, par exemple, la polarisation du faisceau ou sa longueur d'onde et l'influence de ces paramètres sur la précision des résultats obtenus lors des analyses. L'objectif de mon travail consistait à compléter les modèles préexistants de manière à fournir les informations nécessaires aux utilisateurs de la technique, en vue d'améliorer la qualité de leurs mesures.

Une partie importante de mes travaux a été la mise en évidence du couplage optique entre l'apex de la pointe, de taille nanométrique, et de la longueur d'onde du faisceau laser. Couramment il était admis que la diminution de la longueur d'onde utilisée en sonde atomique était accompagnée d'une amélioration du spectre de masse. Ainsi, au cours des années, la longueur d'onde laser utilisée pour les analyses de sonde a globalement décliné passant de l'IR au vert puis à l'UV. Expérimentalement, dans la plupart des cas, la valeur de la résolution en masse est effectivement meilleure en UV qu'en IR notamment parce que, comme nous l'avons montré, l'absorption optimale de l'apex de la pointe se produit pour des rayons trop importants dans le cas de l'IR (environ 150nm de rayon, soit un champ de surface trop faible pour les analyses en sonde atomique). Mais, nous avons aussi montré que, dans certains cas, la résonance de l'apex de la pointe peut être plus forte en vert qu'en UV, entraînant une meilleure résolution en masse en vert dans le cas des aciers, par exemple. Ainsi, il est préférable d'adapter ses conditions d'analyse en fonction du matériau que l'on souhaite analyser et de la forme de l'échantillon. Un autre exemple de résultat intéressant et souvent mal interprété lors des analyses est l'influence de la puissance laser. Ainsi, lors de l'analyse de mauvais conducteurs thermiques, on assiste à la présence d'une importante traîne liée au refroidissement de la pointe. Afin de réduire cette évaporation « thermique » lente on pourrait diminuer la puissance laser mais, nous avons pu remarquer, qu'au contraire, pour diminuer cet

effet, il faut augmenter la puissance afin d'accroître le gradient de température et ainsi la vitesse relative de refroidissement de la pointe.

Nous avons ensuite cherché à étendre notre compréhension de l'absorption des nano-pointes de sonde atomique au cas des matériaux non-métalliques qu'il s'agisse de semi-conducteurs ou d'isolants. Si dans certaines conditions nous observons un comportement semblable au cas des métaux, comme par exemple lors de l'analyse de Si en UV (à 343nm), dans de nombreux cas l'interaction entre laser et pointe est plus complexe. En effet, des matériaux transparents aux longueurs d'onde laser utilisées (par exemple MgO en UV, Vert ou IR) sont analysables en La-APT et la présence d'un phénomène d'évaporation retardé a été mise en évidence. Nos travaux se sont donc portés à la fois sur l'explication d'une absorption sub-band-gap et sur l'origine de l'évaporation retardée.

Dans le cas de l'évaporation retardée, les observations expérimentales nous ont permis de mettre en évidence la présence d'une forte absorption le long du cône de la pointe. Ce phénomène d'absorption intense est causé par une absorption résonnante à des valeurs de R/λ données, avec R le rayon local du cône. La chaleur ainsi générée à l'intérieur de la pointe diffuse vers l'apex donnant une impulsion thermique autorisant l'évaporation par effet de champ. A cause de la distance entre la zone d'absorption et l'apex (plusieurs centaines de nm), l'impulsion thermique transmise à l'apex est retardée et d'amplitude relativement faible. Cette absorption peut même être responsable du faible taux de succès de l'analyse des matériaux dans ces conditions (exemple du Si en IR) car la température localement créée le long du cône peut conduire à la destruction du matériau (ablation).

Cette absorption de volume a été mise en évidence au travers de simulations numériques de l'absorption, qui ne visualisent aucune absorption à l'apex des pointes en IR ou en vert. Nous avons alors montré que la faiblesse du modèle d'absorption utilisé était l'absence de prise en compte du fort champ statique de surface. A partir de travaux de simulations DFT de matériaux possédant un band-gap et soumis à un champ intense de dizaines de V/nm, il a été montré que le band-gap pouvait être réduit, voire même annulé, changeant complètement les propriétés de surface du matériau. Ainsi, un matériau à grand gap, comme MgO (7.8 eV), peut voir son gap suffisamment réduit pour pouvoir absorber directement un rayonnement IR (1.2eV). Cette réduction explique la présence d'une absorption de surface dans un grand nombre de cas inattendus (MgO à 343, 515 et 1030nm, Si à 1030 nm, etc.). Cet effet a pour conséquence une chute rapide de l'absorption lorsqu'on diminue le champ appliqué à la

pointe. Cela explique la non-linéarité des courbes de contribution laser en fonction du champ appliqué, reportée sur les semi-conducteurs et les oxydes contrairement au cas métallique.

Ainsi, en combinant l'absorption résonnante de volume et l'absorption de surface sous champ, il a été possible d'expliquer les différents comportements expérimentaux observés. De plus nous avons compris sur quels paramètres il est possible de jouer pour en tirer un avantage (pas de perte de l'asymétrie de la pointe) ou minimiser les inconvénients (dégradation du spectre de masse) de la présence de ces deux phénomènes d'évaporation.

Pour finir, lors de notre étude des matériaux non-métalliques, nous avons pu remarquer une influence de l'illumination laser sur l'énergie des ions émis depuis la pointe lors de l'évaporation par effet de champ. Nous avons utilisé une sonde atomique munie de lentilles électrostatiques (FlexTap) afin d'amplifier les phénomènes énergétiques et d'étudier leur origine et les paramètres qui influencent les éventuelles variations. Notre étude s'est alors séparée selon deux axes : l'étude des déficits en énergie et l'étude des dispersions en énergie.

Lors de nos travaux sur les déficits en énergie, nous avons pu mettre en évidence leur présence sur tous les matériaux non-métalliques étudiés, même si, dans le cas des semi-conducteurs, nous avons aussi démontré que, pour des conditions d'analyse standards en sonde atomique, le déficit est trop faible pour être directement observable. Nous avons ensuite montré que l'origine de cette diminution de l'énergie des ions durant les analyses était liée à l'effet Ohmique dû à la photorésistance de la pointe. En effet, lors de l'évaporation, un faible courant traverse la pointe, mais dans certains matériaux, ayant des valeurs de résistance très importantes ($\mathcal{R} > 10^{14} \Omega$), cela conduit à des chutes de potentiel allant de quelques volts à plus d'un millier de volts dans certains cas, car de nombreux paramètres viennent influencer directement cette chute de potentiel. D'un côté, la température, la nature du matériau, l'usinage des pointes ainsi que l'illumination laser viennent modifier les valeurs de la résistance de la pointe, et de l'autre côté, le courant émis fluctue continuellement durant l'analyse (plus ou moins en fonction du matériau et des conditions de régulation de flux). Ce faisant, la valeur de l'énergie des ions émis va dépendre des conditions d'analyse.

Ainsi, il est important de garder ces considérations en tête lors de l'analyse de ces matériaux de manière à limiter, autant que possible, les conséquences néfastes de ces changements. Heureusement, il a aussi été montré que le déficit en énergie peut être supprimé par un simple ajout de métal le long du cône de la pointe qui permet ainsi de court-circuiter la résistance de la pointe. Cependant, il n'est pas toujours aisé de recourir à la métallisation : la création d'une nouvelle interface augmente les probabilités de rupture mécanique de l'échantillon lors de son

analyse, notamment si celle-ci est de mauvaise qualité. De plus ce métal peut aussi absorber une quantité importante d'énergie laser dégradant les propriétés thermique du matériau.

Malheureusement, si la métallisation permet de supprimer le déficit et la dispersion énergétique induite par la variation du courant ionique, nous avons aussi montré qu'un second phénomène contribue largement à la dispersion énergétique, dans le cas des matériaux à grand gap. En effet, sous l'action du champ de surface, nous avons vu qu'il est possible d'avoir un phénomène de band-bending qui provoque une légère chute de potentiel (de l'ordre de quelques volts). Cette valeur change lors de l'illumination de la pointe via une modification du nombre de charges, ainsi, en fonction de l'instant où l'atome s'ionise à la surface de la pointe, il peut y avoir une légère variation du potentiel ressenti et donc de son énergie. Ce phénomène, à l'inverse de celui induit par la résistance, ne peut pas être annulé puisqu'intrinsèque au matériau situé en surface de l'apex.

Il reste néanmoins un certain nombre de paramètres à mieux quantifier afin de pouvoir affiner les divers modèles mis en avant, qu'il s'agisse, par exemple, de pouvoir mesurer la température de nos pointes où de réaliser expérimentalement des expériences de mesure d'absorption in-situ des pointes en fonction du champ appliqué.

Pour aller plus loin dans la recherche d'amélioration des performances de la sonde atomique tomographique, il pourrait être intéressant de chercher à s'affranchir des contraintes propres au modèle thermique de l'évaporation. En effet, actuellement, nombre de limitations des performances résident dans les durées de chauffage et de refroidissement de nos pointes. Dans cette hypothèse diverses pistes peuvent être envisagées à l'heure actuelle. L'une d'entre elle consiste en l'utilisation d'impulsions électro-optiques : l'impulsion laser ultra-courte sert alors de déclencheur à une impulsion électrique amenée au plus près de l'échantillon permettant, entre autre, d'atteindre des durées d'évaporation bien plus faibles qu'avec des impulsions électriques conventionnelles. Une autre piste peut se trouver au niveau de la photoémission résonante de surface utilisée actuellement pour l'émission d'électrons et qui dans le cas de la sonde pourrait devenir une photo évaporation résonante de surface permettant d'évaporer les ions de surface avec un laser mais sans échauffement de la pointe.

Publications :

En relation avec cette thèse :

- L. Arnoldi et al., « Antenna effect in laser assisted atom probe tomography: How the field emitter aspect ratio can enhance atomic scale imaging », *Applied Physics Letters* 101, n° 15 (2012)
- L. Arnoldi et al., « Energy deficit of pulsed-laser field-ionized and field-emitted ions from non-metallic nano-tips », *Journal of Applied Physics* 115, n° 20 (28 mai 2014)
- E.P.Silaeva et al. « Do dielectric nanostructures turn metallic in high electric dc fields », *Nano Letters*, 1 Octobre 2014
- L.Arnoldi et al, « Role of the resistivity of insulating field emitters on the energy of field-ionized and field-evaporated atoms. » ,*Ultramicroscopy*, In Press
- N.Sévelin-Radiguet et al. «Ion energy spread measurements in Laser Assisted Atom Probe Tomography» submitted to *Europhysics Letters*

De travaux précédents portent sur la reconstruction des analyses de sonde atomique :

- A. Grenier et al., « 3D analysis of advanced nano-devices using electron and atom probe tomography », *Ultramicroscopy* 136 (janvier 2014)