



HAL
open science

Études par spectroscopie EELS de nanobulles d'hélium et de nanoparticules bimétalliques or-argent (Au@Ag)

Farah Attouchi

► **To cite this version:**

Farah Attouchi. Études par spectroscopie EELS de nanobulles d'hélium et de nanoparticules bimétalliques or-argent (Au@Ag). Physique [physics]. Université Paris Sud - Paris XI, 2014. Français. NNT : 2014PA112318 . tel-01126981

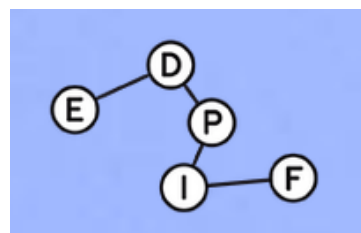
HAL Id: tel-01126981

<https://theses.hal.science/tel-01126981>

Submitted on 6 Mar 2015

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.



THÈSE

Présentée pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD XI

ECOLE DOCTORALE 564 : PHYSIQUE EN ILE-DE-FRANCE

Laboratoire de Physique des solides

Spécialité: Physique

par

Farah ATTOUCHI

Etudes par spectroscopie EELS de nanobulles d'hélium et de nanoparticules bimétalliques or-argent (Au@Ag)

Soutenue le 14 Novembre 2014 devant le jury composé de :

Président du jury	Karine MASENELLI-VARLOT	(Professeur, INSA Lyon)
Rapporteur	Philippe MOREAU	(Professeur, Université de Nantes)
Rapporteur	Nicolas MENGUY	(Professeur, UPMC)
Directrice de thèse	Odile STEPHAN	(Professeur, UParis Sud)
Encadrant	Michael WALLS	(Chargé de recherche, UParis Sud)
Examineur	Dario TAVERNA	(Maitre de Conférences, UPMC)



Thèse préparée au
Département de physique d'Orsay
Laboratoire de Physique des Solides (UMR 8502), Bât. 510
Université Paris-Sud 11
91 405 Orsay CEDEX

Résumé

Ce travail de thèse porte sur l'exploitation de la spectroscopie des pertes d'énergie des électrons, (EELS) résolue spatialement pour l'étude de systèmes de dimensions nanométriques. Cette technique étant réalisée avec un microscope électronique en transmission et à balayage, on parle d'expérience STEM-EELS dont le principal avantage est de permettre à la fois une caractérisation morphologique à l'échelle nanométrique et l'accès à une grande variété d'informations sur les propriétés physiques et chimiques des systèmes étudiés. Nous présentons ainsi deux cas d'étude portant sur : des nanobulles d'hélium confinées dans des matrices à base de fer et des nanoparticules métalliques or-argent de structure coeur-coquille. Ces deux études se basent sur le couplage entre imagerie microscopique à l'échelle nanométrique et spectroscopie EELS en perte proche (Low-loss EELS).

La première étude permet de sonder les densités et les pressions des bulles d'hélium en fonction de leur tailles en s'appuyant sur la détection et l'étude, bulle par bulle, du seuil K de l'hélium. Les résultats sont globalement en accord avec d'autres études dans le domaine, mais des très basses densités en hélium ($< 10 \text{ at nm}^{-3}$) ont été mesurées de façon fiable pour la première fois.

la deuxième étude concerne l'exploration des propriétés plasmoniques des nanoparticules bimétalliques Au@Ag. En sondant les énergies et les localisations des modes plasmon de surface, On trouve un excellent accord entre les expériences et les calculs par la méthode des éléments finis. La coquille en Ag semble déterminer leurs énergies (le coeur en Au ayant apparemment peu d'effet).

Une part importante de ce travail concerne le développement des méthodologies d'acquisition et de traitement des données. Tout particulièrement l'utilisation des techniques d'analyses multivariés (MVA) pour améliorer la détection de l'hélium dans les bulles.

Mots-clefs : EELS, STEM, Lowloss, bulles d'hélium, Nanoparticules, technique d'analyse multivariée, analyse par composantes principales, analyse par composante indépendante.

STUDY BY EELS OF HELIUM NANO-BUBBLES AND GOLD-SILVER NANOPARTICLES (Au@Ag)

Abstract

This thesis describes the application of high spatial resolution electron energy-loss spectroscopy (EELS) to the nanometre scale analysis of two rather different types of sample. EELS performed in the scanning transmission electron microscope (STEM) is known as STEM-EELS and offers the possibility of performing morphological characterizations simultaneously with access to a wide variety of information on the physical and chemical properties of the systems under study. Our two areas of study are nano-bubbles of helium in iron-based alloys and core-shell Au-Ag nano-particles. Both systems are studied via electron microscopic imaging and low-loss EELS (i.e. the spectral range below 50 eV). In the first case the helium densities and pressures in the bubbles are measured as a function of their size and the conditions in which they are generated, via the examination of the intensity and spectral position of the He-K excitation. The results are in broad agreement with other studies in the field, but particularly low helium densities ($< 10 \text{ at nm}^{-3}$) have

been reliably measured here for the first time.

The second case concerns the exploration of the bi-metallic nano-particles' plasmonic properties via the study of the surface plasmon mode energies and spatial localisations. Excellent agreement is found between experiment and finite element calculations for the plasmon modes. The outer Ag shell essentially fixes their energies, the Au core apparently having little effect.

An important part of this work concerns the application of novel acquisition and data analysis methods. In particular the use of multivariate statistical analysis (MVA) is shown to facilitate the detection and quantification of helium in the bubbles.

Keywords : EELS, STEM, Lowloss, Helium bubbles, Nanoparticles, MVA, PCA, ICA.

Remerciements

La vie est une succession d'aventures et d'histoires faites de chemins parcourus et à parcourir définis par le destin et légèrement déviés par les hasards. Ma thèse est une de mes plus intenses aventures, une période où j'ai vécu bien des passions, des déceptions, des moments de doutes, des moments de solitude mais aussi d'espérance et de bonheur. J'ai eu la chance d'y croiser des personnes exceptionnelles qui ont fait que mon aventure soit faite d'échanges humaines, d'apprentissage scientifiques et de découvertes culturelles. Je tiens donc à leur témoigner toute ma gratitude et tout mon bonheur de les avoir connues.

Je voudrais remercier tous les membres de mon jury (Karine Masenelli-Varlot, Philippe MOREAU, Nicolas Menguy et Dario Taverna) pour leur gentillesse, les très agréables échanges constructifs et leurs encouragements lors de ma soutenance.

Si cette belle aventure a pu aboutir à une fin heureuse qui se traduit en partie par ce présent manuscrit (Nothing can go wrong now), c'est essentiellement grâce à mes deux exceptionnels directeurs de thèse, Odile Stéphan et Michael Walls. Je me rappelle encore de la première fois où j'ai vu Odile, une super belle femme avec un regard doux et stricte à la fois, la chef du groupe, j'étais déjà sous le charme. Plus je la découvrais humainement plus je l'appréciais (un océan de culture et de savoirs, une détermination et une générosité d'âme rares). Je ne peux donc qu'être fier de l'avoir eu comme directrice de thèse (Merci Odile pour tout ce que j'ai pu apprendre de toi, pour ton amitié, ton soutien infaillible et tes encouragements tout au long de mon parcours). Que dire de Mike, mon "so cute british boss" ? Le jour où il met une chemise, Mike bat largement Georges Clonny en matière de séduction. Mise part ça (what else ?), il est celui qui m'a initiée aux joies de l'UltraSTEM et des traitements MVA, mais aussi celui qui m'a donné les premières idées et les pistes pour voir si ça gaz dans les bulles d'hélium, celui qui a eu la patience de lire, de relire et relire et de corriger mes différentes versions de ce manuscrit. Enfin je ne peux oublier tout les bons moments passés à ses côtes, sa façon bien à lui de me remotiver lors des "UltraSTEM blues" et ses talents d'auteur-compositeur lors des repas de Noël. Je voudrais donc lui exprimer toute ma gratitude et lui dire que ce fut un grand plaisir d'être sa thésarde. Je souhaite adresser un grand merci à Mathieu Kociak pour m'avoir permis de travailler sur un sujet passionnant qui concerne les plasmons de surface et puis merci aussi pour son don à mettre de la bonne humeur lors des pauses cafés et des réunions de groupe (oh happy day, le faraday est enfin arrivé).

Je ne saurais dire si ma venue dans le groupe STEM était dans ma destinée ou si cela tenait du hasard. Je voudrais donc remercier deux personnes en particulier ; celui qui fut à l'origine de mes débuts en thèse et qui m'avait fait découvrir la microscopie électronique, Giancarlo Rizza et celui qui avait fait doubler ma passion pour la microscopie STEM lors d'une présentation à l'école polytechnique, le charismatique Christian Colliex (Je me souviens encore de ma joie lors de notre première rencontre, lors qu'il m'avait fait l'honneur de venir voir mon poster de thésarde de première année).

Je tiens aussi à exprimer mon bonheur d'avoir été un membre du groupe STEM, où régnait une exceptionnelle ambiance faite d'échanges humains et scientifiques, de partage et de joie de vivre. Je remercie chaleureusement tous les chercheurs et les chercheuses du groupe. Un grand merci à Nathalie Brun et Katia March d'avoir relu mon manuscrit et de m'avoir si souvent encourager et motiver. Merci aussi à Laura Bocher, Claudie Mory, Alexandre Gloter, Alberto Zobelli pour nos discussions, votre gentillesse et votre bonne humeur. Merci à Marcel Tencé et Jean-Denis Blazit pour vos aides techniques et les bons moments de vie de groupe (un sourire si mignon, le sourire des yeux de Marcel que même ma mère l'a remarqué). Un Merci à toutes et tous les thésards et post-docs du groupe, avec qui j'ai pu partagé de très bons moments d'amitié. D'abord les STEM girls (Viktoria Ivanovskaya, Almudena Torres Pardo, Fei Ting Huang, Maya Marinova, Sounderya Nagarajan, Xiaoyan LI, Sophie Meuret et Anna Tararan), merci pour les sorties entre filles. Puis un merci aux boys (Zackaria Mahfoud, l'expert blagues et photo-montages, Arthur Losquin, Guillaume Boudarham, Rodrigo Fernandez-Pacheco, Santhana Eswara, Francisco de la Peña, Luiz Fernando Zagonel, Luiz Henrique Galvão Tizei, Romain Bourrellier, Vincent Badjeck), merci pour la bonne ambiance et vos petits délires qui ont si joyeusement aminé le quotidien du labo. Romain je t'adresse un grand merci en plus pour le bon nombre de fois que tu m'as déposé en voiture et pour les deux parties de jeux vidéos.

Enfin, je ne pourrais jamais remercier assez ma famille, mes proches amis pour tout le bonheur et le soutien qu'ils m'apportent au quotidien. Je veux donc exprimer tout mon amour et ma gratitude à mes extraordinaires parents, Taoufik et Salwa (Tatou w Sliwa, Allah ifathalkom liya), à ma soeur (amoula y ghalia), mon ange gardien de toujours et mon support technique pour bien des choses, à mon frère chéri Wassim (el balbilo kamlet thèsha y souma), à ma tante Fawzia (fouza y dawla) qui a suivi de très près mon parcours depuis New York avec des appels hebdomadaires servant de comptes rendus d'avancement. à ma tante Naziha et à mon oncle Habib (paix à son âme).

Un grand Merci à tous mes amis en particulier ceux qui ont été là à mes côtés lors qu'il s'agissait de se remonter le moral, de s'encourager et d'en profiter des autres joies de la vie qui font si bien oublier les tracas de la thèse. Un grand merci donc à Mohamed Ali Chebbi (Dali, merci pour les cafés et les crêpes si savoureuses, merci pour les ballades et les conversations, merci de m'avoir si souvent écouter des heures et des heures et de m'avoir remotivé tant de fois). Merci à toutes mes copines : Wafa Kaddour, Nadia Hanèche (merci pour les si agréables pauses cafés au LPS et les sorties entre filles), à Youssra Dakhlaoui (Merci pour tes encouragements et les chocolats), à Mouna Tatou et à tous mes amis. Je remercie aussi un bon nombre de mes élèves et étudiants ainsi que mes collègues enseignants qui m'ont eux aussi souvent redonné le sourire.

A vous tous je dédie ce succès et je prie Dieu de vous garder en bonne santé et de vous accorder tous les bonheurs des mondes et enfin "el 7amed li Allah".

Préface

Ce manuscrit est le résumé des travaux de recherche entrepris durant ma thèse réalisée au sein du groupe STEM du laboratoire de physique des solides de l'Université d'Orsay. Deux sujets portant sur deux catégories (très distinctes) de matériaux ont été étudiés en employant la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) dans un microscope électronique à balayage en transmission (STEM).

La plus grande partie de la thèse concerne la caractérisation des bulles d'hélium dans des matrices d'alliages et d'aciers à base de fer. Il s'agit d'un sujet d'étude d'une grande importance pour l'industrie nucléaire. En effet, les conditions extrêmes de fonctionnement du réacteur impliquent de fortes irradiations α et/ou neutroniques accompagnées de réactions de transmutations et de conditions en température qui peuvent aboutir à la génération de l'hélium puis à son implantation dans le matériau. L'hélium étant peu soluble dans les métaux, il s'accumule sous forme de bulles/cavités (leurs densités atomiques en hélium et leurs pressions internes dépendent de leurs conditions de formation et de croissance lors des implantations mais aussi de leur évolution post-implantation (vieillessement)). Or, cette accumulation de l'hélium et son évolution, accompagnée des changements de microstructure liés aux dommages d'irradiation sont à l'origine des dégradations des propriétés mécaniques du matériau irradié. La mise en place d'une méthode fiable et reproductible pour la caractérisation de ces changements de microstructure et de ces bulles et cavités (taille, forme, distribution spatiale, densité et pression) serait d'une grande utilité pour la compréhension du problème.

La taille nanométrique des bulles et la position spectrale de l'excitation de l'hélium (aux alentours de 20 eV) rendent l'approche STEM-EELS incontournable pour l'étude approfondie des caractéristiques physiques des bulles. La résolution spatiale des microscopes modernes permet de visualiser facilement la distribution de bulles dans le matériau mais aussi de caractériser leurs tailles et formes. L'EELS est l'une des rares spectroscopies combinant une telle résolution spatiale avec un accès à la gamme spectrale (correspondant à l'UV photonique) nécessaire pour la détection et la quantification d'éléments très légers comme l'hélium. Néanmoins, dans les systèmes que nous étudions ici, le signal en question se trouve superposé à celui d'une très forte excitation collective (plasmon de volume) dans le fer, dont le maximum se trouve aussi aux alentours de 20 eV. La plus grande difficulté rencontrée consiste donc en la séparation de ces deux signaux pour permettre l'étude de la contribution de l'hélium seul. Une des nouveautés fondamentales présentées dans ce travail réside dans l'application, pour la première fois à notre connaissance, d'une méthode statistique, "l'analyse en composantes indépendantes" (ICA), à la région de l'excitation de la bande de valence/conduction en EELS (régions dites des pertes proches "low-loss"). Cette technique, qui est une forme de la "séparation aveugle de sources" permet en principe d'extraire des signaux qui sont intimement mélangés dans les données brutes (à condition de disposer d'un nombre suffisant de mesures, sans bruit excessif, dans lesquelles ce sont essentiellement les intensités relatives des signaux en

question qui varient le plus permettant ainsi une séparation efficace de ces signaux). Ici, nous nous appuyons d'abord sur quelques études faites préalablement avec les méthodes de séparation plus classiques, avant d'appliquer la nouvelle approche. Les résultats obtenus, quoique insuffisants pour aboutir à des quantifications précises des plus petites bulles, nous rendent néanmoins optimistes, car ils indiquent que du progrès est possible en suivant cette démarche. En effet, des signaux ont été détectés provenant de bulles dont le signal est indétectable par les approches antérieures à celles employées au cours de ce travail. La combinaison de certaines améliorations techniques et des traitements statistiques par ICA nous avons permis de pousser un peu plus loin notre limite de détection de l'hélium par STEM-EELS. Nous avons pu aussi comparer nos résultats à ceux disponibles dans la littérature et à aboutir à des conclusions très intéressantes qui semblent en accord avec des études récentes de simulations sur ce type de systèmes et qui remettent en cause certaines conclusions de travaux antérieurs. De plus, du point de vue des densités et des pressions internes des bulles sondées, ce travail présente deux cas extrêmes avec des bulles sur-pressurisées (étudiées au chapitre 3) et des bulles très peu denses voire quasi-vides, des "cavités" (étudiés au chapitre 4).

La dernière partie de la thèse décrit une étude des propriétés plasmoniques de nanoparticules d'or et d'or-argent. Les mêmes critères (taille des objets, gamme spectrale requise) s'appliquent aussi bien ici que pour l'hélium, quoique la région spectrale est encore plus basse en énergie (quelques eV). Cette étude montre la puissance de l'approche des éléments finis dans un modèle diélectrique pour prédire avec confiance la réponse plasmonique de telles particules et les effets de la forme coeur-coquille sur la distribution, énergétique et spatiale, des plasmons de surface.

La thèse est organisée en cinq chapitres. Le premier donne essentiellement le contexte des études sur les bulles d'hélium dans les métaux en présentant d'abord un survol de la situation concernant les besoins actuels et futurs en ce qui concerne l'étude et la conception des matériaux pour l'industrie nucléaire puis en rappelant dans les grandes lignes le lien entre l'endommagement des matériaux sous irradiation neutronique/ionique (mécanismes et conséquences métallurgiques) et la création, croissance et devenir des bulles d'hélium pendant et après ces irradiations. Il s'agit donc d'une introduction et d'un résumé succinct des principales études réalisées à ce jour sur le sujet de l'accumulation de l'hélium dans les métaux sous la forme de bulles. On y rappelle les bases théoriques du sujet puis les principaux résultats en ce qui concerne la caractérisation expérimentale et les simulations des paramètres physiques des bulles (taille, forme, densité, pression interne, état) en fonction de leur conditions de nucléation et de croissance. On rappelle enfin brièvement les effets mécaniques de la présence de bulles d'hélium sur les matériaux où elles se retrouvent confinées.

Le deuxième chapitre présente les méthodes expérimentales et analytiques utilisées au cours de ce travail. Après quelques brefs rappels des principes de l'interaction

électron-matière et de la microscopie électronique, il décrit en détail les deux microscopes (Un de la marque VG, l'autre de la marque Nion) sur lesquels nos données ont été acquises. Il résume les protocoles de ces acquisitions (dont certains aspects sont aussi essayés pour la première fois à notre connaissance) et les techniques de déconvolution qui seront appliquées en chapitre 5. Il présente aussi l'approche que nous avons adoptée pour aborder le problème de l'extraction du signal de l'hélium et sa conversion en une densité atomique puis en une pression avec notamment un résumé des principes des méthodes d'analyse statistique multivariée utilisées pour le débruitage et la séparation des signaux.

Le chapitre 3 présente des expériences entreprises sur des bulles où la présence de l'hélium a déjà été confirmée. Les données ont été acquises avec un microscope VG. Ce microscope, disposant d'une résolution spatiale optimale d'environ 0.5 nm (la taille de la sonde était au mieux de 0.7 nm pour nos études), ne permet pas de voir en détail la forme des bulles les plus petites ni de sonder efficacement les bulles de diamètres proches de la taille de sonde, mais son utilisation était incontournable pour la première série de nos échantillons, qui n'étaient pas adaptés au microscope Nion à cause de leur trop grande masse de matière magnétique. Il s'agit d'échantillons d'un acier EM10 à 14 % de chrome ayant déjà fait l'objet d'études antérieures de type similaire. La nouveauté de notre approche réside en l'application des nouvelles approches en acquisition et analyses. Les résultats sont prometteurs en termes de séparation des contributions des différentes réponses spectrales présentes dans les données, même si la quantification n'est pas finalement améliorée de façon spectaculaire. Nous pensons d'ailleurs avoir décelé, dans une publication précédente qui utilisait les mêmes échantillons, une erreur concernant le calcul de la pression interne dans les bulles, menant à une sous-estimation considérable de celle-ci.

Le quatrième chapitre concerne l'utilisation du microscope Nion sur des échantillons de fer pure et fer-chrome ayant subi des doubles irradiations d'ions de fer et d'hélium. Le microscope Nion est équipé d'un correcteur d'aberration sphérique, lui permettant d'atteindre une résolution spatiale en dessous de 0.1 nm. Ainsi, les bulles plus petites ont pu être visualisées et analysées mais les plus faibles doses d'hélium appliquées à ces échantillons rendaient la détection et quantification de l'hélium difficile voir impossible dans la majorité des bulles sondées. Nous donnons au final des estimations pour les densités et les pressions correspondant aux cas de détection d'un signal d'hélium sur les données brutes mais aussi pour quelques cas où nous sommes arrivés à extraire le signal après une séparation des signaux par ICA. En effet, c'est ici que se révèle l'intérêt et le potentiel de l'utilisation des techniques statistiques mentionnées ci-dessus. Nous avons pu détecter la présence de bulles contenant de l'hélium dont l'existence était passée totalement inaperçue lors des applications des approches conventionnelles. Nous terminons ce chapitre par une conclusion générale concernant à la fois l'utilisation des techniques statistiques pour pousser plus loin la limite de détection de l'hélium dans les bulles et les perspectives d'études sur ce thème.

Le chapitre 5 est donc un cas à part, décrivant les études plasmoniques sur les nanoparticules d'or et d'or-argent en structure cœur-coquille (nanoparticules d'or en forme de bâtonnets enrobées d'une couche d'argent). On commence par quelques rappels sur le plasmonique, le concept du plasmon de surface et l'état de l'art dans le domaine de la mesure et de la modélisation de la réponse optique des nano-objets. Nous présenterons ensuite nos outils de simulation numérique des spectres (la méthode des éléments finis de frontière). Les résultats des simulations sont ensuite confrontés aux résultats expérimentaux, ce qui nous a permis de constater qu'ils en soient pour la plupart en excellent accord, avec parfois des légères perturbations dues probablement à la présence du substrat. Nous avons aussi constaté que pour les géométries étudiées au cours de nos travaux, c'est la présence de l'enrobage en argent qui détermine essentiellement la réponse spectrale de ces nanoparticules cœur-coquille, indiquant que, pour des applications en nano-optique, des métaux de moindre coût pourraient éventuellement être envisagés pour le matériau de cœur sans induire des pertes des propriétés recherchées.

Nous espérons ainsi avoir donné, via deux exemples disparates, encore de l'évidence de la puissance des techniques de la spectro-microscopie électronique moderne et du potentiel des méthodes avancées d'analyse pour faire ressortir le maximum des informations utiles, parfois cachées dans les grands jeux de données générés dans les expériences actuelles.

Table des matières

1	Contexte de l'étude : Les bulles d'hélium dans les métaux	15
1.1	Introduction	15
1.1.1	Exploitation de la fusion thermonucléaire comme source d'énergie	16
1.1.2	La fusion thermonucléaire	16
1.1.3	Conception et étude des matériaux de structure des réacteurs	18
1.2	L'irradiation et l'implantation (ionique et neutronique)	21
1.2.1	Les principes de base	21
1.2.2	Méthodes de simulation des dommages d'implantation	22
1.2.3	La création de défauts sous irradiation	22
1.3	Formation par irradiation/implantation de bulles d'hélium dans les métaux	24
1.3.1	Conditions nécessaires pour la formation de bulles d'hélium	25
1.3.2	Les mécanismes de diffusion de l'hélium dans les métaux	26
1.3.3	Précipitation de l'hélium sous forme de bulle	27
1.3.3.1	Paramètres d'implantation et précipitation de l'hélium sous forme de bulles	27
1.3.3.2	La phase de nucléation	28
1.3.3.3	Cinétique de formation des bulles d'hélium dans les métaux	28
1.3.3.4	Mécanismes de nucléation : Influence de la température	30
1.3.3.5	Mécanismes de nucléation : Influence de la dose en hélium	30
1.3.3.6	Nucléation homogène et nucléation hétérogène	31
1.3.3.7	Phase de croissance sous recuit	32

1.3.3.8	La Migration-Coalescence (MC)	33
1.3.3.9	Mûrissement d'Ostwald (OR : Ostwald Ripening)	33
1.4	Résumé des aspects théoriques et discussion préliminaire sur la pression interne des bulles	34
1.5	Caractérisations expérimentales entreprises sur les bulles d'hélium et d'autres gaz	37
1.5.1	Présentation générale	37
1.5.2	Comparaison caractérisation TEM/diffusion de neutrons aux petites angles (SANS)	38
1.5.3	Caractérisation par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) de la densité atomique des bulles	39
1.5.3.1	Densité et décalage spectral du seuil K de l'hélium	40
1.5.3.2	Densité et rapport d'intensité entre le pic élastique ZLP et le pic de l'hélium	40
1.5.3.3	effet de désorption de l'hélium des nanobulles sous un faisceau d'électrons	42
1.5.4	Formes des bulles : sphériques\facettées (TEM-holographie)	43
1.6	Effets de l'hélium sur les propriétés mécaniques des aciers irradiés	46
1.7	Conclusion	48
2	Techniques expérimentales et traitements des données	55
2.1	Introduction	55
2.2	Les électrons, un outil d'imagerie et d'analyse de la matière à l'échelle sous-nanométrique	56
2.2.1	Diffusions élastiques et diffusions inélastiques	56
2.2.2	La Microscopie Électronique en Transmission	58
2.2.2.1	Image BF et image DF en TEM classique	59
2.2.3	La Microscopie Électronique en Transmission et à Balayage (Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM)	60
2.2.3.1	Particularité du mode STEM	60
2.2.3.2	Imagerie HAADF et Z-contraste	63
2.2.3.3	Description d'un STEM dédié : Le VG HB 501	64
2.2.3.4	L'UltraSTEM 200	66
2.2.3.5	La correction d'aberration de sphéricité	67

2.2.4	La spectroscopie de perte d'énergie des électrons : EELS . . .	68
2.2.4.1	Initiation aux fondements théoriques d'une expérience EELS	70
2.2.4.2	Géométrie d'une expérience EELS	73
2.3	EELS et bulles d'hélium	74
2.3.1	Principes de l'expérience	74
2.3.2	Méthode utilisant le décalage en énergie de la position du pic .	75
2.3.3	Méthodes utilisant le rapport des intensités et la section effi- cace de la transition	75
2.3.3.1	Principes	75
2.3.3.2	La section efficace de la transition $1S \rightarrow 2P$	78
2.3.3.3	Extraction du signal d'hélium	79
2.3.4	Relation densité/pression	79
2.3.5	L'équation d'état de Trinkaus	80
2.4	Coupler imagerie et analyse EELS : la technique du spectre-image . .	81
2.4.1	Mode d'acquisition : chrono-spectre-image, double-acquisition	82
2.4.1.1	Le chrono-spectre-image (chrono-SI)	82
2.4.1.2	La double-acquisition	82
2.4.2	Paramètres d'une acquisition STEM-EELS	82
2.4.2.1	Paramètres du détecteur CCD	83
2.4.2.2	Les paramètres à mesurer et à optimiser par l'opérateur	84
2.4.3	Traitements post-acquisition des données	85
2.4.3.1	Première phase des traitements, la phase corrective .	85
2.4.3.2	Les déconvolutions (Fourier-log et Lucy-Richardson)	86
2.4.3.3	Reconstruction d'un signal ZLP pour le $SI_{sans-ZLP}$.	88
2.5	Traitement des SIs par des méthodes d'analyse multivariée (MultiVa- riate Analysis : MVA)	88
2.5.1	Introduction : Le spectre-image, vu comme un exemple de données multivariées pouvant faire l'objet d'une séparation aveugle de sources (SAS)	88
2.5.2	L'analyse en composantes principales (PCA)	90
2.5.3	L'analyse en composantes indépendantes (ICA)	94

3	Caractérisation par STEM-EELS de bulles d'hélium obtenues par implantation d'un acier martensitique	105
3.1	Introduction	105
3.2	Présentation des cinq principaux SIs traités	107
3.2.1	SI N°1	108
3.2.2	SI N°2	110
3.2.3	SI N°3	110
3.2.4	SI N°4	112
3.2.5	SI N°5	114
3.3	Quantification de l'hélium dans les bulles	115
3.3.1	Extraction et estimation du signal d'hélium	115
3.3.2	Paramètres fixés par l'expérimentateur	116
3.3.2.1	Choix de la zone spatiale correspondante à la bulle	116
3.3.2.2	Choix de l'étendue spectrale	117
3.3.2.3	Délimitation du signal d'hélium correspondant à la transition 1S→2P et estimation de l'aire sous la courbe	118
3.4	Résultats	120
3.4.1	Extraction par la méthode de différence spatiale	120
3.4.2	Extraction par la méthode d'ajustement par des gaussiennes	121
3.4.3	Récapitulatif des résultats obtenus par la méthode des ajustements gaussiens	125
3.4.3.1	La densité en hélium (n_{He}) en fonction de l'inverse du rayon ($1/r$)	126
3.4.3.2	Décalage en énergie des positions des pics en fonction de la densité atomique en hélium des bulles	127
3.4.3.3	Pression en fonction de $1/r$	128
3.4.4	Extraction après traitements statistiques	130
3.4.4.1	Les traitements PCA	130
3.4.4.1.a	Détermination de la zone spectrale et spatiale à analyser	131
3.4.4.1.b	Le nombre de composantes à retenir	132
3.4.4.1.c	Résultats PCA	132
3.4.4.1.d	Ce qu'il faut retenir des résultats PCA	137

3.4.4.2	Résultats ICA et séparation des signaux	141
3.4.4.2.a	SI N°1	141
3.4.4.2.b	SI N°2	142
3.4.4.2.c	SI N°3	143
3.4.4.2.d	SI N°4	145
3.4.4.2.e	SI N°5	145
3.4.4.3	Extraction et quantification du signal d'hélium par ICA	146
3.4.4.4	Densités et pressions internes des bulles estimées après séparation des signaux par ICA	148
3.4.4.4.a	La densité en fonction de $1/r$	149
3.4.4.4.b	Décalage de la position du pic en fonction de la densité	150
3.4.4.4.c	Pression en fonction de $1/r$	151
3.5	Conclusion	154
3.6	Erreurs et incertitudes expérimentales	156
4	Caractérisation par STEM-EELS de bulles d'hélium obtenues par irradiation/implantation double faisceau fer/hélium dans des ma- trices de fer pur et d'alliages fer-chrome	161
4.1	Introduction	161
4.2	Échantillons examinés	162
4.2.1	Préparation des échantillons avant irradiation	163
4.2.1.1	Préparation des échantillons après irradiation pour les examens en UltraSTEM	163
4.2.2	Conditions d'irradiation des échantillons	164
4.2.2.1	Irradiations à forte dose (Fe/He : Fe^{2+} 2 MeV et He^+ 2 MeV)	165
4.2.2.2	Irradiations à faible dose	166
4.3	Présentation générale des conditions expérimentales des expériences STEM-EELS	167
4.3.1	Acquisition des données	167
4.3.2	Caractérisation globale MET/STEM : imagerie haute résolu- tion, localisation et estimation de l'épaisseur de la zone sondée	169

4.3.2.1	Échantillons FIB1 (matrice de fer pur)	169
4.3.2.2	Échantillon FIB3 (matrice d'alliage Fe-5% Cr)	172
4.3.2.3	Échantillon FIB 4 (matrice de fer pur)	177
4.3.3	Présentation des SI	179
4.4	Résultats avec détection et quantification de l'hélium (SI N°1, échantillon FIB1)	180
4.4.1	Examens préliminaires des données	180
4.4.2	Extraction du signal de l'hélium avec la méthode d'ajustement par des gaussiennes	181
4.4.3	Extraction du signal de l'hélium en employant les traitements statistiques	182
4.4.3.1	Résultats PCA sur les SI incluant plusieurs bulles (traitement global)	182
4.4.3.2	Les traitements ICA	185
4.4.3.2.a	ICA sur un SI incluant plusieurs bulles avec une restriction de la zone spectrale à traiter	185
4.4.3.2.b	Restriction "intermédiaire" de la zone spatiale à traiter en ICA	188
4.4.3.2.c	Traitement individuel des bulles contenant de l'hélium	193
4.4.3.3	Bilan des traitements MVA effectués sur le SI N°1	196
4.4.4	Mesures des diamètres des bulles	197
4.5	SI ne présentant pas de signal d'hélium évident sur données brutes	201
4.5.1	SI N°2 (cas de non détection évidente de l'hélium dans les bulles même après les traitements MVA)	201
4.5.2	SI N°3	202
4.5.3	SI N°4 (échantillon FIB3 : Fe-5%Cr)	204
4.5.4	SI N°5 (échantillon FIB4)	205
4.6	Conclusion	206
5	Cartographie de modes plasmons de nanoparticules Or-Argent en structure coeur-coquille (Au@Ag)	215
5.1	Introduction	215
5.1.1	Plasmons de surface	216

5.1.2	Plasmons de surface localisés (localised surface plasmon resonance, LSPR)(cas des nanoparticules métalliques)	217
5.2	État de l'art dans le domaine de la mesure de la réponse optique et diélectrique des nano-objets : sondage des modes plasmons	218
5.3	Rappels théoriques sur la réponse diélectrique en champ proche induite par un faisceau d'électrons	219
5.3.1	La polarisation électronique d'un milieu matériel, les équations de Maxwell et les équations de constitution	219
5.3.2	Fonction diélectrique	221
5.3.3	Approximation locale	221
5.3.4	Modèle de Drude et modèle de Lorentz	222
5.3.5	Plasmon-Polariton de surface (SPP)	223
5.3.6	Etudes par EELS des modes plasmons des nanoparticules	224
5.4	Simulations des spectres et cartes d'amplitudes EELS	225
5.5	Partie expérimentale	228
5.5.1	Présentation des échantillons étudiés et de la procédure expérimentale	228
5.5.2	Expériences EELS en STEM, définition des paramètres structuraux des nanoparticules, conditions d'acquisition et protocole de traitement des données	229
5.5.3	Conditions expérimentales STEM-EELS	230
5.5.4	Traitement post-acquisition des données	230
5.6	Résultats	232
5.6.1	Présentation des nanoparticules sondées	232
5.6.2	Résultats expérimentaux sélectionnés pour des simulations numériques pour comparaison	233
5.6.2.1	Cas des nano-dumbbells d'or simple	233
5.6.2.1.a	Cas des nanoparticules en structures coeur-coquille Au@Ag	237
5.6.2.1.b	Comparaison des résultats AuDbs/AuDb@Ag	240
5.7	Conclusion	242

Chapitre 1

Contexte de l'étude : Les bulles d'hélium dans les métaux

1.1 Introduction

Cette thèse traite essentiellement de la caractérisation de bulles d'hélium obtenues par implantation ionique de matrices à base de fer.

Nous allons tout d'abord introduire le contexte général de l'étude. Nous commencerons par présenter brièvement la fusion thermonucléaire et les enjeux concernant la conception de réacteurs, notamment le choix de matériaux de structure [1–8]. Un choix, crucial pour l'optimisation du rendement des réacteurs, qui devra tenir compte en particulier de la température de fonctionnement maximale admissible et de la durée de vie des éléments de structure. Après une introduction succincte aux concepts physiques propres aux phénomènes d'irradiation, nous présenterons un résumé des études traitant de la physique de l'accumulation de l'hélium dans les métaux [9, 10] où sont abordés des sujets tels que :

- La création de défauts par irradiation/implantation.
- La diffusion des atomes d'hélium dans les métaux.
- La nucléation et la croissance de bulles en cours d'irradiation en fonction des paramètres tels que la température, le taux d'implantation d'hélium et le taux de déplacement des atomes (dpa).
- La croissance de bulles sous recuit post-irradiation qui est supposée s'opérer selon deux mécanismes possibles (soit par migration et coalescence, soit par mûrissement d'Ostwald, ou les deux en parallèle).
- L'état thermodynamique de l'hélium dans les cavités (bulles/cavités).
- Les caractérisations expérimentales des bulles d'hélium dans les métaux et en particulier dans les aciers.
- Les effets possibles de la formation de bulles sur les propriétés mécaniques du matériau (durcissement et fragilisation).

1.1.1 Exploitation de la fusion thermonucléaire comme source d'énergie

La gestion de notre consommation et de nos ressources énergétiques est une des questions sociétales les plus débattues actuellement. Les perspectives d'avenir impliquent la mobilisation d'efforts soutenus en termes de recherche et développement pour proposer des solutions qui permettent de faire face à une demande énergétique mondiale qui ne cesse de s'accroître et des ressources énergétiques qui se retrouvent soit insuffisantes soit non conformes aux contraintes environnementales. En effet, de par leur épuisement latent et les émissions de gaz à effet de serre que leur utilisation implique, les combustibles fossiles ne répondent plus aux exigences actuelles. En parallèle aux développements des ressources renouvelables que sont le photovoltaïque, l'éolien, l'hydraulique, le développement de la fusion nucléaire représente une des solutions envisageables [1–8].

1.1.2 La fusion thermonucléaire

La fusion thermonucléaire a lieu lorsque deux noyaux atomiques s'approchent suffisamment pour que la force d'interaction nucléaire responsable de la cohésion des noyaux soit supérieure à la répulsion coulombienne. Cette condition énergétique est remplie dans le cas des réactions de fusion thermonucléaire qui s'opèrent au coeur des étoiles entre les noyaux d'hydrogène. La pression et la température extrêmes qui y règnent (cas du soleil : $P \approx 2,2 \times 10^4$ GPa et $T \approx 15 \times 10^6$ K) permettent d'initier ces réactions, qui sont à l'origine d'une forte libération d'énergie source des rayonnements des étoiles [1–3]. L'objectif d'une large communauté de chercheurs est de mettre à profit le principe de la fusion pour produire de l'énergie à grande échelle pour la consommation humaine. La réaction de fusion la plus facile à réaliser est celle du deutérium D et du tritium T, deux isotopes de l'hydrogène (Figure 1.1). Cette réaction présente la section efficace la plus grande et est donc une de celles qui produisent le plus grand dégagement énergétique à l'échelle macroscopique.

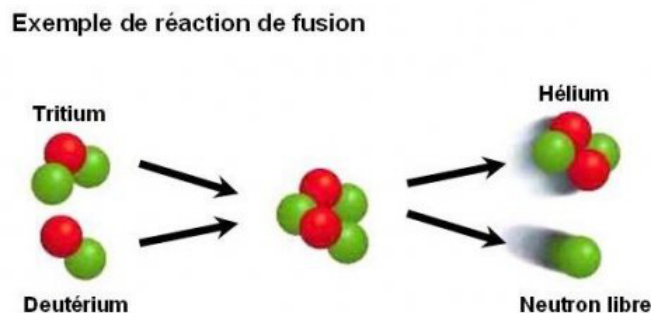


FIGURE 1.1 – Schématisation d'un exemple de réaction de fusion thermonucléaire : celle entre le deutérium et le tritium.

Le mélange DT est porté à une température de 100 millions de degrés et est confiné pendant un temps répondant au critère de Lawson : le produit de la densité par le temps de confinement doit être supérieur à $10^{20} s/m^3$ [1]. La fusion du deutérium et du tritium s'accompagne de production de particules alpha émises avec une énergie de l'ordre de 3,5 MeV et de neutrons avec une énergie de 14,1 MeV [1]

Parmi les principaux avantages de la fusion thermonucléaire, on peut citer [1–3] :

- L'abondance des combustibles de fusion qui, en plus, ne présentent aucun risque en soi (dans la mesure où la quantité de combustible présente dans le plasma ne dépasse jamais quelques grammes). De très faibles quantités de deutérium et de tritium suffisent à alimenter la réaction de fusion.
- La quantité d'énergie produite par la réaction de fusion qui est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle que génèrent des réactions chimiques telles que la combustion du charbon, du pétrole ou du gaz naturel. En effet, alors qu'une centrale au charbon de 1000 MW brûle 2,7 millions de tonnes de charbon par an, une centrale de fusion comme celle dont la mise en service est espérée effective dans la deuxième partie du XXI^e siècle, ne consommera que 250 kilos de combustible chaque année, répartis à parts égales entre le deutérium et le tritium [3].
- Le fait que la fusion n'émet pas de polluant ni de gaz à effet de serre. Son principal sous-produit est l'hélium, un gaz inerte et non toxique. Il n'existe en outre aucun risque "d'emballement" car les conditions requises pour obtenir la réaction de fusion sont extrêmement rigoureuses et toute modification de celles-ci entraînerait un refroidissement quasi-instantané du plasma et un arrêt de la réaction.

La fusion thermonucléaire présente donc un potentiel énergétique considérable mais elle est encore aux premiers stades de son développement technologique. Sa maîtrise et son exploitation sont les objectifs de nombreuses recherches. Le futur réacteur ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor), dont la construction a commencé à Cadarache, France, en 2009, a pour but de démontrer la maîtrise technique de la fusion contrôlée par confinement magnétique pour le développement des futurs prototypes industriels [1, 5] (Figure 1.2).

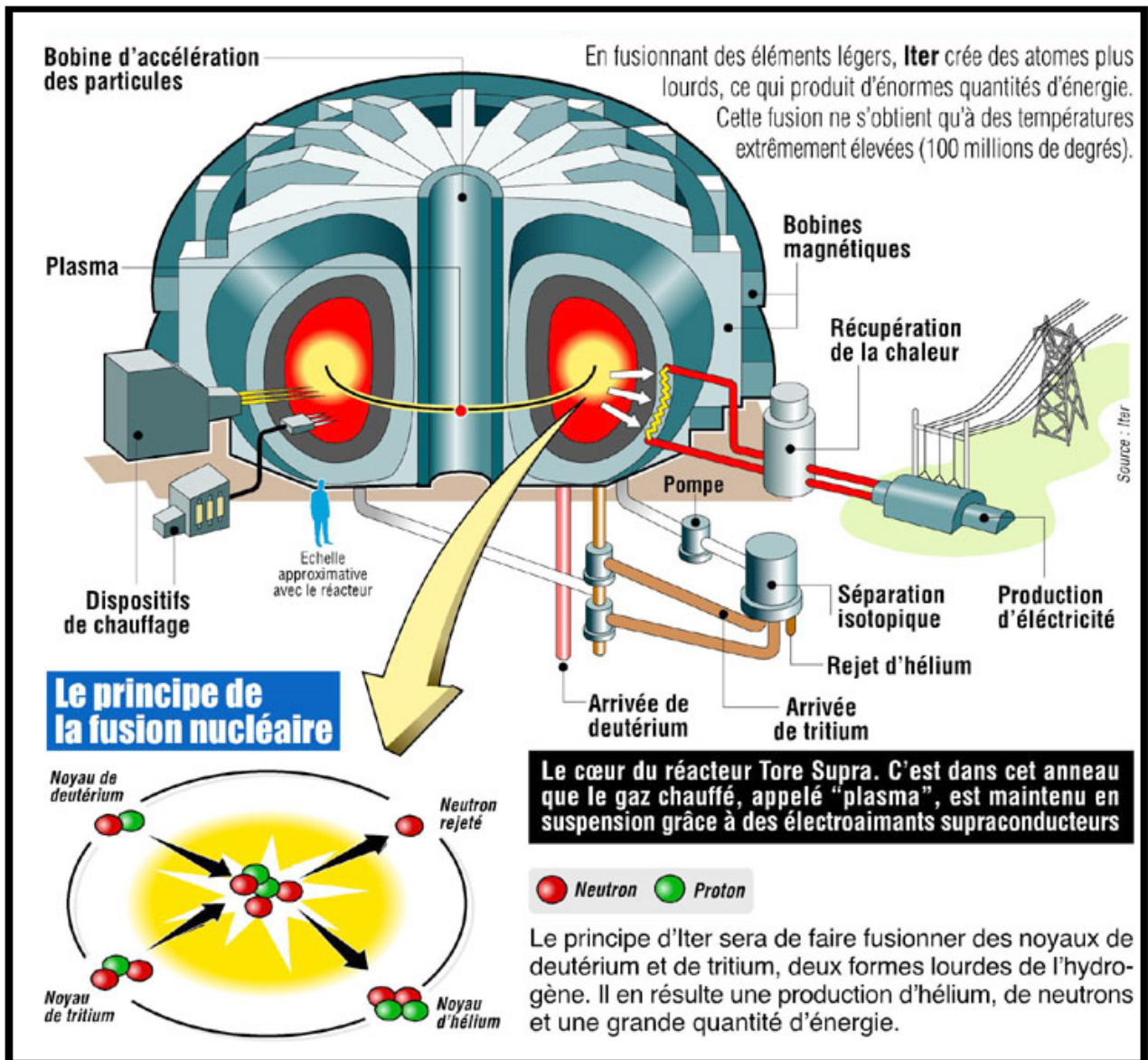


FIGURE 1.2 – Présentation simplifiée du projet ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor).

1.1.3 Conception et étude des matériaux de structure des réacteurs

Un des enjeux majeurs de la maîtrise de la fusion thermonucléaire et de son exploitation comme source d'énergie est la conception des matériaux constituant les futurs réacteurs. Le choix de ces matériaux dépend particulièrement de leur tenue sous irradiation aux neutrons de 14 MeV, avec un critère communément retenu exigeant une tenue pour une période de cinq années de fonctionnement à pleine puissance, avec un taux de dommage estimé à un maximum de 150 déplacements par atome (dpa) [4]. D'un autre côté, ces matériaux doivent bénéficier d'une maîtrise d'élaboration (en termes de durée et de coûts) et d'un niveau de développement suffisamment avancé

pour une utilisation dans un composant nucléaire envisageable à relativement court terme. On doit tenir compte en particulier des sollicitations endurées par les matériaux de première paroi de l'enceinte à vide des réacteurs en fonctionnement car ces sollicitations sont susceptibles de dégrader les propriétés mécaniques en provoquant, entre autre, gonflement et fragilisation du matériau [4–8]. En effet, ces matériaux subissent un bombardement constant par les particules du plasma et des réactions nucléaires de type (n, α) ou (n, H^+) peuvent conduire à l'implantation en profondeur de neutrons de 14 MeV et aussi de gaz (de l'hydrogène ou de l'hélium). De plus, ces bombardements et implantations se retrouvent couplés à un très fort flux de chaleur qui va favoriser la nucléation de bulles.

Du point de vue environnemental, le choix des matériaux à faible activation neutronique (ou plus exactement à temps de décroissance rapide), pour les éléments dits de structure, permet de minimiser les quantités de déchets radioactifs. En effet, en fin de vie du réacteur, les matériaux de structure entourant le plasma seront activés. Après une période de 100 ans suivant l'arrêt définitif du réacteur, la majorité (voire la totalité) des matériaux doit pouvoir être considérée comme des déchets de très faible activité (satisfaisant aux normes de déclassification des déchets nucléaires définies par l'AIEA et recommandées par la Commission Européenne) ou bien être recyclée dans la filière nucléaire [8].

Les principaux critères pour les matériaux de structure sont donc une faible activation, un faible gonflement sous irradiation, une conservation suffisante de ductilité et une bonne résistance au fluage thermique et à la corrosion. On dispose actuellement de nombreuses gammes de matériaux de structure, allant des alliages de zirconium pour le gainage du combustible des réacteurs de Génération II et III, aux aciers austénitiques pour les structures internes des réacteurs. D'autres produits sont développés pour des utilisations à long terme, particulièrement pour les très hautes températures, comme les alliages de tungstène ou les composites SiC/SiN [8].

Un des axes majeurs de la R&D dans le domaine de la conception des matériaux pour le nucléaire porte sur les aciers inoxydables [8]. Rappelons qu'un acier est une matrice de fer (majoritairement) contenant de 0,1 à 2 % en masse¹ de carbone et éventuellement d'autres éléments ajoutés. Il est inoxydable lorsqu'il contient au moins 10,5 % en masse de chrome (l'addition de chrome permet la formation en surface d'un film de passivation protecteur qui lui confère une résistance à la corrosion atmosphérique). Il existe différentes familles d'aciers inoxydables avec des nuances industrielles qu'on classe généralement d'après la structure cristalline qu'ils prennent après un traitement bien déterminé [4, 8, 11] :

- Les aciers ferritiques à structure cristalline cubique centrée : ces aciers ont une faible concentration de carbone (0,08 à 0,20 % pds C) et souvent une concentration élevée de chrome. Leur coefficient de dilatation est faible et ils sont très résistants à l'oxydation et adaptés aux températures élevées.
- Les aciers martensitiques à structure cristalline cubique centrée déformée (tétra-

1. On notera désormais % pds suivi du symbole de l'élément pour indiquer le pourcentage en masse de ce dernier.

gonal) : ils sont produits à partir d'aciers ferritiques, avec moins de 31% pds Cr (9 à 12 % pds en général) et un maximum de 0,15 % pds C. La transformation ferritique/martensitique a lieu après un recuit suivi d'une trempe dans l'air ou dans un liquide à partir d'une température dans le domaine austénitique. Ils subissent ensuite un adoucissement par traitement thermique [8]. Ces aciers peuvent contenir du nickel, du molybdène ainsi que d'autres éléments d'addition. Ils sont généralement très rigides et résistants mais peuvent être fragiles, notamment à basse température. Ce type d'aciers est largement utilisé dans l'industrie nucléaire (visserie, robinetterie...) du fait de leur bonne résistance à la corrosion associée à de bonnes caractéristiques mécaniques.

- Les aciers austénitiques dont l'atout majeur par rapport aux ferritiques ou martensitiques est leur très bon comportement mécanique à hautes températures. La transformation austénite/martensite consiste en un changement du réseau cristallin (avec un faible déplacement des atomes de fer).
- Les ferritiques-martensitiques (F/M) sont des aciers inoxydables, à résistance mécanique élevée, alliant un coefficient de dilatation thermique faible à une forte conductibilité thermique. Ils présentent une faible activation neutronique et possèdent donc une excellente résistance à certains effets induits par l'irradiation neutronique avec une remarquable stabilité dimensionnelle et une bonne résistance au gonflement et au fluage sous irradiation. De plus, pour des températures supérieures à 400 °C, les propriétés mécaniques des aciers F/M à 9 % pdsCr, en particulier leur ténacité et leur température de transition fragile-ductile, sont très peu affectées par l'irradiation.

Les aciers F/M sont les plus communément utilisés en industrie nucléaire. Lorsque ces aciers sont renforcés par une dispersion d'oxydes nanométriques, leur résistance mécanique se trouve considérablement améliorée, même à très haute température (1000-1100°C). Ce type de matériaux est couramment appelé acier ODS (Oxide Dispersion Strengthened). Les études récentes se focalisent sur les ODS, martensitiques (M11 et ODS-Eurofer 97), ferritiques (MA 957, F4, 12 Y1, 12 YWT et 14 YWT) et enfin les ODS ferritiques à forte concentration en Cr (PM 2000, K1, K3 et K4) [4]. Il a été ainsi montré que ceux contenant 13-14 % pds Cr résistent à la corrosion jusqu'à 900 °C [12]. Le choix de la concentration en chrome résulte cependant d'un compromis entre la résistance à la corrosion, le maintien de propriétés ductiles, l'isotropie des propriétés mécaniques et le retraitement du combustible. Un des axes d'étude portant sur ces aciers concerne la compréhension des phénomènes qui sont à l'origine de la fragilisation due à la formation de bulles d'hélium. Au vu de la complexité des aciers ODS, à l'heure actuelle, les études sont entreprises essentiellement sur des alliages modèles fer-chrome. Il s'agit d'études alliant caractérisations systématiques et simulations numériques avec des modélisations à différentes échelles, allant de l'échelle atomique, où il s'agira de comprendre les phénomènes de création de défauts sous irradiation et de diffusion d'hélium, à l'échelle macroscopique, où les bulles et leurs effets sur les propriétés mécaniques devront être caractérisés [11].

1.2 L'irradiation et l'implantation (ionique et neutronique)

1.2.1 Les principes de base

Lors de l'interaction d'un faisceau de neutrons avec une cible, une réaction de transmutation peut se produire : le neutron est capturé par un atome et forme ainsi un nouvel élément, parfois radioactif. On dit alors que le matériau est activé. Le neutron peut également engendrer une réaction de type (n, α) , ce qui induira la formation d'hélium qui permettra de stabiliser des micro-cavités dues à des amas de lacunes mais aussi (sous certaines conditions d'irradiation) de former des bulles d'hélium. Le neutron peut aussi transférer de l'énergie cinétique à un atome, provoquant, selon la quantité d'énergie transmise, la création d'une paire de défauts lacune-interstitiel ou bien une cascade de déplacements ou de remplacements. Ceci aura pour effet d'augmenter la concentration de défauts ponctuels qui pourront s'accumuler pour former des boucles de dislocations ou des cavités [13,14].

Les irradiations ioniques et neutroniques sont quasiment similaires du point de vue des processus physiques. Les neutrons interagissent avec la matière par collisions avec les noyaux. On parle d'endommagement balistique. Il peut se produire des réactions nucléaires lors des irradiations neutroniques. Une fois mis en mouvement par les neutrons, les premiers atomes du matériau cible capturent ou perdent des électrons et vont susciter, à leur tour, des cascades de collisions atomiques et des excitations électroniques induites par leur passage et celui des atomes qu'ils déplacent. L'essentiel de l'endommagement balistique se réduit donc pratiquement à un bombardement ionique interne. Il apparaît ainsi légitime de conduire des études sur les effets de l'irradiation neutronique en exploitant l'irradiation ionique, qui est plus facile à réaliser.

Au cours de l'irradiation par faisceau de particules énergétiques, de multiples collisions se produisent entre les atomes de la matrice et les particules incidentes (chocs primaires). Ces chocs se produisent avec un transfert d'énergie aux atomes de la cible et induisent ainsi leurs déplacements. Les atomes déplacés peuvent, à leur tour, s'ils ont assez d'énergie, provoquer d'autres collisions dans la cible (chocs secondaires). On parle alors de cascades de déplacements induits sous irradiation tout au long du trajet des ions incidents. Le processus élémentaire des phénomènes d'implantation est donc l'interaction entre particules au cours d'un choc binaire. Nous avons déjà parlé de l'endommagement sous irradiation mesurable en dpa. Ces déplacements d'atomes provoqués par irradiation engendrent la création de défauts (des lacunes et des interstitiels). Le nombre de dpa dépend de l'énergie et de la dose d'implantation. A une énergie donnée, plus la dose augmente plus le nombre de dpa est grand et plus nombreux sont les défauts. L'irradiation a également pour conséquence de provoquer des transmutations nucléaires. Les réactions nucléaires entre les neutrons incidents et les atomes de la matrice entraînent la création d'atomes d'impuretés et peuvent conduire à l'implantation de gaz (l'hydrogène ou l'hélium).

1.2.2 Méthodes de simulation des dommages d'implantation

Connaissant les paramètres initiaux d'une implantation, que sont le type de particules (neutrons ou ions) et leur énergie, on peut prédire les trajectoires des ions qui pénètrent dans la matière ainsi que leurs pertes d'énergie en se servant de méthodes numériques de calcul de dommages d'irradiation. Des simulations par des méthodes Monte Carlo ont été développées afin d'étudier l'évolution d'un ion primaire et les chocs secondaires pris individuellement. Le logiciel de référence pour ce type de calcul, développé par J.F. Ziegler et J.P. Biersack, s'appelle "Stopping and Range of Ions in Matter" (SRIM) [15]. SRIM permet de calculer la distribution finale des ions incidents ainsi que les phénomènes cinétiques associés à leurs pertes d'énergie (déplacement d'atomes, ionisation et création de phonons...). Dans la pratique, SRIM permet d'obtenir des tables de pouvoir d'arrêt des ions dans un matériau donné en considérant les collisions binaires entre les ions incidents et les atomes de la matrice qui voient leurs trajectoires modifiées à chaque collision. Pour ces simulations, les atomes du matériau cible sont supposés occuper des positions aléatoires avec une distance moyenne respectant la distance interatomique du matériau considéré. La structure cristalline du matériau est donc ignorée. On suppose aussi que le matériau cible est à une température de 0 K et que les atomes déplacés lors des collisions sont donc initialement immobiles. Ainsi, le niveau d'endommagement calculé ne tient pas compte des phénomènes de recombinaison entre les atomes déplacés en positions interstitielles et les lacunes. Malgré ces limitations, des logiciels de ce type sont largement employés pour estimer le dommage, car ils permettent via des traitements relativement rapides de visualiser un profil d'implantation en profondeur des ions dans le matériau cible (profil en profondeur de déplacements atomiques engendrés dans la matrice par les particules incidentes) ainsi qu'une évaluation du taux d'endommagement du matériau (en dpa). Il est essentiel de comprendre les mécanismes de création et de diffusion de défauts qu'engendre une implantation (neutronique ou ionique). Mais on doit aussi éclairer les phénomènes de sursaturation afin de comprendre comment s'opère le piégeage de l'hélium dans le matériau irradié. Diverses techniques de modélisation et de simulation allant des méthodes Monte-Carlo cinétique en passant par les méthodes de dynamique d'amas (dynamique moléculaire : DM et méthodes de calculs *ab initio*) sont développées pour explorer ces divers phénomènes [11, 16].

Nous allons dans ce qui suit revenir sur la création de défauts sous irradiation. Cela sert de première étape à la compréhension des phénomènes de germination de nano-cavités et de germes de bulles d'hélium.

1.2.3 La création de défauts sous irradiation

Lors d'une implantation ou d'une irradiation, la particule incidente va entrer en collision avec le premier atome de la cible, le PKA (Primary Knock-on Atom), et lui transmettre une énergie E_T . La nature des dommages créés par implantation du matériau va dépendre de la valeur de l'énergie E_T par rapport à l'énergie seuil de

déplacement E_D , qui représente l'énergie minimale nécessaire pour éjecter un atome suffisamment loin de son site d'origine pour créer une paire lacune/interstitiel stable (paire de Frenkel) [9–11, 17].

On peut associer les défauts créés par irradiation à deux types d'interaction différentes :

- l'interaction entre les ions et les noyaux de la cible (on parle de "ralentissement" ou de perte d'énergie nucléaire : $(dE/dx)_n$),
- l'interaction entre les ions et les électrons de la cible (perte électronique : $(dE/dx)_e$).

Dans le cas d'irradiations avec des ions lourds à moyenne énergie (de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de keV), le ralentissement nucléaire prédomine. Seules les collisions nucléaires sont responsables de la création de défauts, soit par collisions primaires entre noyaux et ions incidents, soit par collisions secondaires entre noyaux et atomes de la cible déplacés par des collisions antérieures :

- Si $E_T < E_D$, on ne fournit pas assez d'énergie à l'atome cible pour sortir de son site, il n'y aura pas de création de paire de Frenkel.
- Si $E_T \approx E_D$, l'atome cible va être déplacé de son site et créer une paire de Frenkel isolée.
- Si $E_T > E_D$, l'atome cible va être déplacé de son site avec l'énergie moyenne $E_T - E_D$. Le PKA ainsi déplacé va à son tour entrer en collision avec un des atomes du réseau qui l'entoure. Ce sont les cascades de déplacements, déjà évoquées [11, 17].

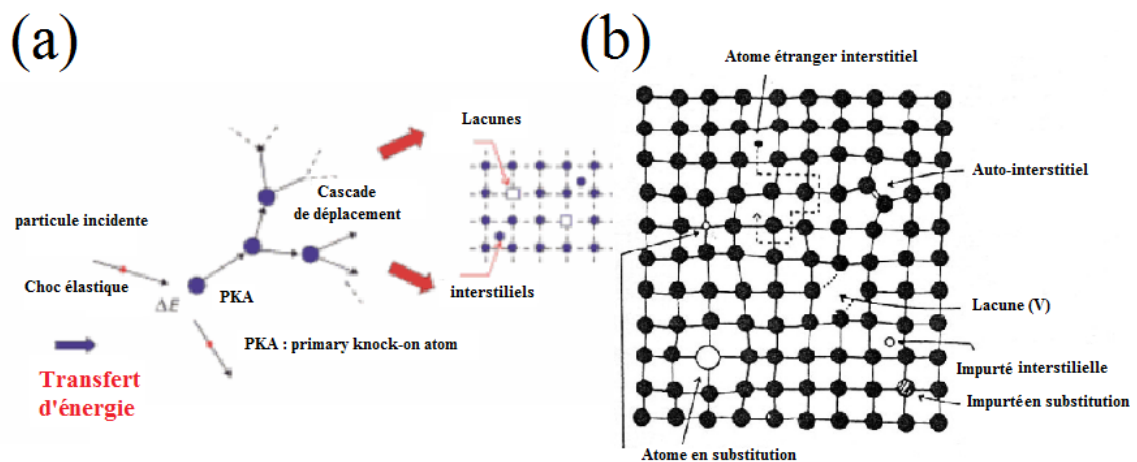


FIGURE 1.3 – Illustration des mécanismes de création des différents types de défauts ponctuels par irradiation/implantation [16] (a) les chocs primaires et les cascades de déplacement des atomes. (b) illustration des différents types de défauts ainsi créés.

L'irradiation ionique va donc créer dans un premier temps des défauts ponctuels, dont il existe trois types (Figure 1.3) :

- les lacunes, qui sont des sites atomiques inoccupés dans la structure. Elles jouent un rôle fondamental dans la diffusion, engendrant, à l'état solide, des déplacements d'atomes sur de longues distances, en particulier lors des traitements thermiques.
- les interstitiels, qui sont des atomes qui s'insèrent dans les espaces vides du réseau cristallin. Si l'atome en insertion est lui-même un atome du réseau cristallin, on parle d'auto-interstitiel (SIA : self interstitial atom).
- les atomes en substitution, qui sont des atomes étrangers qui se placent à un noeud du réseau cristallin.

Rappelons qu'une cascade de déplacement a une durée de vie moyenne de l'ordre de la picoseconde [15–18]. S'en suit après une phase de relaxation, pendant laquelle une majeure partie des lacunes et interstitiels créés se recombinent pour ne conserver *in fine* qu'une petite proportion des défauts ponctuels initialement générés. Un atome déplacé d'un site du réseau vers une position interstitielle et la lacune qui est ainsi créée forment alors une paire de Frenkel. De plus de nombreuses paires de Frenkel sont immédiatement annihilées, de sorte que la structure cristallographique de la cible irradiée n'est pas complètement détruite après implantation. La probabilité de recombinaison dépend de la température et des distances séparant les interstitiels et les lacunes. Le nombre de défauts ponctuels restant après une implantation dépend ainsi de la dose et de l'énergie de l'implantation, mais aussi de la masse de l'ion incident, de la température de la cible et du flux utilisé. Les défauts ponctuels peuvent se déplacer par sauts dans le réseau cristallin si la température est suffisamment élevée. On parle de diffusion de lacunes et d'interstitiels. La vitesse de diffusion augmente avec la température. On distingue ainsi les hautes températures des basses températures ($< 0,1T_F$, température de fusion) pour lesquelles lacunes et interstitiels sont immobiles et s'accumulent au fur et à mesure de l'irradiation jusqu'à saturation. La sursaturation qui est favorisée pour les basses températures aura aussi comme conséquence de forts taux de combinaison de défauts. Un des points clés de la compréhension des mécanismes de l'endommagement sous irradiation est la détermination expérimentale des énergies de formation et de migration de ces défauts (interstitiels et lacunes). On trouve un bon nombre d'études traitant du sujet mais un consensus reste difficile à trouver [1, 9, 16–37]. On verra dans la suite que l'interaction des atomes d'hélium implantés dans le matériau avec les lacunes donne naissance à des complexes lacune-hélium, précurseurs des bulles.

1.3 Formation par irradiation/implantation de bulles d'hélium dans les métaux

Tout d'abord, nous allons distinguer bulles et cavités. On appellera cavités des amas purement lacunaires ou ayant une faible densité en hélium. Les cavités croissent

essentiellement par absorption des lacunes en sursaturation. On désignera par bulles les amas composés de lacunes et d'un nombre significatif d'atomes d'hélium. En passant, on note que des bulles dont le rayon est supérieur au rayon critique de stabilité peuvent, par croissance, se transformer en cavités. Cette transformation des bulles en cavités est d'ailleurs exploitée dans le domaine de l'ingénierie des défauts par implantation de gaz dans le silicium avec notamment le développement de la technologie *SmartCutTM* [17–20]. Les différents processus de nucléation, de croissance, de migration et de coalescence de bulles d'hélium sont régis à la fois par les paramètres d'irradiation, par la présence de défauts ponctuels (impuretés, lacunes et interstitiels) et enfin par l'état de la microstructure du matériau (joints de grains, dislocations). Nous allons donc nous intéresser à l'accumulation et la diffusion de l'hélium dans les métaux puis à la première phase de nucléation d'un germe de bulle d'hélium. On désignera par le terme germe un amas d'atomes d'hélium et de lacunes de taille inférieure à 1 nm.

1.3.1 Conditions nécessaires pour la formation de bulles d'hélium

Le devenir de l'hélium dans la matrice irradiée est gouverné par ses propriétés de transport (diffusivité, solubilité) et les propriétés thermodynamiques qui régissent le piégeage des atomes. Le taux de rétention de l'hélium dépend à la fois de sa solubilité et de la dose d'implantation mais aussi du taux de création de défauts sous irradiation. En effet, l'hélium étant très peu soluble dans les métaux, son accumulation dans la matrice irradiée s'effectue en parallèle à la création de défauts d'irradiation. On doit donc tenir compte des interactions des atomes d'hélium avec les défauts existants avant l'implantation et avec ceux qui y sont créés pendant. Le taux de rétention de l'hélium va concrètement dépendre du taux d'injection d'atomes d'hélium (appm) et du nombre de déplacements par atome (dpa). Le nombre de dpa peut servir pour donner une première estimation du nombre de défauts ponctuels créés. Il dépend de l'énergie et de la dose d'implantation. A une énergie donnée, plus la dose augmente plus le nombre de dpa est grand et plus les défauts seront nombreux. Le nombre de dpa donne donc aussi une idée de la concentration en lacunes, qui est déterminante pour la formation de cavités et de bulles d'hélium, puisque la germination de bulles passe par la formation d'entités stables hélium-lacunes. Néanmoins, le critère généralement utilisé pour prévoir la formation de cavités et de bulles est la concentration locale en hélium. Il faut atteindre des concentrations locales supérieures à $3, 5 \times 10^{20} \text{ He}^+/\text{cm}^3$ pour observer la présence de bulles [19, 20]. La concentration d'hélium dans la matrice dépend à la fois de l'énergie et de la dose implantée. Une dose minimale d'hélium nécessaire à l'observation de bulles (D_{min}) est définie en fonction de l'énergie. Des valeurs expérimentales de D_{min} ont été reportées pour les implantations du silicium [17–20] (voir Tableau 1.1). En dessous de ces doses, aucune bulle n'est visible par microscopie électronique en transmission (TEM) après implantation.

Energie (keV)	D_{min} (cm^{-2})
20	5×10^{15}
40	11×10^{16}
300	1×10^{16}

TABLE 1.1 – Dose minimale nécessaire à l'obtention des bulles d'hélium dans le silicium [19].

1.3.2 Les mécanismes de diffusion de l'hélium dans les métaux

La cinétique de formation de bulles va dépendre de la capacité de l'hélium à diffuser dans la cible qui dépend à son tour des conditions d'implantation (énergie, température, taux d'hélium injecté, taux de création de défauts). Nous discuterons d'abord la phase de diffusion de l'hélium dans la matrice. Puis nous passerons à la germination et à la croissance de bulles dans les métaux et tout particulièrement dans le fer et ses alliages [24–38, 51]. L'hélium diffuse par des sauts aléatoires d'un site métastable du réseau à un autre. Il existe de nombreuses études sur cette diffusion dans des métaux divers [16–30]. Trois processus de diffusion ont été identifiés (Figure 1.4) [9, 10, 24–37] :

- La diffusion par sauts entre sites interstitiels : l'hélium diffuse par sauts aléatoires d'un site interstitiel du réseau à un autre (Figure 1.4.a). La forte énergie de liaison entre un atome d'hélium et un défaut (lacune atomique, impureté atomique, joint de grains, dislocation) rend ce mécanisme possible uniquement dans les zones exemptes de défauts.
- La diffusion par lacunes : l'hélium initialement piégé par une lacune peut sauter vers une lacune voisine. Ce type de diffusion implique qu'un complexe hélium-lacune (He.v) se retrouve à proximité d'une lacune libre v . Un complexe (He.2v) va temporairement se former dans lequel l'hélium est au centre des deux lacunes. Il se crée ainsi un site (He.2v) métastable où l'He est en position interstitielle. Le mécanisme de diffusion par les lacunes est gouverné par la migration du complexe (He.2v). Ce mécanisme est donc dominant lorsqu'on est en sursaturation de lacunes libres (Figure 1.4.b et c).
- La diffusion par dissociation de complexes hélium-lacune puis par migration interstitielle : ce mode de diffusion est généralement moins probable, l'énergie de dissociation d'un complexe hélium-lacune étant dans la majorité des cas supérieure à celle requise pour une liaison hélium-lacune. En effet la diffusion par dissociation s'opère quand la barrière énergétique de la dissociation du complexe (He.v) peut être franchie par agitation thermique. L'atome d'hélium remis en solution selon la transformation $(\text{He.v}) \leftrightarrow \text{He}^i + v$, migre rapidement jusqu'à ce qu'il soit piégé par une autre lacune et le processus se répète. Ce mécanisme est prédominant seulement lorsque la concentration en lacunes libres est relativement faible.

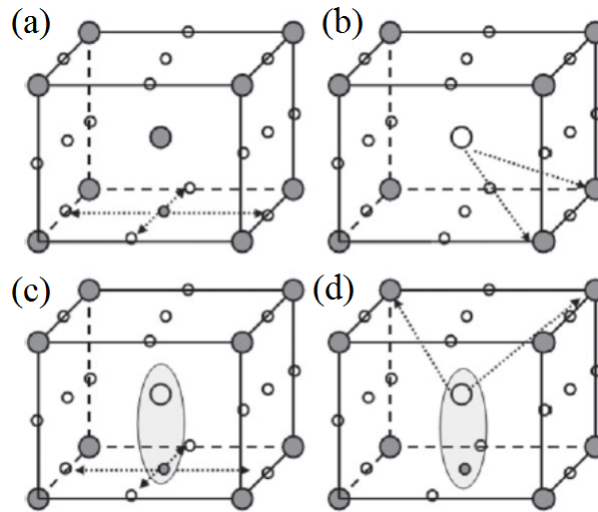


FIGURE 1.4 – Schéma illustrant les mécanismes fondamentaux décrivant la mobilité de l'hélium et des lacunes dans un réseau bcc de fer. Les atomes de fer sont représentés par de grands cercles pleins, les lacunes par de grands cercles vides. Les petits cercles vides représentent les sites interstitiels octaédriques de réseau bcc et les petits cercles pleins les atomes d'hélium [24]. (a) la migration de l'hélium. (b) la migration des lacunes et des auto-interstitiels dans le réseau cubique centré du fer. (c) la dissociation de l'hélium d'un complexe (He.v). (d) la dissociation d'une lacune du complexe (He.v).

1.3.3 Précipitation de l'hélium sous forme de bulle

1.3.3.1 Paramètres d'implantation et précipitation de l'hélium sous forme de bulles

Les paramètres d'implantation déterminants pour la précipitation de l'hélium sous forme de bulle sont l'énergie, la fluence et la température de l'implantation. De l'énergie va dépendre la profondeur d'implantation dans la matrice, un des paramètres clés dans la compétition entre la formation de bulles et la désorption de l'hélium. Plus la profondeur d'implantation est importante, plus l'hélium aura tendance à s'accumuler sous forme de bulles, le phénomène de désorption intervenant plus facilement près de la surface. La fluence minimum pour la formation de bulles varie en fonction de l'énergie. Et comme nous l'avons déjà précisé à la section 1.3.1.1, la concentration locale en hélium (définie essentiellement par le taux de création de défauts, mesurée en dpa, et la dose d'hélium implanté) est le critère déterminant pour la formation des bulles. Nous allons considérer la formation de bulles d'hélium en deux phases : la phase de nucléation puis la phase de croissance. Nous reviendrons sur l'influence des paramètres d'implantation lors de ces deux phases.

1.3.3.2 La phase de nucléation

Lors de l'implantation d'un matériau par de l'hélium, en général c'est la combinaison de lacunes et d'atomes d'hélium qui est à l'origine de la création de germes qui évoluent vers des bulles d'hélium et/ou des cavités, soit directement pendant la phase implantation (si la température d'implantation est assez élevée), soit pendant un recuit post-implantation.

1.3.3.3 Cinétique de formation des bulles d'hélium dans les métaux

Les modèles les plus répandus pour simuler la formation de bulles sont réalisés en dynamique moléculaire, ils traitent des mécanismes de formation des premiers germes de bulles en se basant sur le calcul *ab initio* des énergies de liaison d'un N-ième atome d'hélium à un amas de N-1 atomes [10, 24–28]. Autrement dit, l'énergie qui lie un atome qui s'ajoute à l'amas déjà formé aux reste des atomes de l'amas en partant du plus petit amas possible ($N = 2$) jusqu'à N donné. Pour le cas des tout petits amas, l'énergie de liaison est faible ; de l'ordre du dixième d'eV ($E \approx 0,2$ eV), mais lorsque d'autres atomes entrent dans l'amas, l'énergie de liaison augmente jusqu'à une valeur d'environ 2 eV puis reste pratiquement constante. Ces modèles permettent de décrire les premières étapes qui donnent lieu à la formation des précurseurs des bulles d'hélium. La nucléation des bulles va dépendre aussi de la capacité de l'hélium à diffuser dans le matériau. Afin de décrire les différents mécanismes de diffusion de l'hélium dans les métaux, on doit définir et estimer les différentes énergies qui y sont impliquées et les différentes relations qui les lient. La connaissance des valeurs de ces énergies permet d'établir les conditions d'équilibre entre l'hélium dans l'amas hélium-lacunes (cavités ou bulles) et les atomes d'hélium dissous dans le métal. Des calculs ont été entrepris sur divers métaux, notamment le nickel, le fer et le cuivre [10, 37–41]. La figure 1.5 montre une représentation schématique de l'importance de certaines énergies cruciales. D'une manière générale, les valeurs trouvées confirment que les atomes d'hélium substitués seront beaucoup plus nombreux que les atomes interstitiels à cause de l'énergie de liaison très forte entre un atome d'hélium et une lacune (l'énergie de liaison d'un atome à une lacune est supérieure à l'énergie de formation d'une lacune).

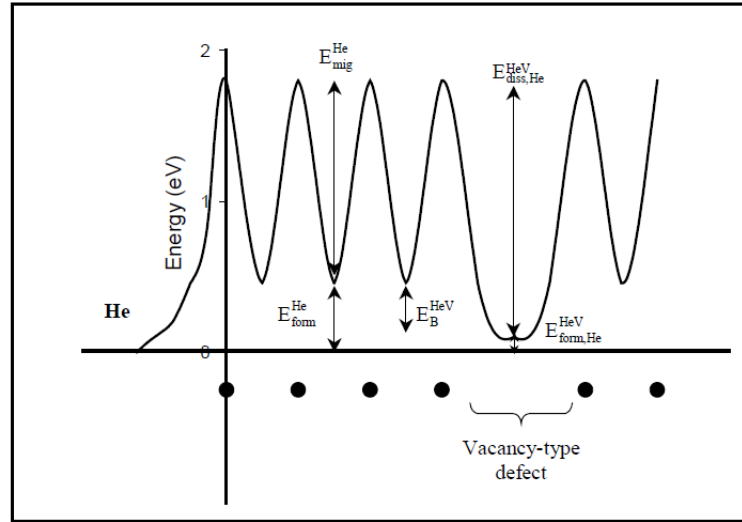


FIGURE 1.5 – Représentation schématique de l'hélium en position interstitielle (symbolisé par un point noir) et l'hélium en position lacunaire (vide) et quelques énergies caractéristiques de l'hélium dans les métaux [18]. E_{form}^{He} et E_{mig}^{He} énergies de formation et de migration de l'hélium interstitiel, $E_{form,He}^{HeV}$ et $E_{diss,He}^{HeV}$, les énergies de formation et de migration de l'hélium en interaction avec des défauts lacunaires. Et E_B^{HeV} énergie de liaison hélium-lacune [18].

La germination des bulles et cavités dans les métaux a été aussi traitée théoriquement par Christion et al. [21]. Plus récemment, Raineri et al. [22] ont développé un modèle de germination des bulles d'hélium dans le silicium basé sur les fondements des travaux de Christion. Dans ce modèle, on part de l'idée d'un cristal sursaturé en lacunes avec C_v la concentration volumique en lacunes. La sursaturation s'établit progressivement au cours du temps selon une compétition entre, d'une part, la création de défauts et l'injection d'atomes d'hélium par implantation et d'autre part, la précipitation de l'hélium sous forme de bulles (formation et croissance des amas hélium-lacune). On doit aussi prendre en considération la nature et densité des sites de germination (qui évoluent du fait de la condensation des défauts sous implantation) puisque la mobilité des atomes d'hélium va elle-même en dépendre. Pour simplifier, on commence par considérer l'évolution des amas purement lacunaires. La concentration de lacunes à l'équilibre thermodynamique est donnée par :

$$C_v^{eq} = N_v \exp\left(\frac{-E_v}{k_B T}\right) \quad (1.1)$$

où N_v est la densité atomique, T la température, k_B la constante de Boltzmann et E_v est l'énergie de diffusion d'une lacune. Le potentiel chimique d'un volume V du système hors équilibre sera augmenté de $\frac{V}{\Omega} k_B T \ln\left(\frac{C_v}{C_v^{eq}}\right)$ par rapport au système à l'équilibre avec une concentration de lacunes C_v^{eq} (T est la température absolue et Ω le volume d'une lacune). On suppose que le système évolue vers la formation d'une cavité sphérique de rayon R_v . Le nombre des lacunes piégées dans une telle cavité

est $\frac{4\pi R_v^3}{3\Omega}$. Sa formation entraînera une variation de l'énergie libre de

$$\Delta G_v = 4\pi R_v^2 \gamma_v - \left(\frac{4\pi R_v^3}{3\Omega} \right) k_B T \ln \left(\frac{C_v}{C_v^{eq}} \right) \quad (1.2)$$

avec γ_v , la tension superficielle moyenne de la cavité. Cette variation est maximale lorsque pour une valeur critique $R_v = R^*$, donnée par :

$$R^* = \frac{2\sigma\Omega}{k_B T \ln \left(\frac{C_v}{C_v^{eq}} \right)} \quad (1.3)$$

Si on tient compte de la présence d'atomes d'hélium qui créent une pression P à l'intérieur de la cavité, alors ce rayon devient :

$$R^* = \frac{2\sigma\Omega}{k_B T \ln \left(\frac{C_v}{C_v^{eq}} \right) + \Omega P} \quad (1.4)$$

Ce rayon représente la valeur critique au dessus de laquelle les amas de lacunes/hélium deviennent des cavités ou des bulles d'hélium, sinon ils se dissocient.

1.3.3.4 Mécanismes de nucléation : Influence de la température

Pour les hautes températures, du fait de la dissociation thermique, les germes de bulles de très petite taille ne sont pas thermodynamiquement stables. Comme nous venons de le voir, leur stabilisation requiert qu'ils atteignent une taille critique. Ce processus s'effectue par absorption des atomes d'hélium présents dans le voisinage du germe afin de satisfaire l'équilibre thermodynamique en termes de concentration en hélium. On peut ainsi définir une concentration critique c^* comme étant la concentration d'hélium dissous en équilibre thermodynamique avec des germes dont la taille est très légèrement supérieure à la taille critique. Lorsque la concentration d'équilibre en hélium dissous est proche de c^* , le taux de nucléation devient important. La bulle croît par l'apport d'atomes d'hélium. Cependant, la vitesse de diffusion de l'hélium n'étant pas infinie, tout l'hélium généré dans la matrice ne se retrouve pas instantanément dans la bulle : une fraction reste en solution solide. Pour les basses températures, les bulles se forment dans un matériau initialement sans lacunes, puisque à ces températures il n'existe quasiment pas de lacunes thermiques. Les atomes d'hélium sont donc générés en positions interstitielles et migrent jusqu'à ce qu'ils forment un amas, ou qu'ils soient piégés par une impureté ou un défaut.

1.3.3.5 Mécanismes de nucléation : Influence de la dose en hélium

Aux faibles concentrations en hélium, il se forme très peu d'amas puisqu'un atome d'hélium a peu de chances d'en rencontrer un autre. Quand la concentration en hélium augmente, un mécanisme de formation des germes d'hélium par "auto-piégeage"

se met en route : deux atomes peuvent se rencontrer et leur faible énergie de liaison peut retarder suffisamment la diffusion pour qu'un troisième atome soit à son tour piégé. Ensuite, d'autres atomes se joignant à l'amas seront piégés aussi. Au delà d'un certain nombre d'atomes dans l'amas, il se forme spontanément une paire de Frenkel. La lacune se retrouve ainsi occupée par les atomes d'hélium et un atome métallique est éjecté en position auto-interstitielle (SIA, pour Self Interstitial Atom), selon la réaction :



avec He_{N-1} l'amas d'hélium déjà formé avec N-1 atomes d'hélium et $He_N V$ complexe amas hélium et lacune.

A ce stade, la formation de la bulle est considérée irréversible. Ensuite vient la phase de croissance de la bulle. La forme, la taille et la densité en hélium de la bulle seront toujours régies par la concentration de défauts présents proche d'elle. Une absorption d'un défaut lacunaire se traduira par une croissance de bulle, alors qu'à l'inverse une adsorption d'un interstitiel diminuera sa taille.

1.3.3.6 Nucléation homogène et nucléation hétérogène

Des caractérisations par TEM *in situ* et post-irradiation montrent que la nucléation des bulles a tendance à se faire d'abord au niveau des défauts étendus (notamment les joints de grains, les précipités et les dislocations). En effet, ces défauts jouent un rôle crucial sur l'état thermodynamique des germes de bulles, en particulier pour des irradiations à haute température. Ces éléments agissent comme centres de piégeage des atomes d'hélium et influencent grandement leur mobilité. Il existe deux types de nucléation, la nucléation homogène qui désigne la formation de bulles à l'intérieur des grains cristallins et la nucléation hétérogène ayant lieu aux joints de grain ou aux interfaces avec des précipités. Le type de nucléation qui prédomine dépend de la température. On utilise la température à laquelle la dissociation thermique de l'hélium de ses sites de piégeage devient importante comme repère pour distinguer les deux domaines en température. Bien que ce choix dépende très fortement du type de piégeage, on peut raisonnablement l'estimer équivalente à la température de dissociation d'un atome d'hélium d'une mono-lacune, qui est de l'ordre $\frac{T_f}{3}$, où T_f est la température de fusion du métal. A haute température, du fait de la dissociation thermique, les germes de bulles ne sont pas thermodynamiquement stables. Leur stabilisation thermique n'a lieu que pour une taille critique qui correspond à un équilibre thermodynamique entre l'absorption des atomes d'hélium présents dans leur voisinage et la diffusion des atomes d'hélium de la bulle vers l'extérieur. Le taux de nucléation ne devient important que lorsque la concentration d'équilibre en hélium dissous est proche de la concentration critique c^* . On comprend ainsi que la présence d'interfaces aux sites de nucléation (notamment de joints de grain) aura une influence sur la forme d'équilibre des germes de bulle. La figure 1.6 illustre cet effet. Pour un volume de nucléation donné, les germes de bulles qui se forment à une interface ont un rayon de courbure plus grand que les bulles sphériques formées par nucléation homogène. La pression dans une bulle sur un joint de grain va dépendre du

rayon de courbure. Elle est donc plus faible que la pression dans une bulle de même volume dans un grain. On se base sur la relation de Laplace exprimant l'équilibre entre la force liée à la pression interne P de la bulle et sa tension de surface :

$$P = \frac{2\gamma}{r} \quad (1.6)$$

avec r rayon de la bulle et γ la tension de surface.

De plus, la nucléation des bulles aux joints (nucléation hétérogène) induit un appauvrissement local en hélium dissous empêchant ainsi l'apparition de bulles dans la zone près des joints à l'intérieur des grains. On essaiera de vérifier la première de ces hypothèses concernant la pression dans une bulle sur les joints et dans le volume, dans le chapitre 3.

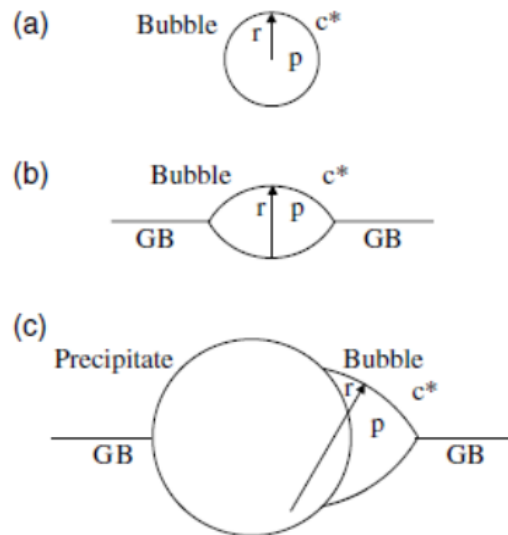


FIGURE 1.6 – Nucléation homogène vs nucléation hétérogène [9] : Illustration de l'effet d'un joint de grain sur la forme et le rayon de courbure du germe de bulle. (a) bulle sphérique à l'intérieur d'un grain, (b) bulle ellipsoïde sur un joint de grain, (c) bulle attachée à un précipité avec P la pression interne de la bulle obtenue selon la relation de Laplace et c^* , la concentration en hélium dissous dans la matrice en équilibre thermodynamique avec la bulle, qui varie dans le même sens que P .

1.3.3.7 Phase de croissance sous recuit

Lorsqu'on effectue des recuits post-irradiation/implantation (avec des températures plus élevées que celles des irradiations) les bulles déjà formées ont tendance à grossir en taille et diminuer en densité numérique avec une densité atomique d'hélium qui tendrait à s'homogénéiser entre bulles. Afin de dissocier l'influence sur la croissance de la dose injectée en hélium des effets de température, on procède à des expériences

découplant ces effets. On commence par implanter le métal avec de l'hélium à basse température (généralement à température ambiante, où la mobilité est relativement faible et peut être considérée comme négligeable). On procède ensuite à un recuit à des hautes températures pour lesquelles les atomes d'hélium et les bulles déjà formées acquièrent une mobilité significative et la dissociation des atomes d'hélium des bulles est suffisamment forte pour jouer un certain rôle dans la formation d'autres bulles. Les principaux paramètres qui gouvernent cette phase de croissance sous recuit sont la température et le temps de recuit (tout en tenant compte des conditions initiales d'implantation). La présence d'hélium en forte concentration va empêcher la recombinaison des lacunes et des interstitiels et favoriser le piégeage des lacunes dans des complexes lacunes-hélium, laissant ainsi les interstitiels diffuser vers la surface ou former des défauts étendus. La croissance des bulles sous recuit se fait sans injection supplémentaire d'hélium, soit par des mécanismes de migration et coalescence, soit par le mécanisme de mûrissement d'Ostwald [9, 42, 48–52].

1.3.3.8 La Migration-Coalescence (MC)

Le centre de gravité de la bulle se déplace par diffusion des atomes métalliques d'un côté à l'autre de la bulle. Les atomes d'hélium et les autres bulles situées sur la trajectoire de la bulle principale seront absorbés. Ce mécanisme n'est possible que si la longueur de diffusion des bulles est supérieure à la distance qui les sépare. Le taux de coalescence dépend du coefficient de diffusion des bulles, qui à son tour dépend du rayon de la bulle et de sa pression interne [49].

1.3.3.9 Mûrissement d'Ostwald (OR : Ostwald Ripening)

La théorie du mûrissement d'Ostwald est fondée sur la relation de Gibbs-Thomson [19, 42, 45, 48]. Les plus grosses bulles croissent aux dépens des plus petites à cause du gradient de concentration entre bulles de différentes tailles. En effet, au voisinage d'une petite bulle à forte pression, la concentration en hélium dissous est plus importante qu'au voisinage d'une grosse bulle (le champ de contrainte est plus fort) et la diffusion le long du gradient de concentration va dans le sens d'une expansion des plus grosses bulles. Grisolia et al. [48] se sont intéressés au développement de cette théorie appliquée à la croissance des cavités sphériques. Dans leur approche, les cavités sont supposées ne contenir que très peu ou pas d'atomes d'hélium et sont donc assimilées à des précipités de lacunes. Ils considèrent la vitesse de croissance d'une cavité sphérique dans deux cas : celui d'une croissance limitée par diffusion et celui d'une croissance limitée par réaction à l'interface. A partir de la vitesse de croissance d'une cavité au sein d'une population, ils en déduisent les évolutions avec le temps de la distribution en taille et en densité au cours de la croissance [48]. Selon la théorie de mûrissement d'Ostwald, l'évolution du rayon moyen suit une loi en $t^{1/3}$ dans le cas limité par diffusion, alors qu'elle suit une loi en $t^{1/2}$ pour un phénomène limité par réaction à l'interface cavité/matrice. La densité suit une loi en $\frac{1}{t}$ dans le premier cas et en $t^{-3/2}$ dans le deuxième. En étudiant la croissance des rayons des bulles en fonction des temps de recuit, Schroeder et al [52] ont montré que les

mécanismes de croissance par migration coalescence et par mûrissement d'Oswald présentent des invariants qui permettent de les différencier (Figure 1.7). Dans le cas de la migration-coalescence, pour une température de recuit donnée, le rayon moyen des cavités ne change pas si le produit de la concentration d'hélium implanté C_{He} par le temps de recuit t_a reste constant. Le mécanisme de migration coalescence conduit à une augmentation du rayon avec la concentration d'hélium implanté C_{He} . Dans le cas de croissance par mûrissement d'Oswald, pour un temps de recuit donné, le rayon moyen des cavités ne dépend pas de C_{He} .

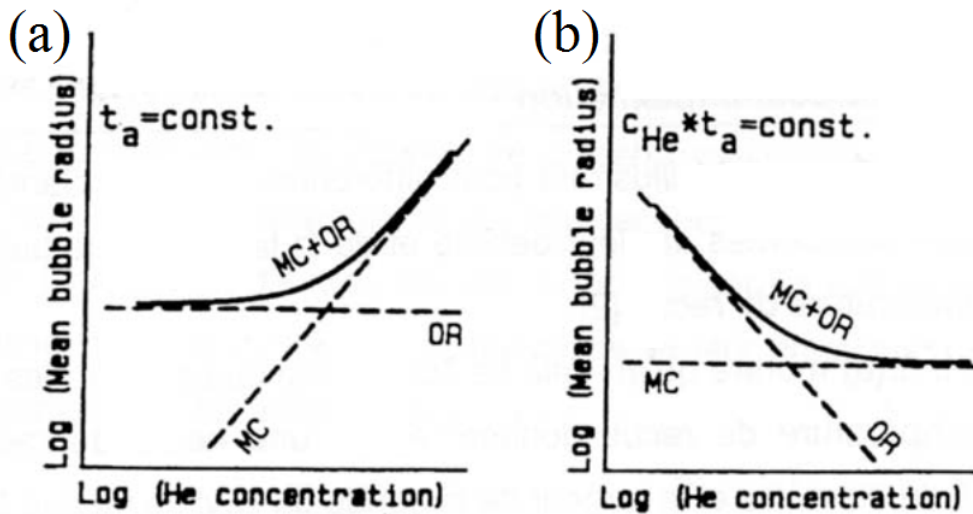


FIGURE 1.7 – Représentation des invariances du rayon moyen des cavités en fonction de la concentration d'hélium implanté pour les différents mécanismes de croissance. (MC : Migration Coalescence, OR : Ostwald Ripening) [52]. (a) pour un temps de recuit donné t_a , si croissance par mûrissement d'Oswald, le rayon moyen des cavités reste invariant (ne dépend pas de C_{He}). (b) Dans le cas de la migration coalescence, pour une température de recuit donnée, le rayon moyen des cavités ne change pas si le produit de la concentration d'hélium implanté C_{He} par le temps de recuit t_a reste constant.

1.4 Résumé des aspects théoriques et discussion préliminaire sur la pression interne des bulles

Trinkaüs résume de manière simplifiée les différentes phases d'évolution de l'hélium durant l'implantation et le recuit [9, 10]. Il donne une représentation graphique (en échelle logarithmique) de l'évolution temporelle des différentes quantités impliquées (Figure 1.8). On considère l'évolution des atomes d'hélium en partant de leur introduction par implantation dans la matrice (où ils seront dissous avec une concentration C_{He}^i) vers un état caractérisé par une concentration C_{He} en hélium dissous et une densité $n_{He,v}$ d'amas lacunes-hélium. En effet, en raison de la faible solubilité de

l'hélium dans les métaux, l'hélium a tendance à y former des bulles avec des densités atomiques plus ou moins importantes.

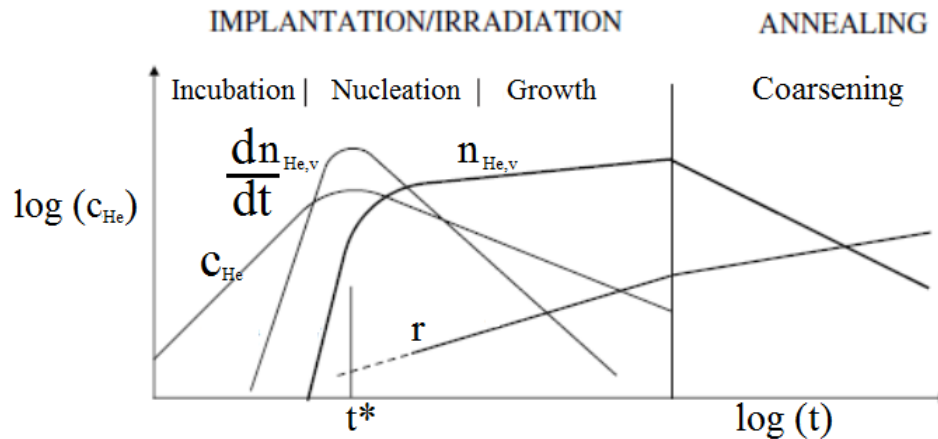


FIGURE 1.8 – Représentation schématique de l'évolution temporelle des grandeurs caractéristiques (C_{He} , la densité d'atomes d'hélium dans la solution, $n_{\text{He},v}$, la densité des amas ou de bulles d'hélium, $dn_{\text{He},v}/dt$ le taux de nucléation des bulles et r , le rayon moyen de bulles) durant l'implantation/irradiation et le recuit. On y distingue principalement quatre étapes : l'incubation, la nucléation, la croissance sous irradiation (growth) et la croissance sous recuit (coarsening). Pour plus de clarté, on utilise une représentation en échelle double-log [9].

On distingue trois phases de formation des bulles sous implantation et une phase de croissance sous recuit. Durant l'implantation, on a d'abord une phase d'incubation pendant laquelle la concentration, C_{He} , en hélium dissous dans la matrice va augmenter jusqu'à atteindre une limite de sursaturation en hélium. La phase de nucléation commence lorsqu'on s'approche de la sursaturation. Elle correspond à la génération de sites précurseurs (germes) pour la formation de bulles et de cavités. Les germes sont créés par la combinaison hélium/lacunes. Le taux de nucléation $dn_{\text{He},v}/dt$ croît jusqu'à atteindre la saturation des germes pour un temps t^* . On note une croissance (growth) des germes formés avec une augmentation continue de leur rayon moyen même après que le taux de nucléation commence à diminuer. Pendant la phase de croissance sous recuit, $n_{\text{He},v}$, qui était en augmentation pendant l'implantation, diminue et le rayon moyen des bulles augmente. Il a aussi été constaté que l'hélium peut exodiffuser des bulles lors des recuits. On a ainsi la possibilité d'une transformation sous recuit des bulles en cavités.

Sur la figure 1.9, on peut voir un résumé simplifié des différentes étapes par lesquelles passe l'hélium : La première étape concerne sa diffusion dans le réseau métallique. La deuxième correspond au piégeage des atomes d'hélium par les défauts du réseau et à la formation d'amas. La troisième phase est celle de la croissance de bulles. Enfin, une fois les bulles formées, une dernière étape (étape 4 de la figure 1.9) correspond à la désorption de l'hélium (souvent observée au niveau des zones de fracture du matériau).

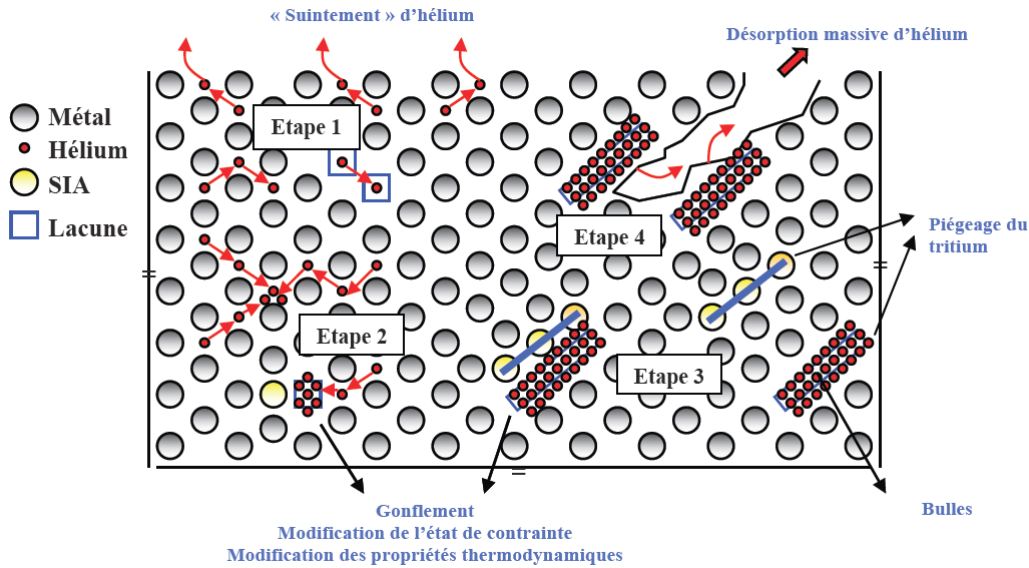


FIGURE 1.9 – Schéma simplifié des différentes étapes reflétant le devenir de l'hélium dans la matrice métallique implantée [55].

Lors de la croissance des bulles la couche de matière autour de la bulle se plastifie. Si on considère une matrice élastique isotrope, les champs de contraintes au voisinage des bulles dépassent largement la limite d'élasticité du matériau. Un modèle élasto-visco-plastique a été développé par Chalon et al. [56] pour estimer la pression interne de la bulle en se basant sur les mesures de son rayon déterminé par microscopie électronique. On suppose dans ce cas que les bulles sont sphériques. Les résultats obtenus laissent supposer que les bulles sont en surpression ou que leur pressions internes sont en équilibre avec la tension de surface, ce qui amène une pression interne et donc une densité d'hélium très élevées pour les toutes petites bulles. Un encadrement de cette pression peut être donné, avec pour limite inférieure, l'équilibre avec la tension de surface, et pour limite supérieure, la pression nécessaire pour éjecter une boucle de dislocation. En effet, certains auteurs mettent en avant l'hypothèse d'un mécanisme d'émission de boucles de dislocation par des bulles d'hélium sur-pressurisées. On peut se référer aux travaux de Donnelly et al [47] sur des bulles d'hélium dans le molybdène qui montrent que sous l'effet du faisceau électronique du microscope, les atomes d'hélium sont excités ou ionisés et que les espèces excités résultants (atomes He excités et électrons libres) induisent une élévation de pression dans le gaz suffisante pour dépasser le seuil nécessaire à l'émission d'une dislocation. Leur modèle stipule une élévation de pression attribuée à une diminution du volume effectif accessible au gaz à la suite de la formation d'une cavité. Donnelly résume dans un article de revue datant de 1985, une grande partie des travaux traitant de la pression internes des bulles [88]

1.5 Caractérisations expérimentales entreprises sur les bulles d'hélium et d'autres gaz

1.5.1 Présentation générale

Les études expérimentales menées sur les bulles et cavités obtenues par implantation de gaz inertes dans les métaux datent du début des années 80 (Ullmaier 1983, Thomas 1983, Haubold et Lin 1982) [57–60]. Les premières études consistaient à caractériser la morphologie, la taille et la densité numérique des bulles essentiellement par microscopie électronique en transmission (TEM), à balayage (SEM) ou encore en transmission et à balayage désignée sous son acronyme anglais (STEM).

Il est possible aussi d'effectuer des caractérisations par diffraction des électrons (Templier et al : cas d'études en TEM par imagerie et diffraction de bulles de xénon implantées dans différents métaux [58]). Les observations TEM semblent indiquer que les caractéristiques des bulles (taille, forme et densité numérique) dépendent essentiellement des paramètres d'irradiation tels que la dose de gaz accumulée dans la matrice irradiée, le taux d'endommagement en dpa et la température d'irradiation. On peut citer les travaux de Xuejun et al. où des échantillons d'acier martensitique à basse activation ont été irradiés de 2.8 à 11.8 dpa dans le domaine de température 70-360°C [61]. Des caractérisations par TEM ont été entreprises afin de voir les effets de la température d'irradiation et de la dose sur les modifications microstructurales. Une forte densité de bulles d'hélium de diamètre de l'ordre de 1 nm a été observée dans les échantillons irradiés au delà de 175°C. La dimension des bulles croît avec la température d'irradiation, alors que leur densité diminue faiblement. D'autres études TEM ont été consacrées à la caractérisation des modifications microstructurales post-implantation par de l'hélium et des effets des recuits post-irradiation [62–66]. Des observations TEM entreprises par Lane et Goodhew [67] concluent que toutes les interfaces, sauf les macles cohérentes, sont des sites de germination préférentiels, et que la densité numérique des bulles est plus grande sur les interfaces contenant des dislocations et des joints de grain.

Bien qu'étant la technique privilégiée dans la caractérisation des bulles d'hélium, la microscopie électronique en transmission classique présente néanmoins quelques limitations, notamment en termes de résolution spatiale pour l'estimation de la taille et l'identification de la morphologie réelle de petites bulles de diamètres inférieure à 2 nm [68,69]. L'étude de matrices composées de fer peuvent présenter quelques difficultés liées aux problèmes de magnétisme des échantillons. De plus, l'imagerie TEM seule ne permet pas de distinguer clairement bulles et cavités (déterminer si présence d'hélium ou pas et avec quelle densité). D'autres techniques ont donc été employées pour compléter ces observations, notamment celles permettant la détermination du taux d'hélium retenu dans la matrice et la pression interne des bulles. On peut citer par exemple Haubold [59] qui a réalisé une première mesure de la pression interne de bulles d'He dans le Ni par diffusion de rayons X aux petits angles (Small Angle X-Ray Scattering : SAXS). C. Griffioen et al. ont pu étudier le comportement sous recuit de bulles d'hélium formées après implantation dans le silicium [60] en utilisant

à la fois la spectroscopie de désorption, communément désignée sous son acronyme anglais THDS ou TDS pour thermal (helium) desorption spectroscopy, et TEM. La combinaison de ces techniques a montré que lors des recuits à forte température, l'hélium peut diffuser dans le silicium, s'échappant des bulles et laissant ainsi des cavités vides. La mesure de la densité atomique dans les bulles peut se faire grâce à deux techniques : la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) et la "vacuum ultraviolet absorption spectroscopy" (VUVAS) [73–75]. Ces deux méthodes permettent en effet de mesurer l'énergie correspondant à la transition $1S \rightarrow 2P$ qui se produit à une énergie de 21,218 eV pour l'hélium à l'état atomique.

Sakamoto et al. [64] ont quant à eux effectué des analyses RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), et de la diffraction des rayons X en incidence rasante (GISAXS) sur des échantillons de feuilles d'acier implantées par des ions de gaz rares (Ar, Xe, Kr) dans une gamme d'énergie allant de 50 à 400 keV et à des doses de 10^{16} - 10^{17} ion/cm². Ils ont mis en évidence la formation de bulles de gaz rares uniquement pour une certaine gamme d'énergie des ions incidents. Il a été aussi montré que la présence de bulles génère des contraintes importantes dans l'acier [65,66]. Enfin des travaux couplant diffusion de neutrons aux petites angles (SANS) et TEM ont été effectués [71]. Nous allons brièvement comparer les deux techniques.

1.5.2 Comparaison caractérisation TEM/diffusion de neutrons aux petites angles (SANS)

On peut citer les travaux de Coppola [71], couplant ces deux méthodes pour l'étude de bulles d'hélium obtenues par implantations des aciers dit de type F82H-mod (Figure 1.10). Il s'agit d'échantillons implantés avec des particules α de 104 MeV à une température de 250 °C et une dose de 400 appm, suivi de recuits post-irradiation pendant 2h à différentes températures (525, 825 et 975 °C). Les résultats obtenus par les deux techniques se sont révélés concordants mais le SANS est plus performant pour détecter les bulles de très petite taille. Dans les échantillons implantés non recuits, on trouve des bulles réparties de façon homogène autour d'une taille moyenne de 1,1 nm. Suite aux recuits, une distribution de taille à deux pics (grandes et très petites tailles) a été observée. Les observations TEM *in situ* pendant le recuit et post-recuit mettent en évidence un mécanisme de grossissement des bulles par coalescence.

Une autre étude TEM/SANS a été effectuée par l'équipe de Henry, avec laquelle nous collaborons dans le cadre de cette thèse. Des aciers martensitiques à 9% de teneur en chrome (9Cr – 1Mo : aciers dits EM10 et T91) ont été implantés avec des particules α de 23 MeV à une concentration de 5000 appm à deux températures, 250°C et 550°C, qui correspondent respectivement aux limites inférieures et supérieures de la température de fonctionnement du réacteur [65]. Les échantillons ont été implantés sous forme d'éprouvettes sur lesquelles ont été effectués des essais mécaniques en traction. Ils ont pu ensuite être caractérisés par SANS et par TEM (une fois préparés par découpe et électropolissage sous forme de rondelle). Les premières observations par TEM ont permis de caractériser les modifications post-implantation de leur

microstructure et ont mis en évidence la germination de bulles d'hélium à la fois aux joints et à l'intérieur des grains. Des études par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS), visant à estimer les pressions internes des bulles, ont été menées sur ces mêmes échantillons par Fréchar et al. [76].

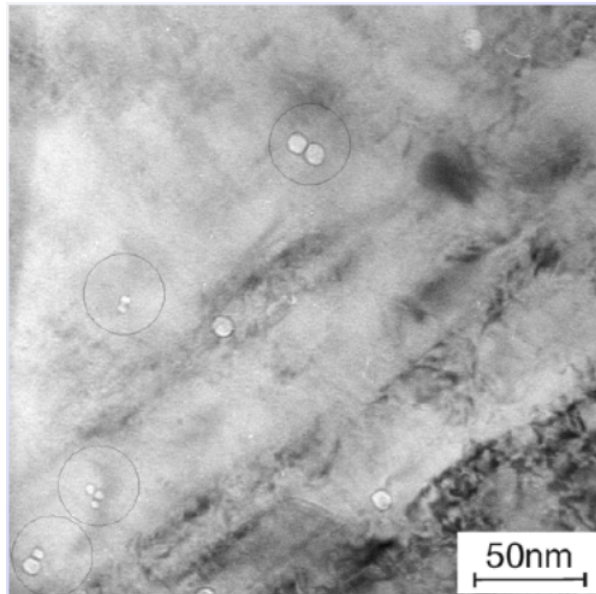


FIGURE 1.10 – Caractérisation de l'acier F82H-mod après implantation avec des particules a à température ambiante et recuit de 2h à une température de 975°C. Cette caractérisation a permis de mettre en évidence la coalescence des bulles d'hélium durant le recuit [71].

1.5.3 Caractérisation par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) de la densité atomique des bulles

Dans le cas de la technique EELS, on dispose de deux méthodes permettant une estimation de la densité de l'hélium dans des bulles individuelles [77]. Ces deux méthodes exploitent les caractéristiques du seuil K de l'hélium correspondant à la transition $1S \rightarrow 2P$.

- la première méthode est basée sur la mesure du décalage spectral de ce seuil par rapport à une position de référence (l'énergie de la transition $1S \rightarrow 2P$ pour un atome d'hélium isolé, estimée par Kuhn [78] à une valeur de 21,21 eV).
- la deuxième est basée sur la mesure du rapport d'intensité entre le pic élastique ZLP et le pic " $1S \rightarrow 2P$ " de l'hélium. Cette méthode nécessite aussi l'estimation de la section efficace de la transition considérée².

². Généralement on ne considère que la transition " $1S \rightarrow 2P$ ", on prend donc σ_{1S-2P} mais il est aussi possible de considérer la transition " $1S \rightarrow 3P$ " dans ce cas il faut prendre σ_{1S-2P} ainsi que la mesure du diamètre de la bulle ainsi que [76–79]

1.5.3.1 Densité et décalage spectral du seuil K de l'hélium

En examinant des spectres EELS obtenus sur des bulles d'hélium, un décalage de la position du pic lié au seuil k de l'hélium a été observé lorsque la densité atomique en hélium augmente. Pour des bulles de 5 nm de diamètre, Donnelly et al. ont observé un décalage de d'environ 3 eV [88]. Jager et al. ont aussi observé un décalage allant jusqu'à 3.32 eV pour des bulles d'hélium, avec un diamètre allant de 1.3 à 5 nm, obtenues par implantation de matrices l'aluminium [72]. Ils ont constaté que le décalage du pic était plus important pour les petites bulles. Le décalage le plus important, qui était de 4.7 eV, a été observé pour des bulles d'hélium dans le nickel. Ces observations ont permis d'établir diverses relations empiriques entre la densité atomique d'une bulle et le décalage spectral observé entre $pi_{CHe.dans.bulle}$ et $pi_{CHe.at}$. Pour estimer un ordre de grandeur des densités de bulles, ils ont mesuré leurs rayons et en émettant l'hypothèse d'une pression interne inférieure à la pression seuil nécessaire à l'émission d'une dislocation par la bulle, ils ont en déduit une pression donnée par :

$$P_{dis} = \frac{2}{r} + \frac{b}{r} \quad (1.7)$$

avec r , rayon de la bulle et b une constante .

Ils ont pu ainsi faire correspondre un décalage du pic d'hélium de 3.3 eV mesuré pour une bulle de diamètre 1.3 nm à une pression de 13 GPa. Ils ont ainsi donné une estimation de la constante C_n de l'équation 2.10

$$\Delta E = 0,030n_{He} + 0,15(n_{He} \text{ en } nm^{-3}) \quad (1.8)$$

1.5.3.2 Densité et rapport d'intensité entre le pic élastique ZLP et le pic de l'hélium

Cette méthode sera présentée plus en détails au chapitre suivant traitant des techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse (voir section 2.6.3). En effet, nous nous sommes basés sur l'exploitation et l'amélioration d'une procédure établie par Walsh [77] permettant la mesure de la densité atomique en hélium d'une bulle en utilisant la spectroscopie EELS et la microscopie électronique. Cette procédure a été reprise par Taverna et al. [79] et Frécharde et al. [76]. Taverna et al. ont pu réaliser des cartographies chimiques par STEM/EELS, qui permettent de localiser les bulles contenues dans des alliages $Pd_{90}Pt_{10}$ (Figure 1.11). Ils ont aussi montré d'une part l'existence de cavités (ou bulles quasi vides) et d'autre part des variations de la position du pic de l'hélium au sein d'une grande bulle (Figure 1.11).

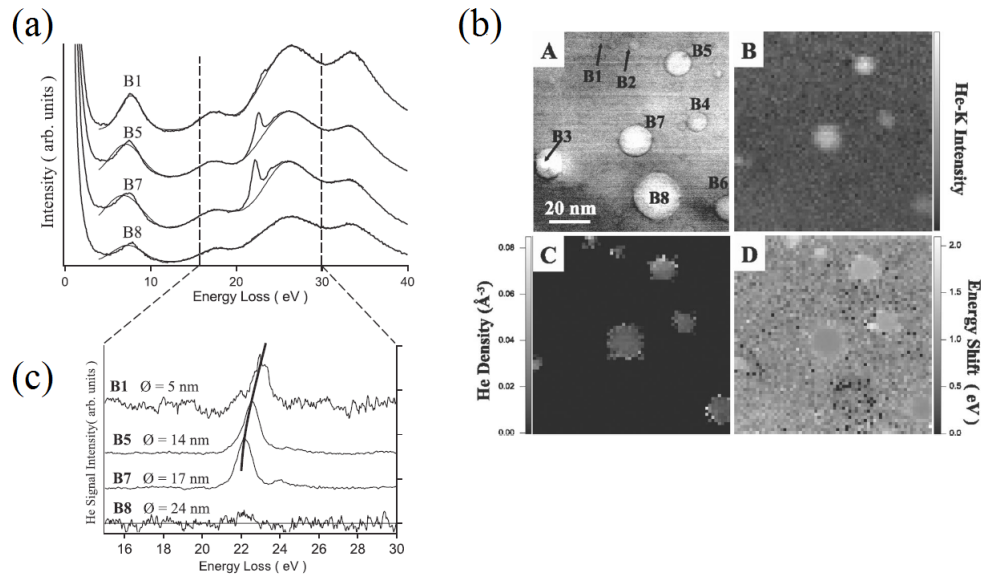


FIGURE 1.11 – Caractérisation par EELS de bulles d'hélium dans des alliages $Pd_{90}Pt_{10}$ (d'après [79]). a) spectres EEL initial (signal avec contributions de la matrice et de l'hélium) b) spectres EEL après soustraction du signal de la matrice : on peut remarquer un décalage de la position du pic de bulle en bulle. c) on montre l'image BF des huit bulles, B1 à B8 (A) et les cartographies de l'intensité du pic correspondant au seuil K de l'hélium (B), de la densité en hélium (B) et du décalage en énergie de la position du seuil K de l'hélium par rapport à celle d'un atome isolé d'hélium (C).

Les travaux de Fréchar et al. ont porté sur des échantillons d'acier martensitique 9Cr1Mo irradié à 0.5 at % He à 550°C [76]. Les densités atomiques dans les bulles ont été estimées individuellement avec une variante à la procédure de Walsh [77]. Pour cette étude, une relation entre les tailles des bulles et leurs densités atomiques a été qualitativement mise en évidence : les petites bulles présentant une densité atomique en He plus importante que les grosses. La pression à l'intérieur des bulles peut être obtenue à partir des valeurs de la densité à l'aide d'une équation d'état (EOS de l'anglais "equation of state") [77]. Les densités trouvées au cours de cette étude étaient très élevées, de sorte que la loi des gaz parfaits n'était plus applicable. Parmi les diverses EOS développées dans la littérature, celle proposée par Trinkaus a été utilisée car elle correspond le mieux à la gamme de densité en question. La température appropriée à utiliser dans l'équation est celle à laquelle les bulles sont formées, à savoir, la température d'implantation. Une relation linéaire entre la pression et l'inverse du rayon de bulle a aussi pu être observée (Figure 1.12). La pente de cette courbe est de l'ordre de 3 GPa.nm. Ceci est équivalent à une estimation de $\gamma = 1,5 J.m^{-2}$, qui est inférieure à la valeur de l'énergie de surface ($2 J.m^{-2}$) donnée pour le fer dans la littérature [72, 76]. A l'équilibre, la pression dans la bulle serait donnée par la relation de Laplace : $P = \frac{2\gamma}{r}$ (avec r rayon de la bulle et γ la tension de surface). Les valeurs des pressions internes des bulles mesurées au cours de cette étude est un peu plus faible que celles estimées par cette relation.

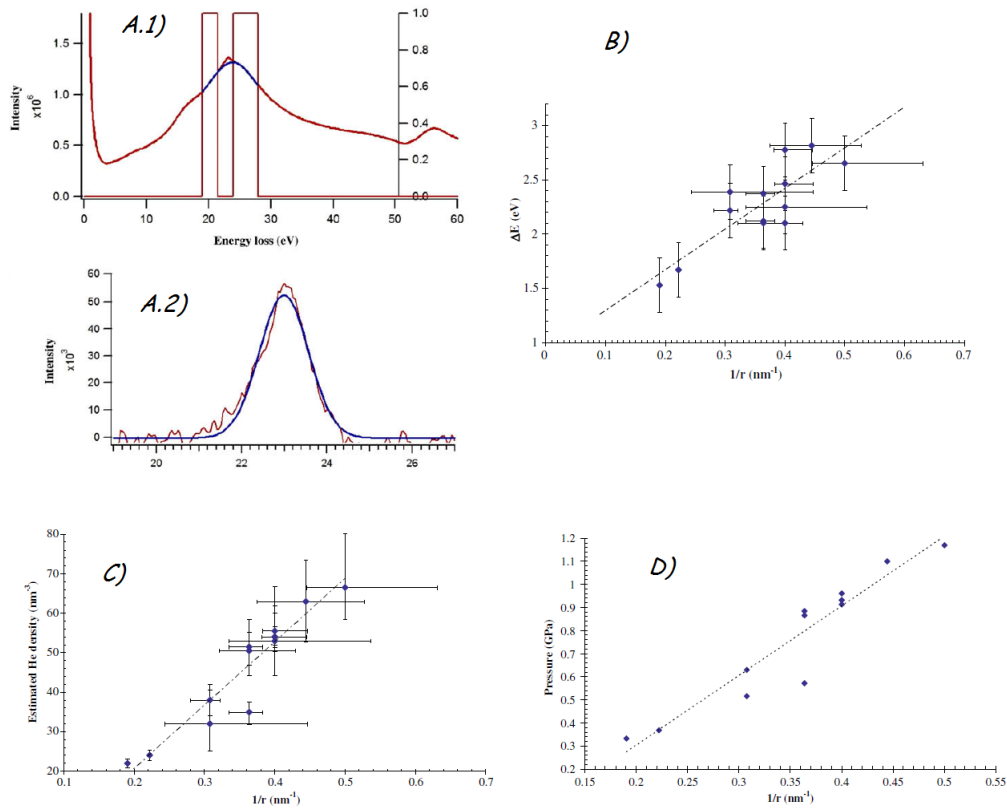


FIGURE 1.12 – Caractérisation par EELS de bulles obtenues par implantation d'un acier martensitique 9Cr1Mo à 0.5 at % He à 550°C [76]. A) signal EELS (matrice+He) puis signal He seul extrait par une méthode de modélisation du signal de la matrice par des gaussiennes. B) Décalage en énergie de la position du pic en fonction de l'inverse du rayon de bulle. C) Densité atomique, en hélium des bulles en fonction de l'inverse de leur rayon. D) Pression interne des bulles en fonction de l'inverse de leur rayon (pression estimée à partir de la densité atomique en hélium et de l'équation d'état proposée par Trinkaus [10, 72, 76, 77]).

1.5.3.3 effet de désorption de l'hélium des nanobulles sous un faisceau d'électrons

Récemment, une étude a été entreprise sur des échantillons de silicium (n-type 001) implantés par des ions He avec une fluence de $7.10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et une énergie de 50 keV, à température ambiante, suivi d'un recuit post-implantation à 700°C pendant 30 min [80]. Les bulles sont sphériques avec un diamètre compris entre 5 et 20 nm (Figure 1.13). Cette étude a permis de mettre en évidence un effet de désorption de l'hélium des nanobulles sous un faisceau d'électrons (Figure 1.13. b). Une estimation de la densité de l'hélium par spectroscopie EELS résolue spatialement a été donnée en prenant en compte l'effet de passage du faisceau d'électrons sur l'échantillon avec des valeurs allant de 15 à 95 nm^{-3} pour des bulles de diamètre allant de 14 à 18 nm. Les pics d'hélium ont été détectés à des positions spectrales allant de 21,7 à

23,1 eV (Figure 1.13.d). Une relation linéaire entre la densité et le décalage de la position spectrale du pic d'hélium détecté par rapport à la position de référence pour la transition d'un atome d'hélium a été estimée.

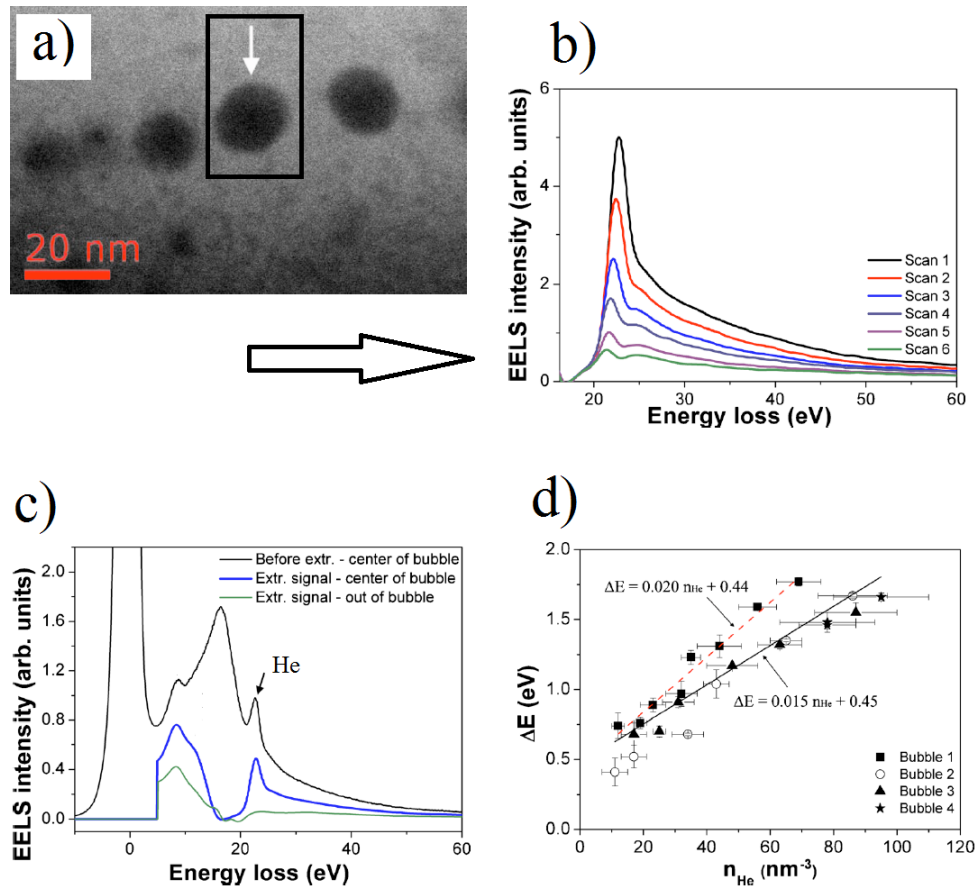


FIGURE 1.13 – Effet de désorption de l'hélium observé suite à plusieurs passages du faisceau d'électrons [80].

1.5.4 Formes des bulles : sphériques\facettées (TEM-holographie)

Trois formes géométriques ont été observées pour des bulles et cavités obtenues par implantation ou par implantation et recuit post-implantation : pour les matériaux avec une structure hexagonale compacte, tels que le SiC, Al_2O_3 , Ti et Zr, les bulles ont tendance à avoir une forme aplatie, alors que pour le cas de matrices cubiques à faces centrées (cfc) ou cubiques centrées (bcc), telles que Cu et Nb, les bulles apparaissent facettées avec des formes uniaxiales polyédriques (on observe une forme d'octaèdre tronqué la plupart du temps). La forme de la bulle serait contrôlée par la matrice selon un équilibre entre sa pression interne et la contrainte élastique anisotrope du milieu environnant. Les bulles semblent présenter une forme sphérique lorsqu'elles sont de toute petite taille et une forme facettée lorsque elles sont plus

grosses (au delà de 4 nm de diamètre). Une étude récente [70] s'est intéressée à la morphologie des bulles d'hélium observées dans des échantillons de cuivre et d'or polycristallins recuits pendant 7h à une température proche de leur température de fusion, puis implantés par des ions He^{2+} de 30 keV à des fluences de $5,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ à température ambiante. Les bulles présentent une forme facettée identifiée comme un octaèdre tronqué. Cette forme semble être le résultat de l'équilibre thermodynamique entre la tension de surface de la bulle et sa pression interne.

Les images (Figure 1.14) montrent des bulles avec une orientation préférentielle des facettes (il s'agit ici de bulles d'hélium obtenues par implantation d'ions He dans de l'or) [70].

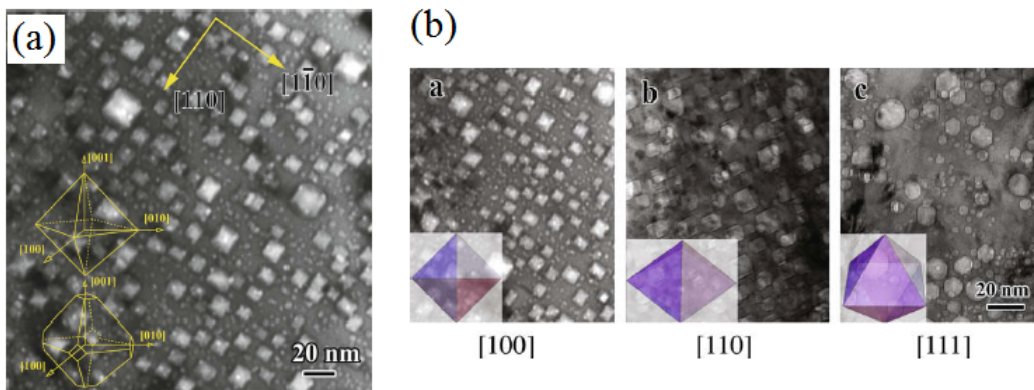


FIGURE 1.14 – Comparaison entre observations expérimentales TEM de bulles d'hélium dans l'or selon trois axes de zone avec la projection de la forme supposée d'octaèdre dans les directions correspondantes [70].

On montre (Figure 1.15) des clichés TEM de bulles d'hélium obtenues par implantation de matrice d'alliages Fe-12Cr. Il s'agit de deux implantations avec des ions He^+ : a) avec une énergie de 100 keV et une dose correspondant à 600 appm d'hélium, à une température de 973 K.

b) comme a) mais suivi d'une irradiation aux ions Fe^{2+} (énergie=300 keV, température = 573 K, Taux d'endommagement = 30 dpa). Dans le premier cas, on observe des bulles facettées et dans le deuxième cas, deux populations de bulles selon la taille, de grandes bulles sphériques entourées de toutes petites [49]. L'imagerie TEM classique basée sur les franges de Fresnel ne permet pas toujours d'obtenir une caractérisation précise des morphologies de bulles. Une alternative possible a été présentée par Snoeck et al [81]. L'holographie électronique (EH) permet de séparer la phase et l'amplitude de l'onde porteuse. En utilisant cette approche, des bulles de petites taille (de diamètres aussi petits que 2,2 nm) qui apparaissent de forme sphérique en imagerie classique se sont révélées être facettées (Figure 1.16). Nous verrons plus loin qu'il est aussi possible d'imager des toutes petites bulles de diamètre inférieur à 2 nm et d'identifier leur morphologie via l'imagerie "high angle annular dark field" (HAADF) et "bright field" (BF) avec un STEM corrigé en aberration de sphéricité (voir chapitre 4).

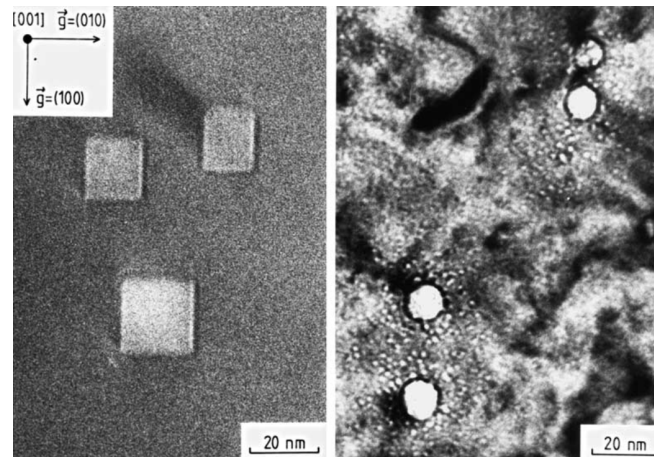


FIGURE 1.15 – Bulles d'hélium observées par TEM dans des alliages Fe-12Cr implantés avec des ions He^+ : (a) avec une énergie de 100 keV et une dose correspondant à 600 appm d'hélium, à une température de 973 K [49] et (b) comme (a) mais suivi d'une irradiation aux ions Fe^{2+} (énergie=300 keV, température = 573 K, Taux d'endommagement = 30 dpa).

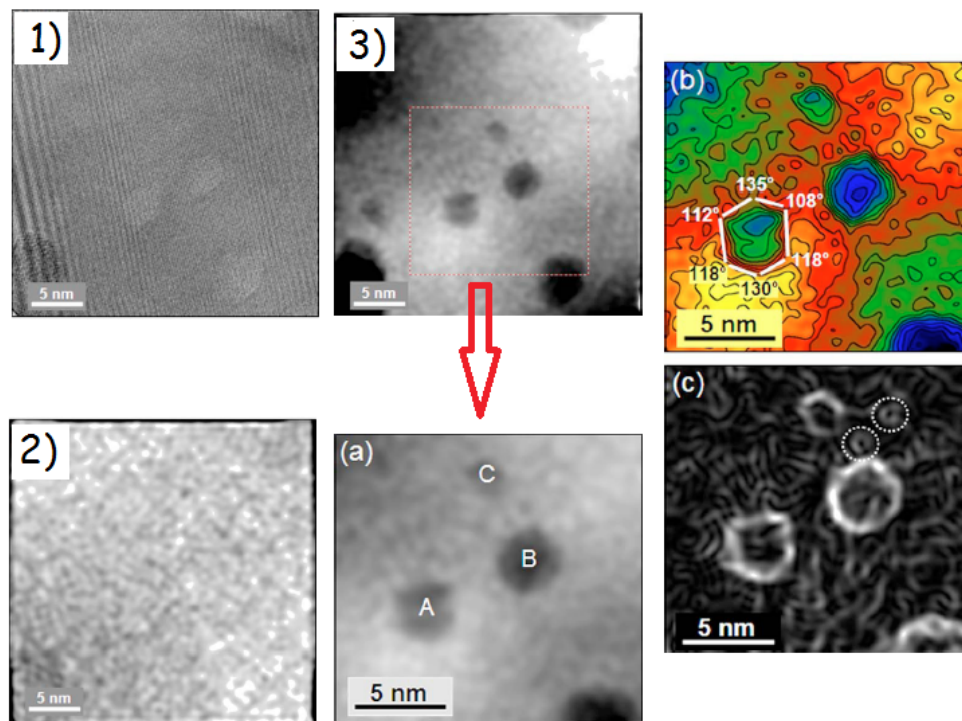


FIGURE 1.16 – Caractérisation par holographie électronique de trois bulles d'hélium [69] 1) l'hologramme 2) l'image en amplitude 3) l'image en phase a) zoom sur l'image en 3) b) image après application de contours à 0.1 rad c) image après traitement par filtre de Sobel.

1.6 Effets de l'hélium sur les propriétés mécaniques des aciers irradiés

La formation de cavités et la précipitation de l'hélium sous forme de bulles, lors des irradiations, ont pour conséquence d'induire un gonflement du matériau.

En effet, au cours de l'irradiation, les interstitiels s'éliminent préférentiellement sur les dislocations, il peut en résulter un flux de lacunes excédentaires sur les petits amas lacunaires. Si ces derniers sont tridimensionnels, le gonflement devient effectif [82]. Or, la germination des cavités et des bulles est très fortement favorisée par la présence de gaz. Le taux d'injection d'hélium est donc un paramètre susceptible d'affecter de façon très significative le gonflement du matériau sous irradiation.

Ce gonflement est accompagné d'un durcissement, d'une perte de ductilité et d'une réduction de la ténacité du matériau irradié. Il peut donc conduire à des fissurations des enveloppes métalliques au coeur du réacteur, entraînant un risque de mise en solution rapide de l'absorbant dans le caloporteur [86].

De plus, pour des taux de gonflement de l'ordre de 5-6 %, un nouveau mode de rupture, inhabituel pour les matériaux cfc, la "channel fracture", apparaît dans les aciers austénitiques (Figure 1.17) [84, 85]. Des essais de traction et de flexion sur éprouvettes d'acier martensitique implantées en hélium (avec une dose de 0,5 at % He à une température de 250° C) mettent en évidence un phénomène de "fragilisation par l'hélium à basse température" pour lequel on observe une rupture intergranulaire. Il a été postulé que ce mode de rupture résulte du durcissement induit par les amas de défauts et d'une forte densité de petites bulles d'hélium ainsi que de la diminution de la cohésion des joints liée à la présence d'hélium.

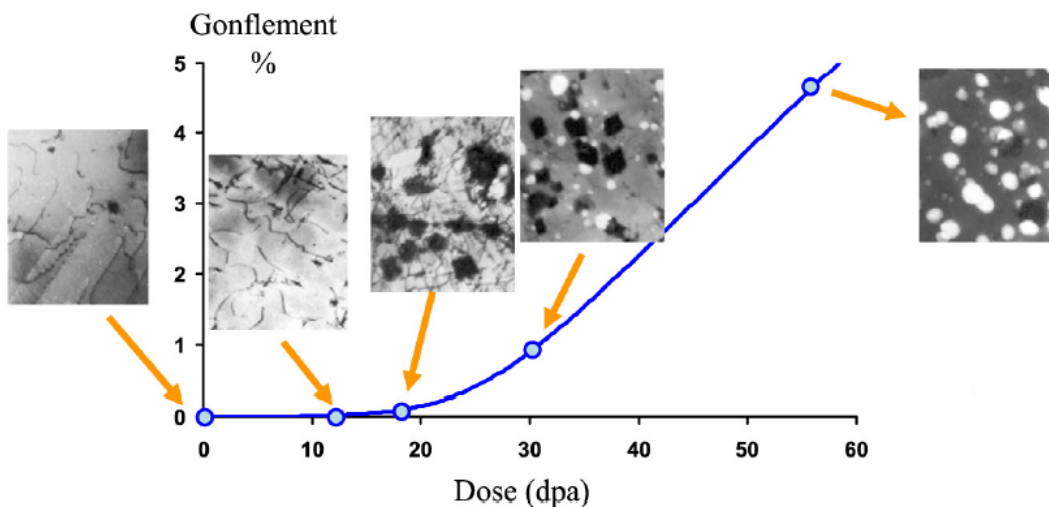
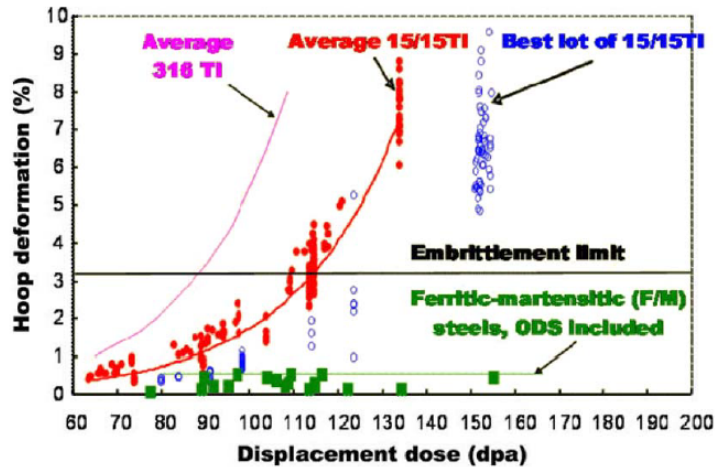


FIGURE 1.17 – Gonflement en fonction de la dose d'un acier 316-Hup irradié à Phénix à 600 ° C [84].

Le gonflement observé pour des aciers austénitiques irradiés est beaucoup plus fort que pour les aciers ferritiques (Figure 1.18). Little et al. ont mesuré le gonflement après irradiation d'un ensemble d'alliages Fe-Cr purs et d'aciers ferritiques industriels

et en ont conclu que les aciers ferritiques dans leur ensemble présentaient une très bonne résistance au gonflement [83].



Gonflement (en %) d'aciers austénitiques (316 Ti et 15/15 Ti) et ferritiques-martensitiques en fonction de la dose d'irradiation. Le gonflement des aciers ferritiques-martensitiques est quasi nul, contrairement à celui des aciers austénitiques.

FIGURE 1.18 – Caractérisation du gonflement des aciers austénitiques et ferritiques-martensitiques en fonction de la dose d'irradiation [83].

Le très faible gonflement sous irradiation des aciers ferritiques/martensitiques a été aussi mis en évidence par les pays disposant de réacteurs expérimentaux à neutrons rapides, tels que les Etats-Unis, l'URSS ou la France dès les années 70 [86]. A la même époque, en Belgique, CEN-SCK et Dour Metal ont pour la première fois l'idée d'utiliser ces aciers ferritiques/martensitiques et d'améliorer leurs propriétés mécaniques, alors insuffisantes à haute température, en les renforçant par une dispersion d'oxydes nanométriques. Pour cela, un alliage ferritique et une poudre d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 sont co-broyés puis mis en forme par une série de traitements thermo-mécaniques. L'idée d'utiliser les aciers ODS pour des applications nucléaires est née. Des études basées sur des double irradiations simultanées par des ions Fe et des ions He de ces aciers et des aciers ferritiques ont été réalisées afin de permettre d'élucider cet effet de gonflement et le rôle que joue les bulles d'hélium. On peut citer les travaux de Kasada et al. qui ont comparé le gonflement d'un acier ODS (K3) et d'un acier martensitique après irradiation (60 dpa, 500° C, 900 appm d'He) [69]. Il a été constaté que le gonflement de l'acier ODS est plus faible que celui de l'acier martensitique (1 % par rapport à 3 %) et n'augmente pas avec la dose. Cet effet a été associé à l'observation d'une distribution de bulles d'He plus fines et plus denses pour l'acier ODS. Kim et al., après une irradiation similaire (ions Fe + He, 650° C, 60 dpa, 260 appm d'He), ont fait des observations analogues sur la distribution des bulles d'He dans un acier martensitique conventionnel et un acier ODS [86]. Henry et al. ont irradié un acier ODS, le MA 957, et un acier martensitique le EM10 (à 360° C, avec un taux de dommage de 20 dpa, et une dose 1750 appm d'He) [90]. Ils ont constaté que, contrairement à l'acier martensitique, l'acier ODS conserve un comportement ductile après irradiation. En effet, le gonflement va induire des modifications des

propriétés mécaniques du métal, notamment en ce qui concerne son mode de déformation. Des essais mécaniques mettent en évidence un fort effet de fragilisation de l'acier par implantation d'hélium et une diminution de la valeur de la contrainte à la rupture [91]. Les études mécaniques couplées aux caractérisations microscopiques des échantillons irradiés en double faisceau concluent que le gonflement est un phénomène à seuil qui va dépendre fortement des conditions d'irradiation (température, dose en He, taux de dommage...). Il se produit après une phase d'incubation et évolue linéairement avec la dose de gaz implanté (l'évolution du taux de gonflement avec la dose d'implantation peut être caractérisée par deux paramètres : la dose d'incubation et la vitesse stationnaire de gonflement [84]). Nous retiendrons que le gonflement effectif est une des conséquences de la germination et de la croissance de bulles et cavités formées par la sursaturation lacunaire et la rétention de l'hélium dans le matériau irradié.

1.7 Conclusion

Dans le cadre du programme européen sur la fusion, des activités de recherche et développement dédiées aux matériaux sont en cours, avec l'objectif de développer *in fine* une modélisation physique multi-échelle (de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique) du comportement des ces derniers en tant que constituants des futurs réacteurs. Ces modélisations s'accompagnent d'études expérimentales servant de validation et de pistes d'optimisation. En effet, on ne peut prétendre réaliser des expériences représentatives du comportement des matériaux dans les futures machines que par un couplage étroit entre modélisation réaliste et résultats expérimentaux. Ces études permettront dans la pratique, de prévoir les limites de fonctionnement des matériaux existants, d'en sélectionner les plus adaptés et d'en concevoir de nouveaux.

Parmi les matériaux envisagés pour les éléments de structure des réacteurs, les plus étudiés actuellement en Europe, sont les aciers martensitiques. Un objectif plus lointain est de faire appel à des alliages avec dispersion d'oxyde ou à des céramiques (SiC-SiC). En effet, les matériaux de structure doivent présenter des propriétés d'usage compatibles avec des conditions de fonctionnement sévères en particulier pour ce qui est de la température et du fait qu'ils soient soumis à des effets d'irradiation par des neutrons énergétiques (14 MeV) avec notamment la production par réaction nucléaire d'hélium et d'hydrogène. L'hélium ainsi produit reste piégé dans le matériau et ses effets fragilisants potentiels sont un sujet de préoccupation majeur. A l'heure actuelle, bien qu'un phénomène dit de "fragilisation par l'hélium à haute température" ait été mis en évidence, les données précises sur le comportement de l'hélium (piégeage, évolution, rétention ou désorption) sont malheureusement très rares (en particulier en ce qui concerne la caractérisation de la densité atomique et la pression interne des bulles), ce qui justifie la reprise actuelle de travaux expérimentaux sur cette thématique. Pour ce qui est de nos travaux, comme nous le verrons dans la suite, nous nous sommes intéressés à l'étude de bulles d'hélium implantées dans un acier martensitique le EM10 et dans des matrices de fer pur et d'alliages fer-chrome.

Bibliographie

- [1] *La fusion par confinement magnétique*, CLEFS CEA, N°49 (2004).
- [2] *Annexes scientifiques et techniques du rapport : La fusion nucléaire : de la recherche fondamentale à la production d'énergie.*, Rapport sur la Science et la Technologie No 26, EDP Sciences, ISBN 978-2-86883-862-9 (2007).
- [3] Guy Laval, *La fusion nucléaire : de la recherche fondamentale à la production d'énergie*, Académie de Sciences (2007).
- [4] Jean-Louis BOUTARD, *Matériaux pour les Réacteurs de Fusion, des Enjeux Majeurs*, EFDA-CSU Garching (G) (2008).
- [5] <http://www.iter.org/fr/sci/whatisfusion>.
- [6] André Grosman et Philippe Magaud, *Les défis matériaux pour ITER et la fusion thermonucléaire par confinement magnétique*, Séminaire de l'Académie des Sciences (2007).
- [7] K.L. Murty and I. Charit, *Structural materials for Gen-IV nuclear reactors : challenges and opportunities*, Journal Of Nuclear Materials, **383**, 189–195 (2008).
- [8] Clément Lemaignan, *Science des matériaux pour le nucléaire*, EDP Science (2004).
- [9] H. Trinkaus, B.N. Singh, *Helium accumulation in metals during irradiation - where do we stand ?*, Journal of Nuclear Materials Proceedings of the Second IEA Fusion Materials Agreement Workshop on Modeling and Experimental Validation, **323**, 229-242 (2003).
- [10] H. Trinkaus, *Energetics and formation kinetics of helium bubbles in metals*, Ration effects, **78**, 189-211 (1983).
- [11] *Qu'est-ce que la modélisation multi-physique et multi-échelle ?*, rapport du CEA (2007).
- [12] B. A. Pint and I. G. Wright, *Long-Term High Temperature Oxidation Behavior of ODS Ferritics*, Journal of Nuclear Materials., **vol 307–311**, 763-768 (2002).
- [13] P. Yvon and F. Carré, *Structural materials challenges for advanced reactor systems*, Journal of Nuclear Materials, **385**, 217-222 (2009).
- [14] Ch.17. D.R. Olander, *Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Elements* (1975).
- [15] J. Ziegler, J. Biersack, U. Littmark, *The stopping and range of ions in solids*, Pergamon, New York (1985).

- [16] Jean-Paul MASSOUD, Alain BARBU, *Comportement des matériaux dans le coeur des REP*, éditions techniques de l'ingénieur (2008).
- [17] Pierre Emile Lhuillier, *Étude du comportement de l'hélium et des défauts lacunaires dans le tungstène*, Thèse de Doctorat de l'université d'Orléans (2010).
- [18] Erwan Oliviero, *Défauts induits par l'implantation d'hélium dans les matériaux à base silicium*, Thèse de Doctorat de l'université de Poitiers (2001).
- [19] My Anh NGUYEN, *Synthèse de nanostructures métalliques sous faisceau d'ions*, Thèse de Doctorat, université d'Orsay (2009).
- [20] E. Bruno, S. Mirabella, F. Priolo, E. Napolitani, C. Bongiorno, V. Raineri, *He induced nanovoids for point-defect engineering in B-implanted crystalline Si*, Journal of Applied Physics **101**, 023515 (2007).
- [21] J.W. Christian, *The Theory of Transformation in Metal and Alloys*, 1st ed. (Pergamon Press, NY, 1965), Chap. X. (1965).
- [22] Raineri V and al, *Gettering of metals by He induced voids in silicon*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, **96**, 249–252 (4) (1995).
- [23] P. Jung and K. Schroeder, *Diffusion and agglomeration of helium in FCC metals*, Journal of Nuclear Materials, **155–157**, Part 2, 1137–1141 (1988).
- [24] Deo, C. S., M. A. Okuniewski, S. G. Srivilliputhur, S. A. Maloy, M. I. Baskes, M. R., *Helium bubble nucleation in bcc iron studied by kinetic Monte Carlo simulation*, Journal of Nuclear Materials, **361**, Issue 2-3, 141-148 (2006).
- [25] Stoller, R. E.; Stewart, D. M., *An atomistic study of helium resolution in bcc iron*, Journal of Nuclear Materials, **417**, 1106–1109 (2011).
- [26] C. Fu, F. Willaime, *Ab initio study of helium in Fe : Dissolution, migration, and clustering with vacancies*, Physical Review B, **72**, 64-117 (2005).
- [27] K. Morishita, B. D. Wirth, T. Diaz de la Rubia, A. Kimura, *Effects of Helium on Radiation Damage Processus in Iron*, 4 the Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (2001).
- [28] G.Lucas, R. Schaublin, *Stability of helium bubbles in alpha-iron : A molecular dynamics study*, Journal of Nuclear Materials, **386**, 360–362 (2009).
- [29] G.Lucas, R. Schaublin, *Helium effects on displacement cascades in alpha-iron*, Journal of Physics-Condensed Matter, **20** 415206 (12 pages) (2008).
- [30] J. Fikar, R. Schaublin, *Atomistic simulations of nanometric dislocation loops in bcc tungsten*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, **267**, 3218–3222 (2009).
- [31] J. Fikar, R. Schaublin, *Molecular dynamics simulation of radiation damage in bcc tungsten*, Journal of Nuclear Materials, **386**, 97–101 (2009).
- [32] Sylvie Godey, *Etude des cavités et des dislocations créées par implantation d'hélium à haute énergie dans le silicium : intérêt pour le piégeage d'impuretés métalliques*, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans (1999).
- [33] Lewis M B, Farrell K., *Migration behavior of helium under displacive irradiation in stainless steel, nickel, iron and zirconium*, Nucl Instrum Meth Phys Res Sect B, **16**, 163–170 (1986).

- [34] Chaitanya S. Deo, Maria A. Okuniewski, Srinivasan G. Srivilliputhur, Stuart A. Maloy, Michael I. Baskes, Michael R. James, and James F. Stubbins, *Helium Bubble Nucleation in BCC Iron studied by kinetic Monte Carlo simulations*, Journal of Nuclear Materials, **61**, 141–148 (2007).
- [35] S.M. Hafez Haghghat, M.C. Fivel, J. Fikar, R. Schaeublin, *Dislocation-void interaction in Fe : A comparison between molecular dynamics and dislocation dynamics*, Journal of Nuclear Materials, (2008).
- [36] James, and J. F. Stubbins, *The effects of helium on irradiation damage in single crystal iron*, Journal of Nuclear Materials, **367-370**, Part 1, 451-456 (2007).
- [37] YueLin Liu and WenPu Shi, *Trapping and diffusion behaviors of helium at vacancy in iron from first principles*, Science China Physics, Mechanics and Astronomy, **56**, Issue 6, 1100-1106 (2013).
- [38] C. Fu, F. Willaime, *First principles calculations in iron : structure and mobility of defect clusters and defect complexes for kinetic modelling*, Comptes rendus-Physique, **9**, 335–342 (2008).
- [39] C. Fu, J. Dalla Torre, F. Willaime, J. Bocquet, A. Barbu, *Multiscale modelling of defect kinetics in irradiated iron*, Nature materials, **4**, 68-74 (2004).
- [40] K. Morishita, R. Sugano, et al., Nucl. Instrum. and Meth. B, **202**, 76–81 (2003).
- [41] A. Caplain, W. Chambron, *Energies de formation et de migration des lacunes dans les alliages fer-nickel de structure C.F.C. par la méthode de l'anisotropie magnétique induite*, **25**, Issue 9, 1001–1011 (1977).
- [42] Christian Dethloff, *Modeling of helium bubble nucleation and growth in neutron irradiated RAFM steels*, Thèse de Doctorat Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (2012).
- [43] A. Caro; J. Hetherly; A. Stukowski; M. Caro; E. Martinez; S. Srivilliputhur; L. Zepeda-Ruiz; M. Nastasi, *Properties of Helium bubbles in Fe and FeCr alloys*, Journal of Nuclear Materials, **418**, 261-268 (2011).
- [44] R. Schäublin et al, *Helium and point defect accumulation : (i) microstructure and mechanical behaviour*, C. R. Physique 9 (2008).
- [45] Romain Delmare, *Étude de la croissance thermique des cavités induites par implantation d'hélium dans le silicium*, Thèse de Doctorat de l'université d'Orléans (2003).
- [46] David Stewart S. M. Hafez Haghghat, G. Lucas and R. Schäublin, *State of a pressurized helium bubble in iron*, Europhysics Letters, 85 (2009)
- [47] S. E. Donnelly and al, *A Possible Mechanism for Electron-Bombardment-Induced Loop Punching in Helium-Implanted Materials*, physica status solidi (a), **79**, Issue 2, 543-548 (2006).
- [48] Jérémie Grisolia, *l'évolution thermique des défauts introduits par implantation ionique d'hélium ou d'hydrogène dans le silicium et le carbure de silicium*, Thèse de l'université Paul Sabatier, Toulouse III (2000).
- [49] H. Trinkaus, *The effect of internal pressure on the coarsening of inert gas bubbles in metals*, Scripta metallurgica, **23**, n° 10, 1773–1778 (1989).

- [50] David Stewart S.I. Golubov, R.E. Stoller, S.J. Zinkle, and A.M. Ovcharenko, *Kinetics of coarsening of helium bubbles during implantation and post-implantation annealing*, Journal of Nuclear Materials **361**, 149-159 (2007).
- [51] J. R. Jeffries, M. A. Wall, K. T. Moore, A. J. Schwartz, *He bubble coarsening by migration and coalescence in annealed Pu-Ga alloys*, Journal of Nuclear Materials, **410**, 84-88 (2011).
- [52] H. Schroeder, P.F.P Fichtner, H. Trinkaus, *Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids*, plenum press, New York, **279**, 289 (1991).
- [53] J.Hetherly, E.Martinez, M.Nastasi, A.Caro, *Helium bubble growth at BBC twust grain boundaries*, Journal of Nuclear Materials, **419**, 201-207 (2011).
- [54] G. J. Thomas and R. Bastasz, *Direct evidence for spontaneous precipitation of helium in metals*, J. Appl. Phys. **52**, 6426 (1981).
- [55] Mathieu Segard, *Vieillissement du tritium de palladium : caracterisation mécanique, état de l'hélium et modélisation*, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint Etienne. (2010).
- [56] Florent Chalon, *Modélisation du comportement mécanique d'un matériau contenant des cavités sous pression ; Cas du vieillissement d'un tritium métallique*, Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de St-Etienne (2001).
- [57] H. Ullmaier, *Fundamental Aspects of Helium in Metals*, Proceedings of an International Symposium, Held in Juelich on September 21-24, 1982 (1983).
- [58] C. Templier, H. Garem et JP. Riviere, *Transmission electron microscope study of xenon implanted into metals*, Philos. Mag. **53**, 667-675 (1986).
- [59] H. Haubold, *He bubbles in Ni : A small-angle X-ray scattering study*, Journal of Nuclear Materials, **111-112**, 709-714 (1982).
- [60] C. Griffioen et al, *Helium desorption/permeation from bubbles in silicon : A novel method of void production*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. **27**, 417-420 (1987).
- [61] J. Xuejun, *The effects of simultaneous radiation damage and Helium production of the microstructure and resulting mechanical properties of spallation source candidate materials*, Thèse de Doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne (2002).
- [62] T. Yamamoto and al, *Helium effects on microstructural evolution in tempered martensitic steels : in situ helium implanter studies in HFIR*, Journal of Nuclear Materials, **386**, 338-341 (2009).
- [63] Daniel Brimbal, *Evolution microstructurale du fer pur et d'un alliage Fe-Cr sous irradiation avec injection simultanée d'hélium : étude expérimentale et modélisation*, Thèse de Doctorat, université d'Orsay (2011).
- [64] I. Sakamoto, N. Hyashi, B. Furubayashi, H. Tanoue, *Ion-induced phase transformation in type 304 austenitic stainless steel by rare-gas ion irradiation*, J. Appl. Phys., **68**, 4508-4512 (1990).

- [65] J. Henry, L. Vincent, X. Averty, B. Marini and P. Jung, *Bending tests on T91 samples implanted with 0.25at % helium : experiments and mechanical analysis*, Journal of Nuclear Materials, **356**, 78–87 (2006).
- [66] J. Henry, P. Jung, J. Chen and J.-C. Brachet, *Tensile properties and microstructure of 9Cr-1Mo martensitic steels containing a high helium concentration*, J. Phys. IV France **12**, 103-120 (2002).
- [67] P. L. Lane, P. J. Goodhew, *Helium bubble nucleation at grain boundaries*, Philosophical Magazine A, **48**, Issue 6, 965-986 (1983).
- [68] K.J. Stevens, P.B. Johnson, *Defocussed TEM contrast from small helium bubbles in copper*, Journal of Nuclear Materials, **246**, Issue 1, 17-29 (1997).
- [69] Yao B, Edwards DJ, Kurtz RJ, Odette GR, Yamamoto T, *Multislice simulation of transmission electron microscopy imaging of helium bubbles in Fe*, Journal of Electron Microscopy (2012).
- [70] Qiangmin Wei et al, *The shape of bubbles in He-implanted Cu and Au*, scripta materilia (2010).
- [71] R. Coppola, M. Klimiankou, R. Lindau, A. Möslang, M. Valli, *Helium-bubble evolution in F82H mod \bar{U} Correlation between SANS and TEM*, Journal of Nuclear Materials 329-333 (2004).
- [72] W. Jäger, R. Manzke, H. Trinkaus, R. Zeller, J. Fink, G. Crecelius, Radiat. Eff. **78**, 315 (1983)
- [73] A.J. McGibbon and L.M. Brown. In Proceeding of the 12th International Congress for Electron Microscopy, page 180. San Francisco Press, (1990).
- [74] A.J. McGibbon, *The application of PEELS on a STEM to the problem of inert gas bubbles in solids*, Inst. Phys. Cons. Ser., 119 :109–112 (1991).
- [75] J.C. Rife, S.E. Donnelly, A.A. Lucas, J.M. Gilles, and J.J. Ritsko, *Optical absorption and electron energy-loss spectra of helium nanobubbles in aluminum*. Phys. Rev. Lett., **46** :1220–1223 (1981).
- [76] Fréchar, S, Walls, M, Kociak, M, Chevalier, J, Henry, J, Gorse, D, *Study by EELS of helium bubbles in a martensitic steel*, Journal of Nuclear Materials, **393**, 102–107 (2009).
- [77] C.A. Walsh, J. Yuan, L.M. Brown, *A procedure for measuring the helium density and pressure in nanometer -sized bubbles in irradiated materials using energy electron loss spectroscopy*, Philos. Mag. A **80**-1507 (2000).
- [78] Kuhn, H. G., Atomic Spectra (London : Longmans), p. 132 (1962).
- [79] D. Taverna, M. Kociak, O. Stéphan, A. Fabre, E. Finot, B. Décamps, and C. Colliex, Phys. Rev. Lett. **100**, 035301 (2008).
- [80] ML. David, F. Pailloux, V. Mauchamp, and L. Pizzagalli, *In situ probing of helium desorption from individual nanobubbles under electron irradiation*, Appl. Phys. Lett., **98**, 171903 (2011).
- [81] Snoeck, E, Majimel, J., Ruault, M.O, Hytch, M.J, *Characterization of helium bubble size and faceting by electron holography*, Journal of Applied Physics, **100**, 023519 (2006).

- [82] Jean-Paul Massoud, Alain Barbu, *Comportement des matériaux dans le cJur des REP*, Techniques de l'ingénieur (2008).
- [83] E.A. Little, *Voids swelling in irons and ferritic steels*, Journal of Nuclear Materials, **87**, 11-24 (1979).
- [84] P.Dubuisson, *Le gonflement des aciers austénitiques*, Revue de Métallurgie (2011).
- [85] Ryutu kasada, Hiromasa Takahashi, Kentaro Yutani, Hirostatu Kishimoto and Akihiko Kimura, *Helium ion irradiation effects in ODS and non-ODS ferritic steels*, Green energy and technology, 300-305 (2011).
- [86] Kim and al., *Microstructural observations and tensile isotropy of an austenitic ODS steel* (2008).
- [87] S.E. Donnelly, *Comportement des matériaux sous irradiation : un thème de l'Université de Salford*, Communication to GDR PAMIR starting meeting, November 25-27(2006), Caen (France), <http://www.ganil.fr/ciril/gdr/pleniere.html>.
- [88] S.E. Donnelly, *The density and pressure of helium in bubbles in implanted metals : A critical review*, Radiation Effects and Defects in Solids, Vol. 90, No. 1, 1-47 (1985).
- [89] N. Yamamoto, T. Chuto, Y. Murase, J. Nagakawa, *Correlation between embrittlement and bubble microstructure in helium-implanted materials*,
- [90] J. Henry, X. Averty, Y. Dai, J.P. Pizzanelli and J.J. Espinas, *Tensile properties of ODS-14% Cr ferritic alloy irradiated in a spallation environment*, Journal of Nuclear Materials, **345**, 386-388(2009).
- [91] J. Malaplate, *Caractérisation de la fragilisation par l'hélium d'un acier martensitique 9Cr-1Mo-V-Nb par approche locale de la rupture*, conférence " MATÉRIAUX 2006 13-17 Novembre 2006, Dijon, France".

Chapitre 2

Techniques expérimentales et traitements des données

2.1 Introduction

La microscopie électronique en transmission et à balayage (Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM), de part sa versatilité et les récents développements techniques dont elle a bénéficié, est une technique particulièrement bien adaptée pour l'étude des matériaux et plus spécialement les nanomatériaux et les matériaux nano-structurés. En effet, les actuels STEMs permettent de réaliser à la fois de l'imagerie avec une très bonne résolution spatiale et des analyses (chimiques) locales à l'échelle sous-nanométrique [1–3].

Ce chapitre a pour but de présenter les différentes techniques d'analyse utilisées pour ce travail de thèse (techniques expérimentales et traitements de données). Nos expériences ayant été menées avec des STEM dédiés, nous commençons par une brève introduction générale à la microscopie électronique en termes d'interaction électron-matière et d'optique électronique. Puis, nous présentons une description instrumentale des deux STEMs dédiés utilisés, à savoir le VG HB 501 et le Nion UltraSTEM 200. Nous exposons leurs principes de fonctionnement et leurs performances, notamment celles de l'UltraSTEM 200, réalisées grâce à la correction d'aberration de sphéricité [4]. Une description détaillée d'une expérience STEM-EELS en pertes proches (pertes d'énergie de moins de ≈ 50 eV) [5–7] sera donnée en se basant sur un exemple traité au cours de ce travail.

Nous présentons, en deuxième partie de ce chapitre, les techniques de traitement des données allant des corrections des artefacts à des traitements par analyse multivariée [8–10]. Ces traitements ont servi à améliorer les performances de nos techniques, via des corrections post-acquisition, des reconstructions de données et des analyses de dé-bruitage et de décomposition des signaux.

2.2 Les électrons, un outil d'imagerie et d'analyse de la matière à l'échelle sous-nanométrique

Les électrons, étant des particules chargées, donc manipulables par des lentilles électromagnétiques, se révèlent être un outil de choix permettant d'effectuer de la microscopie avec des résolutions spatiales bien supérieures à celles atteignables par la microscopie photonique.

Dans un microscope électronique, un canon à électrons produit, soit par effet thermoionique soit par émission de champ, un faisceau électronique assimilable à un rayonnement de longueur d'onde :

$$\lambda_e = \frac{h}{m_e v_e} = \begin{cases} \frac{h}{\sqrt{2m_e eV}} & (\text{cas non relativiste}) \\ \frac{h}{\sqrt{2m_e eV(1 + \frac{V}{2m_e c^2})}} & (\text{cas relativiste}) \end{cases} \quad (2.1)$$

où m_e , v_e et e sont respectivement la masse au repos, la vitesse et la charge de l'électron, $V_{microscope}$ la tension d'accélération du microscope, h la constante de Planck et c la célérité de la lumière. Pour des tensions de quelques centaines de kV, λ a une valeur de quelque pm, permettant l'analyse de détails à l'échelle de l'atome.

Ce faisceau traverse ensuite un système, composé généralement de lentilles "condenseurs" et d'un diaphragme, servant à le focaliser sur l'échantillon à examiner. Selon qu'il s'agisse d'un échantillon massif ou mince, une partie du faisceau plus ou moins importante sera absorbée et la partie restante sera soit réfléchi soit transmise. Dans le cas d'un échantillon assez mince pour être utilisé en TEM (\approx quelques dizaines de nm), on considère que la quasi totalité du faisceau est transmise.

2.2.1 Diffusions élastiques et diffusions inélastiques

En traversant l'échantillon, les électrons du faisceau interagissent avec les noyaux et les électrons des atomes le constituant :

- Les interactions avec les noyaux sont des processus de diffusion élastique ou quasi-élastique (sans pertes d'énergie), décrites essentiellement par la section efficace et le libre parcours moyen de la diffusion Rutherford (pour les échantillons cristallins, ces processus sont plus complexes à cause des effets de la diffraction) [1].
- L'électron incident et l'électron cible ayant sensiblement la même masse, leur interaction provoque un important transfert d'énergie, générant de la diffusion inélastique. L'énergie transférée de l'électron incident à l'électron cible peut être suffisante pour le faire passer à une orbitale plus haute en énergie ou l'expulser complètement du cortège électronique de sorte à transformer l'atome initialement neutre en ion (on parle alors d'excitations électroniques, d'émission d'électrons secondaires et d'ionisations des atomes cibles). Pour revenir à leurs positions d'ori-

gine, les électrons excités émettent des photons, le plus souvent des photons X . L'énergie perdue par les électrons sonde et l'énergie des rayonnements émis sont caractéristiques des éléments constituant l'échantillon.

Les électrons incidents qui s'approchent le plus des noyaux subissent une interaction attractive et sont par conséquent fortement déviés de leurs trajectoires initiales. L'angle de déviation pour les diffusions élastiques est en moyenne de 10^{-2} radian. Les déviations angulaires sont généralement moins importantes lors des diffusions inélastiques. On considère que les processus de diffusion inélastique sont majoritairement concentrés dans un domaine angulaire restreint, de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-2} radian [2].

On peut exploiter ces diffusions élastiques et inélastiques des électrons et leur répartition angulaire, pour implémenter, dans un microscope électronique, différents modes d'imagerie et d'analyse (Figure 2.1).

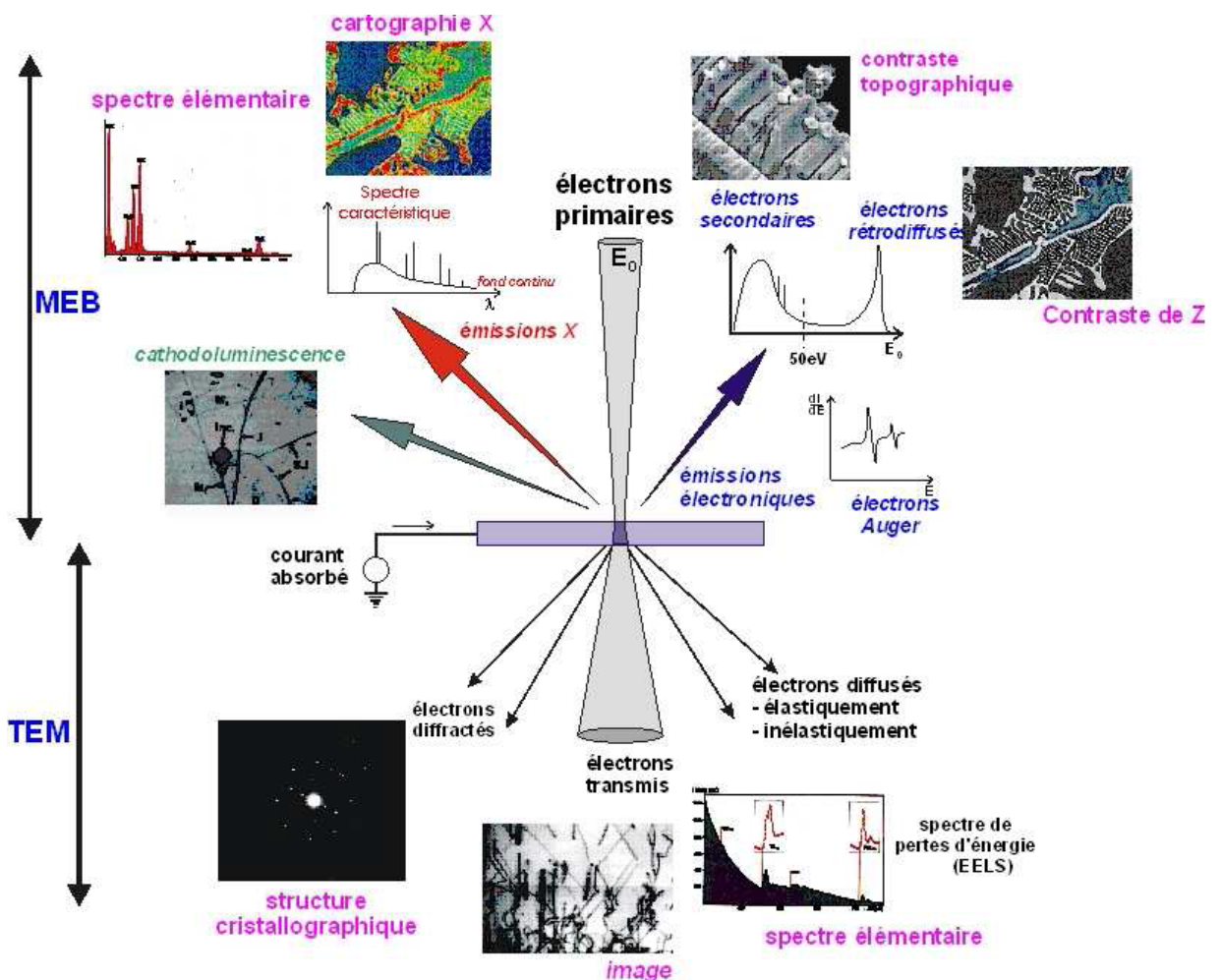


FIGURE 2.1 – Les principales interactions électrons-matière et les différents modes d'imagerie et d'analyse associés.

Des nombreuses techniques de microscopie et de spectroscopie électronique, permettant de caractériser la matière et de comprendre les phénomènes physiques qui s'y produisent à des échelles de plus en plus petites (nanométriques puis sous-nanométriques), ont été développées depuis les années 30 et continuent à l'être, ouvrant ainsi la voie à des études de systèmes de plus en plus complexes [1, 13].

Les études actuelles couplent généralement l'imagerie, qui exploite essentiellement l'interaction élastique du faisceau avec la matière, à la microscopie analytique basée sur l'utilisation des signaux issus des interactions inélastiques, le but étant d'accéder à des informations complémentaires avec un même instrument et parfois au cours d'une même expérience.

Il existe principalement trois grandes familles de microscope électronique [1] :

- en transmission (MET, souvent désigné sous l'acronyme anglais (TEM) pour Transmission Electron Microscope),
- en balayage (MEB, désigné par son acronyme anglais (SEM) pour Scanning Electron Microscope)
- en transmission et à balayage (STEM).

Du point de vue de leur structure et des différentes composantes qui les constituent, ces différents types de microscopes ont un certain nombre de similarités. Ils comportent tous une source d'électrons, un étage d'accélération, puis un système optique, composé de lentilles magnétiques et de défecteurs, permettant la manipulation des faisceaux électroniques. Ces derniers se propagent à l'intérieur d'une colonne, maintenue sous un vide poussé. Les microscopes sont aussi équipés de diaphragmes servant à limiter la largeur angulaire du faisceau et de détecteurs permettant de collecter les électrons après interaction avec l'échantillon.

Dans la suite, nous n'allons nous intéresser qu'à la microscopie électronique en transmission, réalisable soit avec un microscope dit conventionnel CTEM soit un STEM dédié.

2.2.2 La Microscopie Électronique en Transmission

En CTEM, les lentilles condenseurs focalisent le faisceau d'électrons en amont de l'échantillon de façon à obtenir :

- dans le cas standard, un faisceau large (on parle aussi de faisceau parallèle)
- pour des cas particuliers, un faisceau convergent permettant de faire de la spectroscopie dispersion en énergie des rayons X, (EDX(S) : energy dispersive X-ray spectrometry), de la diffraction des électrons en faisceau convergent (CBED : Convergent Beam Electron Diffraction) [1].

Après son passage au travers de l'échantillon, le faisceau traverse la lentille objectif qui permet de former une image agrandie de l'échantillon dans son plan image mais aussi d'observer le diagramme de diffraction dans son plan focal. Enfin, un ensemble de lentilles intermédiaires et projectrices servent à projeter, soit l'image agrandie de la zone examinée, soit le cliché de diffraction correspondant, sur un écran fluorescent ou sur d'autre système d'observation (plaques photographiques, caméra CCD, filtre en énergie, etc...). Il est ainsi possible d'observer avec un TEM l'espace direct (mode image) et l'espace réciproque (mode diffraction).

En microscopie électronique conventionnelle (CTEM), on dispose principalement de deux modes d'imagerie classique : les modes dits champ clair et champ sombre. Les contrastes observés sur les images formées selon ces deux modes sont principalement liées aux phénomènes de diffraction (diffusion élastique cohérente). Le mode champ clair permet de former une image en n'utilisant que les électrons du faisceau direct alors que le mode champ sombre utilise un faisceau diffracté. L'imagerie TEM classique sert aux études des défauts étendus (joints de grains, dislocations, observations des précipités, des nanoparticules).

A ces deux modes, s'ajoute un mode haute résolution (HRTEM) dans lequel l'image est formée, non pas avec un seul faisceau comme c'est le cas en TEM classique, mais avec plusieurs faisceaux interférant entre eux. Les contrastes observés dans ce mode sont par conséquent principalement dus aux différences de phase entre ces faisceaux. On parle alors de contraste de phase. Ce mode présente un intérêt lié au fait que, pour un échantillon de très faible épaisseur, le contraste observé peut être directement relié au potentiel projeté du cristal. Toutefois, la formation de l'image HRTEM reste un phénomène complexe, décrite dans le cadre de la théorie du transfert et l'interprétation des images HRTEM nécessite de passer par des étapes de simulations numériques [1].

Dans le cadre de cette thèse, nous n'avons travaillé qu'en TEM classique et en STEM. Nous allons donc nous contenter de décrire les principes de formation des images en TEM en champ clair (Bright Field, BF) et en champ sombre (Dark Field, DF).

2.2.2.1 Image BF et image DF en TEM classique

Avec un TEM, pour sélectionner les électrons qui vont former l'image, un diaphragme, appelé diaphragme objectif, est inséré dans le plan focal de la lentille objectif. En mode diffraction, en l'absence de ce diaphragme, on observe une tâche centrale intense correspondant au faisceau direct et des tâches secondaires moins intenses autour, correspondantes aux différents faisceaux diffractés (Figure 2.2).

Si le diaphragme est centré sur le faisceau direct, seuls les électrons non diffractés contribuent à la formation de l'image : toutes les parties cristallisées de l'échantillon qui se trouvent en condition de diffraction apparaissent alors sombre et les zones de l'échantillon hors conditions de diffraction apparaissent claires. On parle alors d'image en champ clair (voir figure 2.2.A). Le diaphragme peut également être

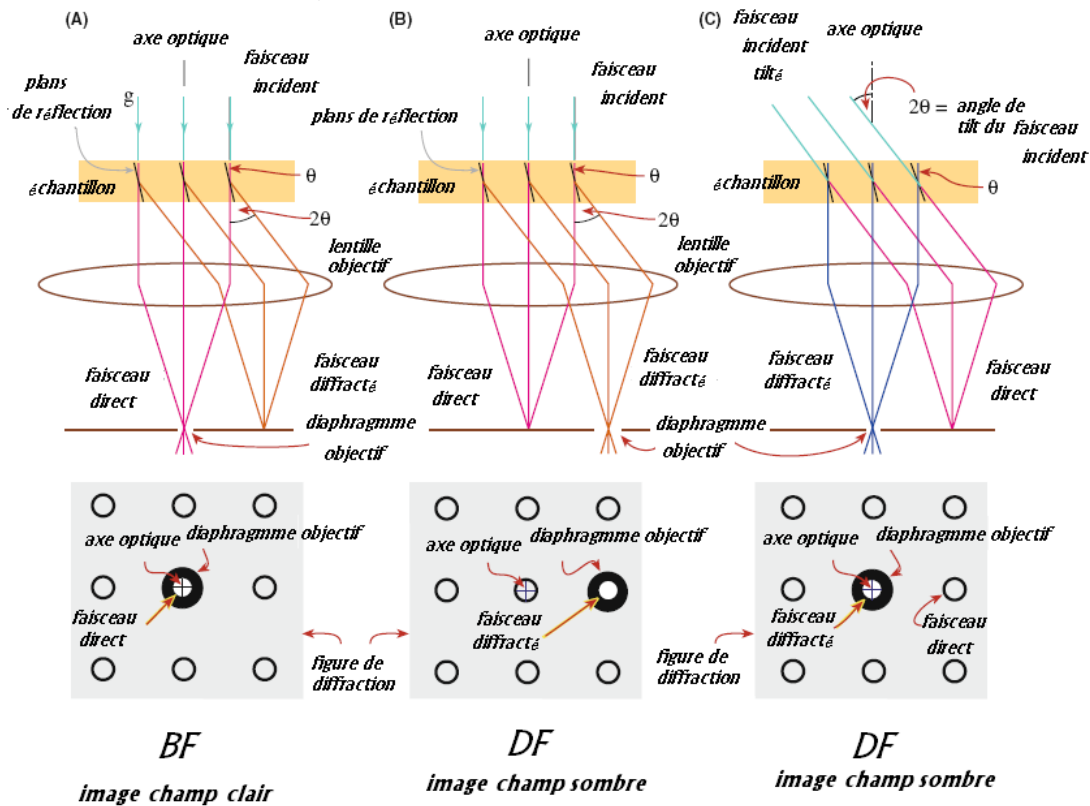


FIGURE 2.2 – Principes de formation des images BF et DF

centré sur un faisceau diffracté par l'échantillon¹. On obtient alors une image en champ sombre : le cristal diffractant apparaît clair sur l'image. Si l'échantillon est polycristallin, seules les cristallites dont un faisceau diffracté est sélectionné apparaîtront en clair. Le contraste des images en champ clair (ou en champ sombre) est donc issu de la variation de l'amplitude du faisceau direct (ou diffracté) dues au fait que des régions de la zone examinée diffractent différemment. C'est pourquoi ce contraste est appelé contraste de diffraction (diffraction-absorption si l'absorption est significative) ou contraste d'amplitude.

2.2.3 La Microscopie Électronique en Transmission et à Balayage (Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM)

2.2.3.1 Particularité du mode STEM

La microscopie électronique en transmission et à balayage (Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM) a été développée au début des années 70 [11]. Son

1. En fait on incline le faisceau incident de façon que le faisceau diffracté choisi se trouve aligné avec l'axe optique de l'instrument afin d'optimiser la qualité de l'image.

succès grandissant vient du fait qu'elle présente certains avantages par rapport au SEM et au CTEM. En STEM, en plus des modes d'imagerie BF et DF, on dispose d'un troisième mode, le champ sombre annulaire à grand angle (High Angle Annular Dark Field, HAADF). L'HAADF est un mode d'imagerie incohérente disponible seulement en STEM. Le nombre d'électrons diffusés à grands angles dépendant fortement du numéro atomique Z [1, 2], l'analyse du contraste HAADF permet d'obtenir des informations qualitatives sur la composition chimique de l'échantillon.

A la différence du CTEM, basé sur l'utilisation d'un large faisceau fixe, en STEM, on utilise un faisceau convergent (la sonde) qu'on fait balayer sur l'échantillon. En effet, avec un STEM dédié, on génère une sonde électronique de très petite taille (généralement inférieure au nm) transportant un courant primaire intense (de l'ordre de 10^{-11} à 10^{-9} ampère) [2]. Des bobines défectrices permettent de balayer cette sonde sur l'échantillon. L'observation se fait par l'intermédiaire de détecteurs combinant un scintillateur et un photomultiplicateur. Le signal à chaque point de balayage (pixel) représentera l'intensité dans l'image correspondante.

La figure 2.3 montre un schéma simplifié d'un STEM. On peut y voir la disposition des détecteurs, notamment celui en champ clair (BF) escamotable, celui en champ sombre annulaire à petit ou moyen angle (ADF), celui en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF) et le spectromètre EELS. L'entrée du spectromètre est disposée après les détecteurs servant à l'imagerie, de sorte que le détecteur BF doit être retiré pour permettre de faire de la spectroscopie, mais on peut continuer à collecter les signaux en champ sombre simultanément.

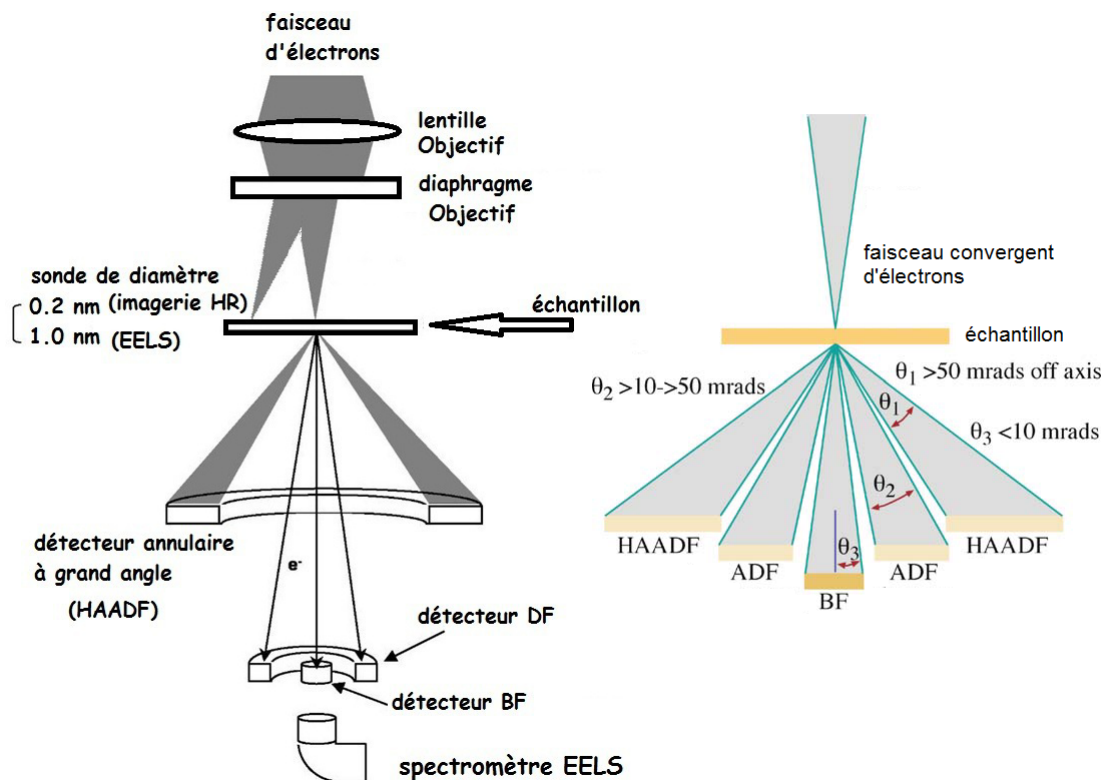


FIGURE 2.3 – (a) Schéma simplifié d'un STEM couplé à un spectromètre EELS. (b) Les différents détecteurs pour l'imagerie en STEM et les domaines angulaires de diffusions correspondants [1].

La figure 2.4 montre un exemple d'imagerie en champ clair et en champ sombre à grand angle de cavités et bulles d'hélium dans une matrice de fer. Les stries sur les images sont dues aux variations du courant sonde pendant le balayage.

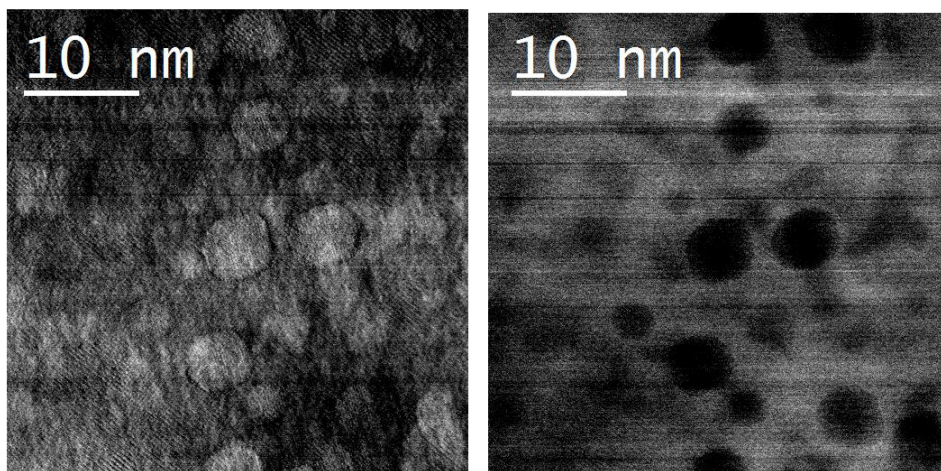


FIGURE 2.4 – Images acquises simultanément en champ clair (BF-gauche) et en champ sombre à grands angles (HAADF-droite).

Par le principe de réciprocité, les mécanismes de contraste dans les images BF en STEM et TEM sont identiques. Le demi-angle d'ouverture de la sonde STEM joue le même rôle que le demi-angle du diaphragme objectif en MET (le diaphragme limitant la sonde est ainsi appelé aussi le diaphragme objectif en STEM). Aussi, le demi-angle (effectif) sous-tendu par le détecteur BF à l'échantillon est équivalent au demi-angle de convergence de l'illumination en MET (Figure 2.5). Les images BF acquises dans les deux modes sont donc sensiblement identiques si les angles sont choisis de façon à correspondre. Le mode ADF est de la même façon équivalent à l'imagerie en illumination dite "hollow cone" en MET ; les angles intérieurs et extérieurs du détecteur correspondant aux angles du cône d'illumination [3]. Enfin, le mode HAADF correspond aux diffusions à grands angles, au-delà de la diffraction cohérente. Cette diffusion est qualitativement similaire à la diffusion de Rutherford, d'où sa sensibilité aux numéros atomiques des éléments sondés.

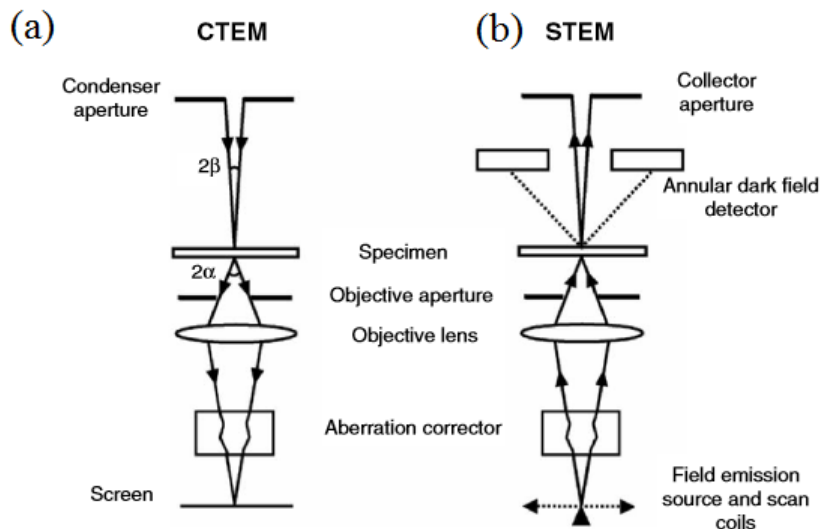


FIGURE 2.5 – Principe de réciprocité TEM/STEM [3].

2.2.3.2 Imagerie HAADF et Z-contraste

Ce mode correspond à une illumination par un cône à très grands angles en TEM, ce qui est difficile à réaliser dans le pratique. A ces grands angles le signal est dominé par la "diffusion diffuse thermique" qui ne dépend pratiquement pas des conditions de diffraction. On peut, dans une première approximation, considérer que le signal total est la somme simple (sans facteur de phase) de la diffusion par chaque atome dans le chemin du faisceau. Pour un matériau homogène le signal est donc proportionnel à l'épaisseur. Par contre, à épaisseur constante, la diffusion par un atome étant une fonction de Z , les matériaux à Z élevé donnent plus de signal et paraissent plus claires. La diffusion à grand angles est proportionnel à Z^p où la valeur exacte de p dépend des angles de collection mais est typiquement de l'ordre $p = 1,5$). On parle donc de l'imagerie en "Z-contrast" [11]. Ces images sont plus facilement interprétables que les images en MET à haute résolution (pas d'inversion

de contraste etc). Leur analyse quantitative nécessite néanmoins une approche plus détaillée que le modèle simple donné ici.

2.2.3.3 Description d'un STEM dédié : Le VG HB 501

Une partie de nos expériences a été effectuée dans un STEM VG HB 501 (UK, Vacuum Generators), installé au LPS.

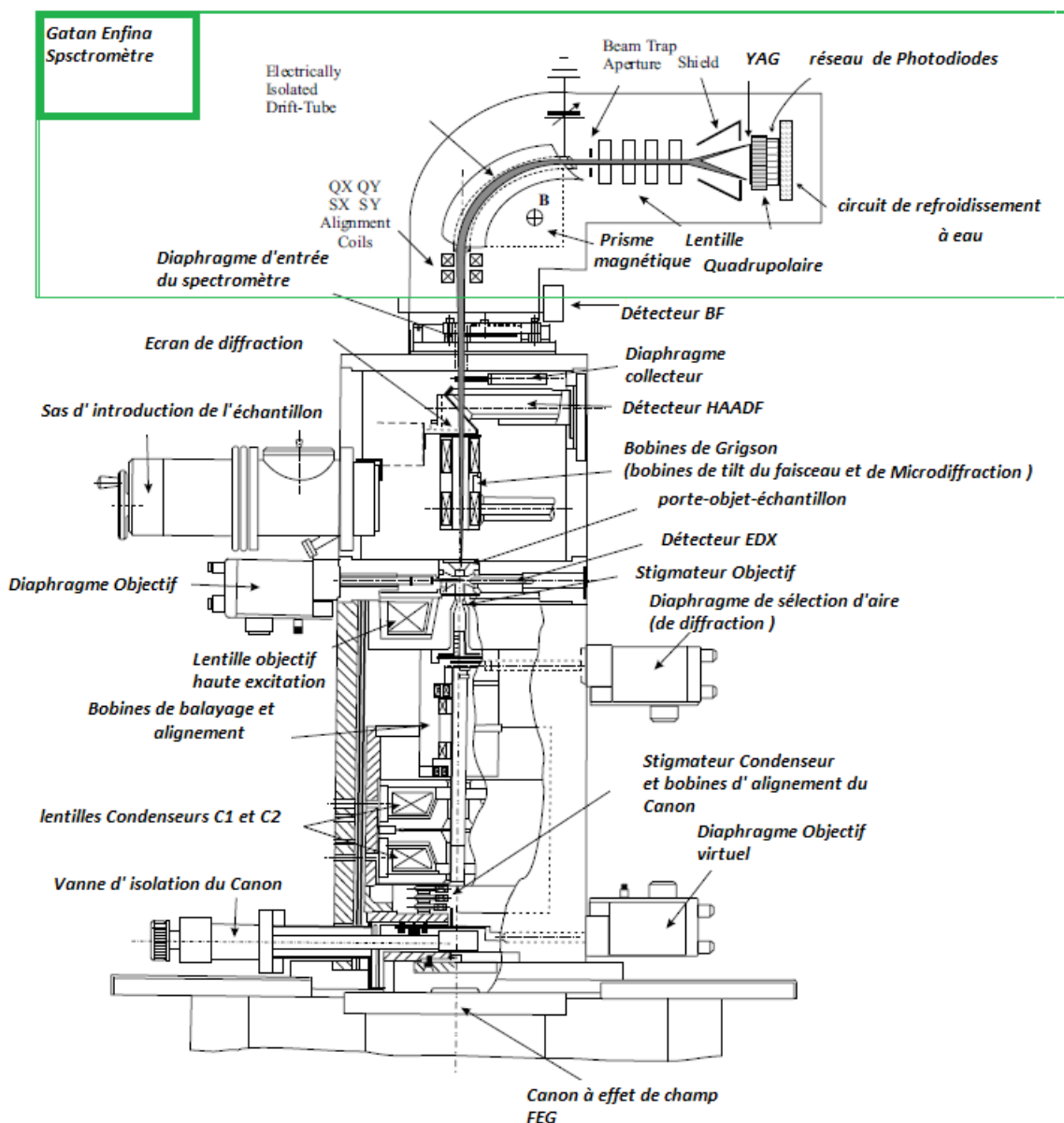


FIGURE 2.6 – Schéma du STEM VG HB 50.

La figure 2.6² montre un schéma du STEM VG. On décrit brièvement ses trois constituants principaux :

- Le canon : Il s'agit d'un canon à émission de champ froid (CFEG) pour lequel la taille de la source est de l'ordre de 5 nm. Ce type de source permet de former une sonde sous-nanométrique avec des courants de l'ordre de 10^{-10} A. Un CFEG est constitué d'une cathode (une pointe en tungstène monocristallin) maintenue à un potentiel négatif de quelque kV par rapport à une anode extractrice. Au cours du temps, malgré les excellentes conditions de vide réalisées dans le canon (pression de l'ordre de 10^{-11} Torr) la surface de la pointe se contamine progressivement, ce qui se traduit par une décroissance régulière plus au moins rapide du courant total émis et de l'apparition de fluctuations d'intensité. Pour remédier à cette chute de courant, il faut nettoyer la pointe en appliquant un courant de chauffage. Généralement cette procédure est à réaliser sans l'application de la tension d'extraction. Avec la répétition de ce procédé, la pointe s'émousse progressivement jusqu'à ce qu'il n'est plus possible d'extraire un courant suffisant avec la gamme des tensions extractrices utilisées et il faut la remplacer. (Dans certains cas, quand la pointe est en fin de vie, il peut s'avérer utile de procéder à ce qu'on appelle le "build-up" de la pointe ; un courant de chauffage est appliqué à la pointe sous tension, afin de la régénérer et d'améliorer son émission).

- Un système de lentilles électromagnétiques : Le microscope est doté de trois lentilles que l'on combine pour former la sonde (il n'y a pas de lentille après l'échantillon dans cet instrument). Il y a d'abord deux lentilles condenseurs, destinées à dégrossir une première fois l'image de la source. Ces lentilles contrôlent le mode d'éclairage (compromis courant/taille de sonde). Une lentille "objectif" (lentille ayant une courte distance focale) sert à former une image encore dégrossie de la source à la surface de l'échantillon. Cette image constitue la sonde, qui va ensuite balayer l'échantillon. Chacune de ces lentilles souffre d'aberrations. En particulier, l'aberration sphérique, qui dépend de l'angle d'ouverture du faisceau et l'aberration chromatique, qui dépend de sa dispersion en énergie (longueur d'onde). Dans ce microscope, les aberrations ne sont pas corrigées et par conséquent la résolution spatiale optimale est limitée à environ 0,5 nm.

- Les détecteurs servant à sélectionner le mode d'imagerie : Les détecteurs BF et HAADF sont composés de scintillateurs placés pour occuper un angle solide approprié par rapport à l'échantillon et couplés à des photomultiplicateurs qui fournissent donc un signal proportionnel au nombre d'électrons absorbés par le scintillateur. L'autre détecteur qui nous intéresse est le spectromètre d'électrons (modèle Gatan 666) [5]. L'élément principal du spectromètre est un prisme magnétique qui disperse les électrons en fonction de leur énergie, formant ainsi un spectre qui est ensuite grossi par des éléments optiques électroniques (quadrupôles). Ce spectre forme une image en lumière visible sur un scintillateur YAG (Yttrium Aluminium Garnet) qui est couplé optiquement (par un système de len-

2. Le réseau de photodiodes est désormais remplacé par un ccd couplé au scintillateur par des lentilles optiques

tilles plutôt que par les fibres optiques souvent rencontrés) à un CCD sur lequel le spectre final est enregistré. Le spectromètre est précédé par un diaphragme de collection qui sert à sélectionner l'angle d'entrée. Nous reviendrons plus en détails sur le fonctionnement et les réglages du spectromètre à la section 2.5.

2.2.3.4 L'UltraSTEM 200

Le Nion UltraSTEM est un STEM dédié avec un correcteur d'aberration de sphéricité de troisième génération, permettant d'atteindre des performances en résolution spatiale bien supérieures à celles obtenues par un STEM classique.

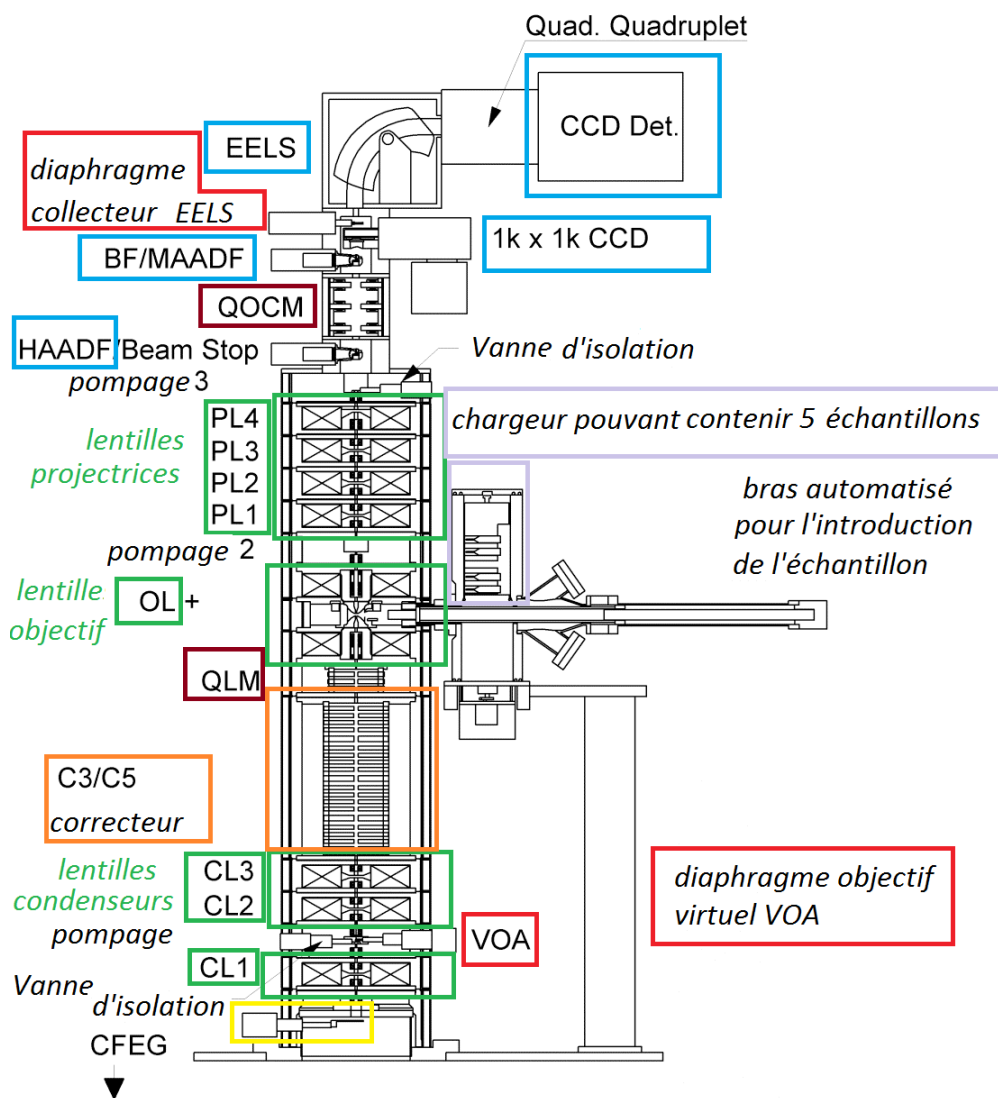


FIGURE 2.7 – Schéma de la colonne de l'UltraSTEM Nion [6]

La figure 2.7 donne un schéma de la colonne du microscope. Elle se compose de plusieurs étages intégrant de manière modulaire les différentes composantes qu'on peut regrouper selon leurs fonctionnalités. Du bas vers le haut :

- La première partie contenant le canon et le système d'illumination (les lentilles condenseurs) : L'UltraSTEM Nion emploie un CFEG et opère avec une tension allant de 60 à 200 kV. Le faisceau est tout d'abord focalisé par la lentille condenseur propre au canon (C0) formant un "cross-over". Il traverse ensuite une série de trois lentilles condenseurs C1 C2 C3. Ces lentilles servent à fixer le courant et la taille angulaire de la sonde avec lesquels on veut travailler ; elles permettent de faire varier l'angle d'illumination.
- Le correcteur : La série des lentilles condenseurs est suivie du correcteur d'aberration (correcteur C3/C5). Un module de lentilles quadrupôles (QLM), placé juste après, sert à coupler le correcteur à la lentille objectif (OL) qui suit.
- La lentille objectif et la chambre d'introduction des échantillons : L'emplacement du porte échantillon est situé entre les deux parties de la pièce polaire de l'OL. L'introduction de l'échantillon se fait en latéral (side-entry) mais avec un bras qui se détache ensuite du porte objet, qui devient solidaire avec la platine, améliorant la stabilité. Un système de "chargeur" pouvant contenir 5 porte-échantillons à la fois, dans un sas d'entrée, facilite l'échange d'échantillons.
- Les lentilles projectrices : Contrairement au cas de notre microscope STEM VG, il y a ici quatre lentilles après l'échantillon, permettent de faire varier la longueur de caméra.
- Les détecteurs : Plusieurs détecteurs permettent une détection simultanée de différents types de signaux. Dans l'ordre de bas vers le haut :
 - un détecteur champ sombre annulaire à grand angle HAADF qui peut être remplacé par un "beam stop" lors de l'acquisition de diagrammes de diffraction. Au dessus de ce détecteur il y a un module de lentilles octupôle-quadropôle QOCM qui sert à optimiser le couplage optique entre le microscope et le spectromètre.
 - un détecteur BF/MAADF
 - une caméra CCD 1K × 1K
 - un spectromètre Gatan Enfina standard couplé par des lentilles optiques et un scintillateur à un détecteur CCD. Le spectromètre est précédé par un diaphragme de collection qui sert à sélectionner l'angle d'entrée.

2.2.3.5 La correction d'aberration de sphéricité

L'aberration de sphéricité des lentilles magnétiques était, pendant des décennies, le principal facteur limitant le pouvoir de résolution des microscopes. En effet, une

lentille, qu'elle soit magnétique ou électrostatique, est toujours plus convergente pour les trajectoires périphériques que pour les trajectoires centrales. Le faisceau ne focalise donc pas en un point mais en un disque dans le plan image, appelé disque de moindre confusion. Le diamètre minimal de ce disque, proportionnel au coefficient d'aberration de sphéricité C_S , s'accroît en puissance impair (en commençant à l'ordre 3) de l'angle d'inclinaison des rayons sur l'axe optique [14, 16]. Une première solution permettant de réduire les effets de l'aberration de sphéricité consiste alors à diminuer l'angle d'ouverture de la lentille objectif avec un diaphragme. Or, les phénomènes de diffraction des électrons par ce diaphragme sont aussi un élément limitant la résolution spatiale, qui agissent en sens opposé à celui de l'aberration de sphéricité. On détermine donc un angle d'ouverture optimum, compromis entre les lois de variation de la diffraction, réclamant un grand angle et de l'aberration sphérique réclamant une faible ouverture.

Scherzer a démontré par un théorème qui porte son nom que l'aberration sphérique d'une lentille magnétostatique était toujours positive dans un système à symétrie de révolution sans charges sur l'axe optique [15]. On a cependant imaginé à la fin des années soixante-dix de contourner le problème en employant des systèmes qui ne sont pas à symétrie de révolution. Ces systèmes consistent en un certain nombre d'étages de multipôles et plus particulièrement dans le cas de l'UltraSTEM, une combinaison d'octopôles et de quadropôles. Leur réglage nécessite parmi autres choses une stabilité électronique exceptionnelle et ce n'est que depuis le début des années 2000 qu'ils ont pu être intégrés dans des microscopes électroniques commercialisés. La solution exploitée dans l'UltraSTEM a été mise au point par Krivanek [4]. Le correcteur est composé de 12 quadropôles rotatifs et de trois combinaisons quadropôle-octopôle permettant de corriger les aberrations axiales jusqu'au 3ème ordre.

2.2.4 La spectroscopie de perte d'énergie des électrons : EELS

Comme nous l'avons déjà évoqué, lors des diffusions inélastiques, les électrons rapides du faisceau incident transfèrent une partie de leurs énergies cinétiques aux électrons du solide. Ce transfert d'énergie est à l'origine des excitations individuelles et collectives des électrons de valence et de coeur des atomes composant l'échantillon. Les pertes d'énergie des électrons peuvent donc servir d'outil d'analyse. En effet, lors d'une expérience EELS, une large partie des électrons transmis est collectée par un spectromètre (l'angle de collection est déterminé par le diaphragme d'ouverture de ce dernier). Ces électrons sont ensuite focalisés par les lentilles magnétiques quadropolaires Q_x et Q_y et sextupolaires S_x et S_y dans le prisme magnétique où ils subissent une première dispersion en énergie : en traversant le prisme, les électrons sont soumis à un champ magnétique perpendiculaire à leur trajectoire. Celle-ci est alors défléchie en fonction de leur vitesse v (c'est-à-dire de leur énergie) suivant un rayon R tel que :

$$R = \frac{\gamma m_e v_e}{eB} \quad (2.2)$$

avec m_e , v_e et e , la masse au repos, la vitesse et la charge de l'électron, γ le facteur de correction relativiste et B , l'intensité du le champ magnétique.

La dispersion de ces électrons est ensuite augmentée par les quatre lentilles quadripolaires Q1 à Q4 (Figure 2.) : le courant dans ces lentilles fixe la dispersion effective du spectromètre. Les électrons sont alors projetés sur le scintillateur : un cristal de YAG. Ce matériau permet la conversion des électrons en photons (par excitation puis désexcitation radiative) sont ensuite guidés via des lentilles optiques vers le détecteur CCD, qui est refroidi par effet Peltier pour minimiser le comptage de coups sans illumination. On récupère ainsi un spectre donnant le nombre de coups enregistrés par canal d'énergie. Un spectre EELS standard couvre généralement une large étendue spectrale qui se décompose en trois régions (Figure 2.8)

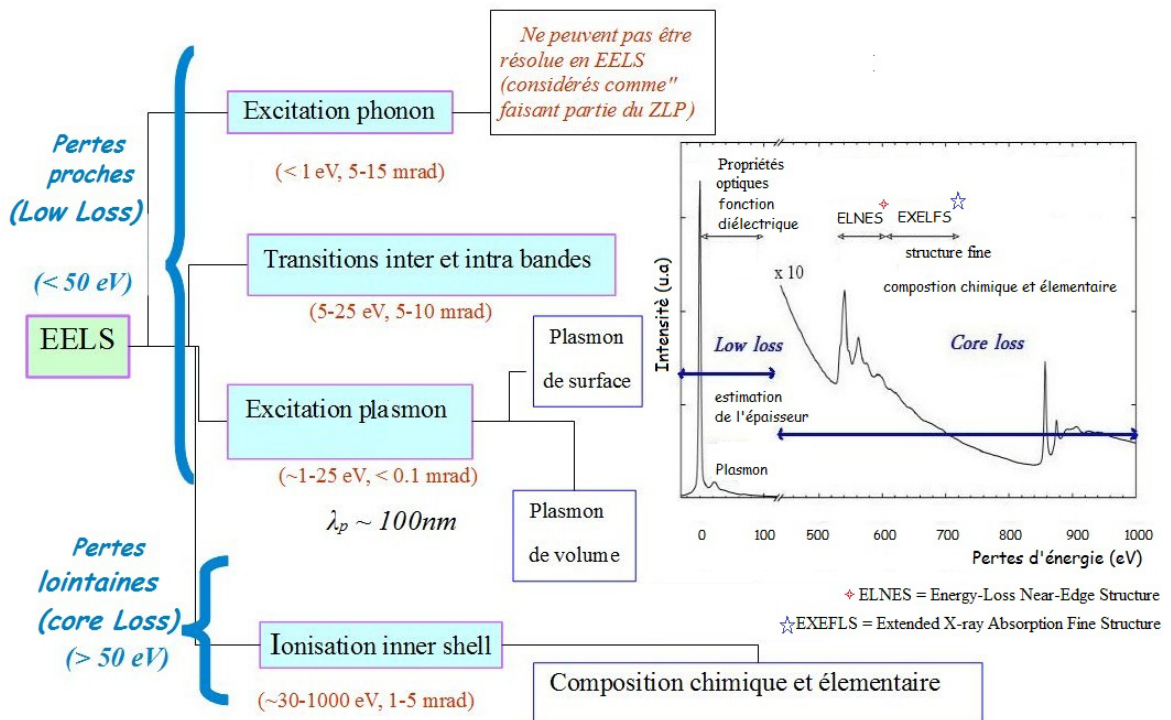


FIGURE 2.8 – Exemple d'un spectre EELS : distinction entre région de pertes nulles (ZLP), de pertes proches (low-loss) et de pertes lointaines (core-loss) et origines physiques de ces pertes d'énergie.

- Le pic le plus intense du spectre correspond aux électrons n'ayant pas perdu de l'énergie (ou ayant perdu une quantité trop petite pour être mesurée ; <1 eV pour notre système). On parle alors du pic élastique ou de pic "de pertes nulles", désigné généralement par son acronyme anglais ZLP (Zero Loss Peak). La largeur à mi-hauteur du ZLP permet d'évaluer la résolution en énergie de l'ensemble microscope-spectromètre. Un des problèmes qui peuvent se poser lors de l'acquisition de données EELS comprenant un ZLP est la saturation de la

caméra par un signal très intense. Dans le cas d'un échantillon mince, ce pic contient plus de la moitié de l'intensité totale du spectre. Il peut s'avérer parfois utile d'acquérir des spectres excluant le ZLP afin de pouvoir exposer plus longtemps le détecteur CCD, ce qui permettra d'améliorer le rapport signal sur bruit des données (généralement, pour éviter de saturer le CDD, on "blanche" le faisceau en appliquant une déviation électrostatique périodique qui envoie la majorité du signal hors du détecteur). Cependant, l'acquisition du ZLP reste souvent très utile car les caractéristiques du ZLP sont utilisés pour effectuer les réglages du spectromètre, la calibration absolue du spectre, l'estimation de l'épaisseur de l'échantillon, une évaluation de l'importance de la diffusion multiple et des quantifications absolues d'éléments chimiques présents.

- La deuxième région (1 à 50 eV environ) correspond aux pertes faibles, dites aussi pertes proches ou low-loss. Il s'agit de pertes d'énergie dues aux interactions inélastiques des électrons incidents avec les électrons des couches externes (outer shell) et correspondant soit à des excitations collectives (les plasmons) soit à des excitations individuelles (transitions intra-/inter- bandes).

L'EELS en pertes proches (low-loss EELS) permet essentiellement l'estimation de l'épaisseur locale de l'échantillon (en comparant l'intensité globale avec celle du pic élastique, la détection d'éléments très légers tels que l'hélium et le sondage des propriétés optiques, plasmoniques et diélectriques du matériau.

- La troisième, au delà de 50 eV, correspond aux pertes lointaines et exhibe des excitations de couches internes des atomes (inner shell) superposées sur un fond décroissant en fonction des pertes d'énergie (voir figure 2.9).

L'EELS en pertes lointaines "core-loss" permet de procéder à des quantifications relatives ou absolues des éléments présents dans l'échantillon (basées sur les mesures des intensités sous les seuils et la connaissance des sections efficaces correspondant aux excitations concernées) mais aussi de récupérer des informations concernant l'état d'oxydation et la nature des liaisons des atomes à partir de la structure fine spectrale.

Signalons que pour les pertes proches, il existe moins de méthodes standards de traitements que pour les pertes lointaines.

2.2.4.1 Initiation aux fondements théoriques d'une expérience EELS

Dans la pratique, ce qu'on mesure au cours d'une expérience EELS est le nombre d'électrons diffusés inélastiquement dans un angle solide $d\Omega$. Ceci équivaut à la mesure d'une section efficace de diffusion inélastique σ (ou une section efficace différentielle). Cette section efficace peut être calculée selon deux approches liées aux types d'excitations concernées. Dans la gamme d'énergie des pertes faibles (énergies inférieures à 50 eV), les excitations sont préférentiellement des phénomènes collectifs (plasmons) ou des excitations d'électrons de valence (très délocalisés donc fortement sensibles à leur environnement chimique). L'approche théorique rendant compte de cette région du spectre est basée sur le calcul de la fonction di-

électrique macroscopique. L'autre approche est basée sur une théorie de diffusion atomique : la théorie de Bethe [5, 17, 18].

Excitations collectives : plasmons et formalisme de la fonction diélectrique

Dans les métaux, les électrons de la bande de conduction ne sont pas liés aux atomes constituant le réseau cristallin. Ils peuvent être considérés comme un gaz d'électrons libres (ou plasma) répandu dans un milieu rendu électriquement neutre par la présence des ions positifs. À l'approche d'un électron extérieur, les électrons de conduction vont être repoussés localement et un déséquilibre des charges va être créé en un point du plasma. Les électrons vont se déplacer de manière à compenser ce déséquilibre et, lors de ce mouvement, ils vont acquérir de l'énergie cinétique, avant d'être repoussés en sens contraire par leurs voisins, créant ainsi d'oscillations collectives du gaz d'électrons. La densité électronique fluctue et l'énergie d'oscillation des électrons peut être quantifiée. En effet, les électrons incidents peuvent perdre leur énergie par multiples entiers de l'énergie caractéristique du plasma par collisions inélastiques successives provoquant des oscillations collectives appelées plasmons de volume, dont le quantum d'énergie $\hbar\omega_p$ est donné (dans le modèle d'un métal simple) par :

$$\hbar\omega_p = \hbar\sqrt{\frac{4\pi ne^2}{m_e}} \quad (2.3)$$

où n est la densité électronique, m_e la masse de l'électron, e la charge de l'électron et $\hbar = h/2\pi$, h étant la constante de Planck. les pertes d'énergie dans cette gamme peuvent être décrites par la partie imaginaire de l'inverse de la fonction diélectrique du matériau (Eq. 2.2). En se servant des relations Kramers-Kronig on peut accéder également à la partie réelle de cette fonction. L'analyse de spectres EEL dans la gamme allant de 1 eV à 50 eV est ainsi équivalente à une étude des propriétés optiques du matériau sondé à l'aide de photons dont la longueur d'onde s'étendrait dans une gamme du visible à l'ultraviolet, ce qui présente un avantage par rapport à la capacité des spectromètres optiques. On reviendra plus en détails sur l'excitation de plasmons, de volume ou de surface, dans le chapitre 5.

Excitations individuelles : transitions intra-/inter-bandes

Dans la région des faibles pertes, on trouve également des signatures qui correspondent à des transitions interbandes de part et d'autre du niveau de Fermi. Lors du passage de l'électron incident près des électrons en orbite autour des noyaux constituant la cible, des transitions d'état électronique peuvent s'opérer soit par ionisation des couches électroniques soit par des transitions inter et intra bandes (Fig 2.9). Ces dernières s'opèrent via un changement de nombre quantique (ou d'orbitale moléculaire) et peuvent conduire à l'émission d'électrons secondaires dans le cas des électrons peu liés (bande de valence ou de conduction).

Excitation d'un niveau de coeur et théorie de Bethe

Les pertes dues aux excitations individuelles des électrons de coeur vers un état inoccupé se traduisent dans le spectre EEL par l'apparition d'un seuil (un pic asymétrique avec une large étendue et une structure) qui se superpose au fond continu. Les pertes d'énergie correspondant à ce seuil varient, suivant la couche atomique et le numéro atomique de l'élément, de quelques eV à plusieurs keV. Sa position en énergie et son allure générale permettent une identification de l'élément associé. Les structures fines renseignent sur la densité d'états électroniques inoccupés et donc la structure électronique locale (nature des liaisons chimiques, coordination, états de valence) des éléments détectés. Les probabilités d'excitations des niveaux atomiques et les libres parcours moyens correspondants, λ , ont été calculées en utilisant les résultats du traitement de Bethe et par des traitements de Fano pour des tensions au-delà de 300 kV pour tenir compte des effets relativistes [5, 17–19].

En théorie, si le spectromètre acquerrait le spectre d'un seuil d'ionisation avec un angle solide suffisamment grand pour détecter tous les électrons issus de la diffusion inélastique correspondant au seuil, et sur une fenêtre en énergie suffisamment large pour mesurer la totalité de l'intensité I_{seuil} du seuil de perte d'énergie, l'intensité mesurée dépendrait seulement de la probabilité P_{seuil} qu'un électron incident excite une couche interne de l'élément correspondant au pic considéré et donc de la quantité N d'atomes par unité d'aire.

L'approche selon la théorie de Bethe est celle adoptée pour le cas de la quantification de l'hélium. Le lecteur pourra se référer à l'article de Walsh [7] pour plus de détails concernant le calcul de la section efficace de transition de l'hélium.

La figure 2.9 montre un schéma résumant les différentes interactions entre les électrons sonde et les éléments constituant le matériau cible.

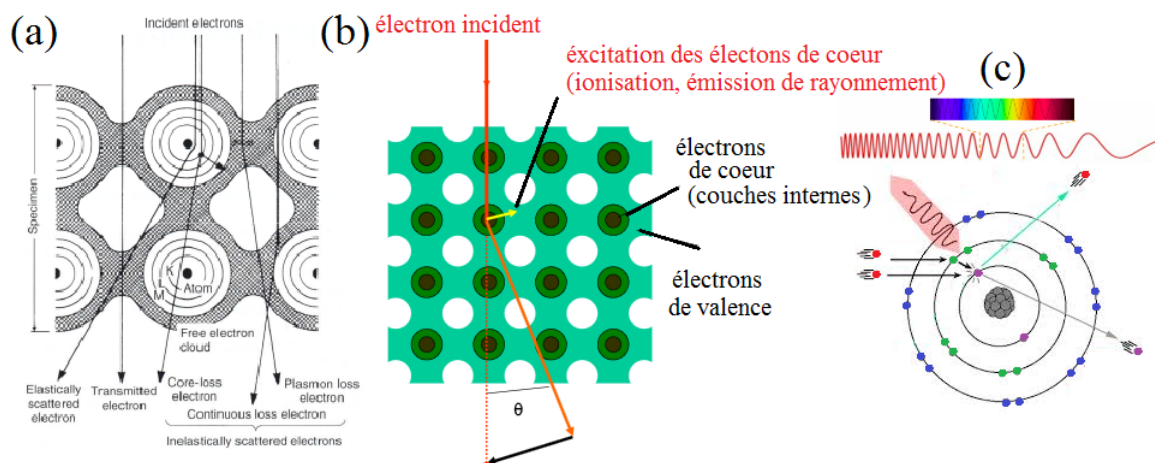


FIGURE 2.9 – Illustrations des différentes interactions à l'origine des signaux observés sur un spectre EELS

2.2.4.2 Géométrie d'une expérience EELS

On considère ici le cas d'un électron rapide transférant une partie de son énergie cinétique E et un moment \vec{q} aux électrons du solide via l'interaction électromagnétique de Coulomb. Pour simplifier, nous adoptons la description par des ondes planes. Soient E_i et E_f l'énergie cinétique de l'électron rapide avant et après la diffusion respectivement et soient \vec{k}_i et \vec{k}_f les vecteurs d'onde correspondants (voir figure 2.10.c).

a) schéma simplifié d'un STEM-EELS b) les angles caractéristiques c) géométrie d'une expérience EELS

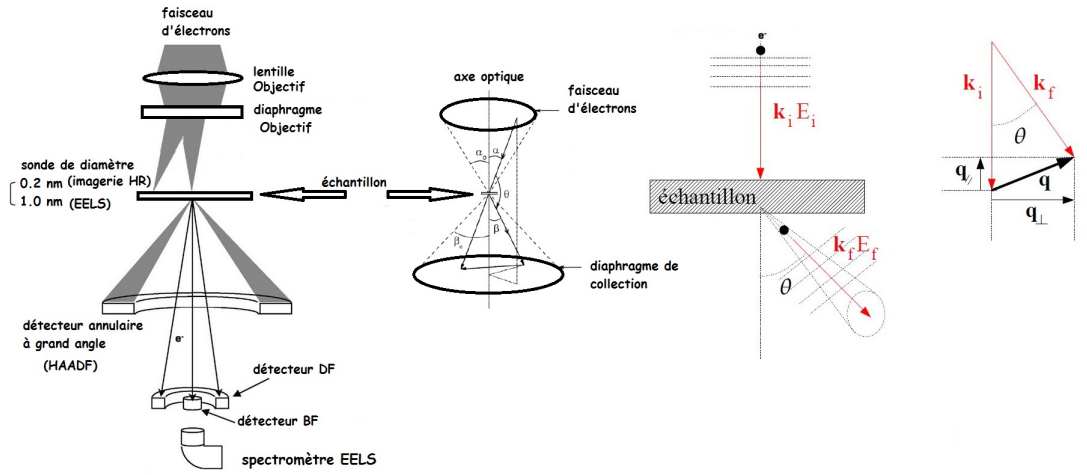


FIGURE 2.10 – La géométrie et les caractéristiques d'une expérience STEM-EELS.

On part de l'expression de la section efficace différentielle [5] :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E \partial \Omega} \approx \frac{16\pi^2 \gamma^2}{a_0^2 q^2} \sum_f \left| \langle \Psi_f | \vec{u}_q \cdot \vec{r} | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \Delta E) = \frac{16\pi^2 \gamma^2}{a_0^2 q^2} |\varepsilon_{if}|^2 \delta(E_f - E_i - \Delta E) \quad (2.4)$$

avec $\vec{u}_q = \frac{\vec{q}}{|\vec{q}|}$ et \vec{q} définies comme sur la figure 2.10.

En ce qui concerne les plasmons, de façon équivalente, pour des électrons de vitesse v_e et de masse m_e dans un milieu infini isotrope, la section différentielle peut s'exprimer en fonction de la fonction diélectrique $\epsilon(q, E)$ (appelée aussi permittivité diélectrique) du milieu comme suit :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E \partial \Omega} \approx \frac{\Im[-1/\epsilon(q, E)]}{\pi^2 a_0 m_e v_e^2 n_a} \frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \quad (2.5)$$

où θ est le demi-angle d'ouverture correspondant à l'angle solide $d\Omega = 2\pi(\theta)d\theta$, n_a est le nombre d'atomes par unité de volume, a_0 le rayon de Bohr et θ_E l'angle caractéristique de diffusion définie comme étant l'angle de diffusion le plus probable pour une perte d'énergie donnée E . Il correspond au maximum de la section efficace angulaire $d\sigma/d\theta$. Les angles de diffusion inélastique sont le plus souvent

faibles. Dans le cas des interactions entre électrons du faisceau incident et électrons de la cible (ionisations, excitations plasmons), θ_E peut être approximé à :

$$\theta_E \approx \frac{E}{2\gamma E_0} \quad (2.6)$$

où E_0 est l'énergie primaire de l'électron, γ , le facteur de contraction de Lorentz relativiste définie par :

$$\gamma = (1 - v_e^2/c^2)^{-1/2} \quad (2.7)$$

(c et v_e sont les vitesses de l'électron et de la lumière respectivement). γ vaut environ 1.15 pour des électrons de 100 keV).

La fonction diélectrique va dépendre essentiellement du moment transféré et de l'énergie. Elle contient toute l'information sur les propriétés optiques et électromagnétiques du milieu. La partie imaginaire de $-1/\epsilon(q, E)$ est appelée la fonction de perte d'énergie. C'est la quantité centrale mesurée lors d'une expérience de spectroscopie de pertes d'énergie. On définit le moment transféré :

$$q^2 = k_i^2(\theta^2 + \theta_E^2) \quad (2.8)$$

Pour des électrons de quelques dizaines ou centaines de kV utilisés en STEM, le moment transféré est petit comparé au moment incident. Dans l'approximation des petits angles qui en résulte, θ_E est relié au moment transféré dans la direction d'incidence k_{il} : $k_{il} = k_i \theta_E$. Dans un microscope électronique en transmission, le signal détecté est obtenu en intégrant sur l'angle θ . L'angle solide d'acceptance est défini par la longueur de caméra et la taille du diaphragme de collection placé avant l'entrée du spectromètre.

2.3 EELS et bulles d'hélium

2.3.1 Principes de l'expérience

Nous avons déjà parlé au chapitre précédent (voir section 1.5.C) de l'utilisation de la spectroscopie de pertes d'énergie pour la mesure de la densité atomique des bulles d'hélium. En effet, l'interaction électron-hélium donne lieu à une transition $1S \rightarrow 2P$. Un spectre EELS acquis sur une bulle contenant de l'hélium devra donc présenter un pic correspondant à cette transition. La position spectrale et l'intensité de ce pic rapportée à l'intensité du pic élastique permettent d'avoir des informations qui peuvent être exploitées pour obtenir une estimation de la densité atomique en hélium de la bulle. La transition $1S \rightarrow 2P$ d'un atome d'hélium isolé se produit à une énergie de 21,218 eV. L'augmentation de la densité atomique va induire un décalage de la position du pic vers des pertes d'énergies plus élevées. On dispose donc de deux méthodes permettant une estimation de la densité de l'hélium :

- la mesure du déplacement en énergie de la transition $1S \rightarrow 2P$ par référence à l'hélium atomique,

– la mesure du rapport d'intensité entre le pic élastique et le pic de l'hélium.

Ces deux approches expérimentales peuvent être appliquées en parallèle pour juger de la fiabilité des résultats.

Une procédure de mesure de densité par EELS a déjà été mise au point par Walsh [7]. Nous avons optimisé cette procédure en incluant des moyens techniques et des traitements de données plus élaborés que ceux utilisés auparavant, afin d'améliorer la précision des mesures obtenues et d'élargir le champ d'application de la caractérisation EELS, en particulier en ce qui concerne la taille de bulles sondable mais aussi la limite de détection de signal et la précision dans l'extraction du signal.

2.3.2 Méthode utilisant le décalage en énergie de la position du pic

Une première estimation de la densité d'hélium peut être faite en se servant d'une correspondance (Eq 2.17) entre la densité atomique n_{He} et le décalage ΔE de la position spectrale du pic d'hélium par rapport à la position correspondant à la transition $1S \rightarrow 2P$ pour un atome d'hélium isolé. Ce décalage est du à la répulsion de Pauli entre électrons des atomes d'hélium qui se retrouvent confinés dans la bulle [7]. La transition $1S \rightarrow 2P$ pour un atome d'hélium isolée correspond à une énergie de 21,21eV. On parlera désormais de la position (spectrale) de référence servant à mesurer de la densité de l'hélium.

$$\Delta E = C_n n_{He} + \delta \quad (2.9)$$

où C_n et δ sont deux constantes établies expérimentalement. La méthode du décalage spectral est utilisée de préférence directement sur des données sans traitements autre que les corrections d'artéfacts. Nous verrons dans la suite (chapitres 3 et 4) que lorsqu'ils sont effectués sur des zones spatiales contenant plusieurs bulles (avec différentes densités), les traitements MVA donnent parfois une estimation d'une position moyennée du signal. Rappelons aussi que, pour des grandes bulles (diamètre supérieur à 10 nm), le pic de l'hélium peut se décaler en fonction de la position dans la bulle. Cette méthode reste donc très imprécise puisque d'une part les positions des pics ne correspondent pas forcément à la densité totale en hélium dans toute la bulle et les coefficients de décalage estimés empiriquement sont variables en fonction d'autres paramètres, en particulier la nature de la matrice.

2.3.3 Méthodes utilisant le rapport des intensités et la section efficace de la transition

2.3.3.1 Principes

Les pertes inélastiques sont gouvernées par une statistique de Poisson [5]. Soit I_0 l'intensité d'entrée du faisceau d'électrons. Soit une bulle de diamètre d (dans la direction du faisceau) englobée dans une matrice avec une couche d'épaisseur t_1 de la face d'entrée du faisceau et une deuxième couche d'épaisseur t_2 de la face

de sortie. Soit λ_m et λ_{He} les libres parcours moyens des électrons respectivement dans la matrice et dans l'hélium. En traversant la première couche t_1 , l'intensité du faisceau va diminuer d'un facteur $exp(-\frac{t_1}{\lambda_m})$. En arrivant à la bulle, le faisceau a donc une intensité de :

$$I_0 exp(-\frac{t_1}{\lambda_m}) \quad (2.10)$$

Et de même en traversant la bulle, l'intensité diminue encore d'un facteur : $exp(-\frac{d}{\lambda_{He}})$. On obtient donc une intensité à la sortie de la bulle de :

$$I_0 exp(-\frac{t_1}{\lambda_m}) exp(-\frac{d}{\lambda_{He}}) \quad (2.11)$$

Et donc en traversant la matrice et la bulle, le faisceau à la sortie possède une intensité I_{ZLP} :

$$I_{ZLP} = I_0 exp(-\frac{t_1 + t_2}{\lambda_m}) exp(-\frac{d}{\lambda_{He}}) \quad (2.12)$$

Cette intensité correspond à l'intensité du ZLP dans le spectre EEL acquis sur une région de la matrice contenant une bulle comme montrée à la figure 2.11. Le nombre d'électrons diffusés par les atomes d'hélium contenus dans la bulle est donné par la différence entre les intensités à l'entrée et à la sortie de la bulle.

$$I_0 exp(-\frac{t_1}{\lambda_m}) - I_0 exp(-\frac{t_1}{\lambda_m}) exp(-\frac{d}{\lambda_{He}}) \quad (2.13)$$

Mais en traversant ensuite une épaisseur t_2 avant d'être récupérée à la sortie de la lame, cette intensité est réduite d'un facteur $exp(-\frac{t_2}{\lambda_m})$

$$I_{He} = I_0 exp(-\frac{t_1 + t_2}{\lambda_m}) - I_0 exp(-\frac{t_1 + t_2}{\lambda_m}) exp(-\frac{d}{\lambda_{He}}) \quad (2.14)$$

Ce qui nous donne au final une relation entre les intensités des pics (le ZLP et le pic de l'hélium considéré) :

$$\frac{I_{He}}{I_{ZLP}} = exp(\frac{d}{\lambda_{He}}) - 1 \quad (2.15)$$

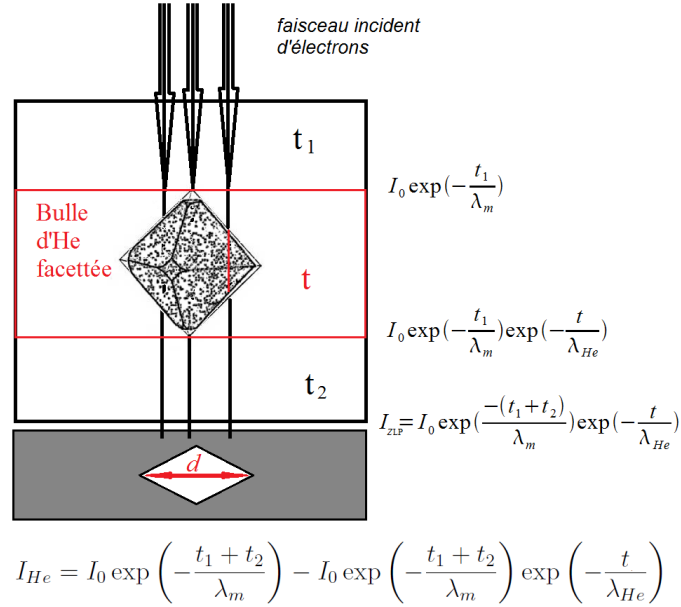


FIGURE 2.11 – Schéma illustrant la configuration d'une expérience EELS, avec un faisceau d'électrons qui traverse la matrice et la bulle et qui perd de l'énergie, ce qui se traduit par une perte d'intensité du faisceau à la sortie de la zone traversée. On donne sur le schéma les différentes équations reliant les intensités (I_0 , I_{ZLP} et I_{He} , les épaisseurs traversées (t_1 , t_2 et t qu'on approxime égale au diamètre d de la bulle) et les libres parcours moyens des électrons (λ_m , λ_{He}).

En passant par un développement en série de cette expression et sous condition le diamètre de la bulle soit bien inférieur à la valeur du libre parcours moyen des électrons dans l'hélium, on établit une l'équation utilisée pour la quantification de l'hélium dans une bulle reliant le rapport des intensités à la densité atomique en hélium et le diamètre de la bulle via la section efficace de la transition considérée : Pour $d \ll \lambda_{He}$, on peut écrire :

$$\frac{I_{He}}{I_{ZLP}} = \frac{d}{\lambda_{He}} = \sigma_{(He,1s-2p)} n_{He} d \quad (2.16)$$

avec I_{ZLP} et I_{He} respectivement l'intensité du ZLP et celle du pic de la raie K de l'hélium (transition $1S \rightarrow 2P$), d le diamètre de la bulle qui correspond aussi à une estimation de l'épaisseur traversée t , n_{He} la densité de la bulle d'hélium, $\sigma_{(He,1s-2p)}$ la section efficace de la transition $1S \rightarrow 2P$. On peut aussi écrire :

$$\sigma_{(He,1s-2p)} n_{He} = \frac{1}{\lambda_{He}} \quad (2.17)$$

On obtient donc une relation entre la densité atomique d'une bulle, n_{He} , son diamètre d et les intensités I_{ZLP} et I_{He} :

$$n_{He} = \frac{I_{He}}{I_{ZLP} \sigma_{(He,1s-2p)} d} \quad (2.18)$$

2.3.3.2 La section efficace de la transition 1S→2P

La section efficace de la transition 1S→2P est proportionnelle à la probabilité de transition d'un électron, d'un état de base 1S à un état excité 2P, exprimée en fonction de l'énergie et du moment transférés lors de cette transition (Bethe). Dans la littérature, on retrouve souvent un paramètre sans dimensions appelé force d'oscillateur généralisé (generalized oscillator strength (GOS)) qui permet de décrire la dépendance en énergie et en moment des probabilités de transition entre deux niveaux d'énergie. Les GOS et la section efficace pour l'excitation de l'hélium par impact électronique ont été estimées expérimentalement et calculées par de nombreuses équipes. Les calculs sont principalement basés sur l'approximation de Born où on considère des transitions de l'état fondamental vers les états n P (avec n = 2 et 3). Ces calculs utilisent des fonctions d'onde très précises du type Hartree-Fock pour décrire l'état fondamental et des fonctions d'onde approchées, dues à Messmer pour décrire les états finals [7].

Walsh [7] a proposé une expression analytique pour la section efficace de la transition 1S→ 2P de l'hélium en se servant des expressions des GOS jugées les plus appropriées parmi celles trouvées dans la littérature, aux paramètres expérimentaux de l'expérience. Le point de départ est l'équation proposée par Inokuti [5, 23] pour la section efficace de transition entre un état 1S à un état 2P :

$$\sigma = \frac{8\pi e^4}{\hbar^2 v_e^2} \int_{q_{min}}^{q_{max}} \frac{1}{q^3} \left\langle \Psi_f \left| \exp(i \vec{r} \cdot \vec{q}) \right| \Psi_i \right\rangle^2 dq \quad (2.19)$$

avec v_e la vitesse de l'électron sonde, e sa charge, r vecteur de position et q vecteur de diffusion.

En partant de cette expression, Walsh donne un développement des différentes étapes de calcul de la section efficace et discute de la prise en compte de certaines corrections [7]. Dans la pratique, cette section efficace peut être calculée par des programmes appropriés, en introduisant comme paramètres la tension et les angles avec lesquels les données EELS ont été acquises. Pour nos cas d'études cette section varie entre $9 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ (STEM VG) et $9,14 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ (UltraSTEM). Il existe deux programmes développés par Egerton [5] : "SIGMAK3" et "SIGPAR2" permettant de calculer la section efficace du seuil K en tenant compte de l'énergie du faisceau, des angles de collection et de convergence et de la fenêtre en énergie. Le premier programme, basé sur l'approximation du modèle hydrogénoïque, permet de calculer la section efficace différentielle ou intégrée et le second, basé sur le modèle de Hartree-Slater permet de calculer des sections efficaces partielles. Le deuxième programme ne peut être utilisé que pour des valeurs limitées de l'angle de collection et n'est pas utilisable pour le cas de l'hélium. Nous avons utilisé donc le premier qui fut d'ailleurs paramétré par Egerton pour s'approcher des valeurs qu'aurait fournit un calcul basé sur le modèle de Hartree-Slater avec une différence de l'ordre de 3 à 8 % (voir annexes B13 et B15 de [5]).

Pour exemple, lors des expériences effectuées avec l'Ultra-STEM200, nous avons travaillé avec une tension de 100 ou de 200 KV. L'angle de convergence : α_0 était de 32 mrad et l'angle de collection : β_0 était de 50 mrad. Dans ces conditions, la section efficace a été estimée à 9,14 barn :

$$\sigma_{He,1S-2P} = 9.14 * 10^{-24} cm^2 = 9.14 * 10^{-6} nm^2 \quad (2.20)$$

2.3.3.3 Extraction du signal d'hélium

Il existe trois procédures d'extraction du signal :

- Différence spatiale : on soustrait (après normalisation) un spectre de la matrice pure de celui correspondant à la bulle.
- Ajustements par des gaussiennes.
- Séparation aveugle des sources. Il s'agit d'une méthode d'analyse à variables multiples. Les détails sont donnés dans la section 2.7. (Cette troisième approche peut éventuellement être combinée avec l'une des deux premières.)

L'étape de l'estimation de l'aire sous la courbe nécessite le choix d'une fenêtre d'intégration et une délimitation du signal par rapport à l'éventuelle présence d'un fond résiduel³. Ces deux étapes seront détaillées au chapitre 3.

En conclusion à cette section, nous signalons que l'estimation de la densité en hélium des bulles par EELS présente deux limitations majeures : La première est liée à la différence de dynamique de signal entre le ZLP et le reste du spectre. La deuxième est liée aux recouvrements de signaux (cas étudié au cours de cette thèse avec la présence du signal du plasmon du fer spectralement localisé à la même position que le signal d'hélium). Nous verrons dans les chapitres suivantes quelles solutions peuvent être proposées pour contourner ces limitations.

2.3.4 Relation densité/pression

Une fois la densité atomique en hélium de la bulle déterminée, la pression interne peut être estimée en appliquant une équation d'état appropriée. Selon la valeur de la densité trouvée, l'hélium sera considéré être dans un état gazeux ou liquide. On trouve dans la littérature un bon nombre de suggestions d'équations d'état qui décrivent la relation entre la pression, la température et le volume (P,T,V) allant de la plus simple, la loi des gaz parfaits, aux plus compliquées, notamment des lois empiriques plus au moins applicables selon les situations. Pour des hautes densités, la loi des gaz parfaits n'est clairement pas applicable. Un fluide (gaz ou liquide) est assimilé à un ensemble d'atomes ou molécules en mouvement et qui interagissent. On leur associe une énergie interne qui correspond à la somme des contributions énergétiques de chaque entité. En ayant recours au théorème du viriel, on peut proposer une équation d'état qui tient compte des interactions entre molécules. On obtient ainsi une certaine correction à la loi des gaz parfaits, avec une relation exprimant la pression P en fonction de la température T et de la densité atomique n , sous forme d'un développement en série de puissance de la densité et avec un premier terme traduisant l'équation des gaz parfaits.

3. voir chapitre 3, figure 3.32

L'équation du viriel (Eq 2.21) est une équation d'état pour les gaz réels qui vise à rendre compte de l'écart à l'idéalité d'un gaz réel au gaz parfait.

$$P = nK_B T \left(1 + \frac{nB}{N_A} + \frac{n^2 C}{N_A^2} + \dots \right) \quad (2.21)$$

Les coefficients B , C , \dots (1^{er} , 2^{nd} , \dots coefficient du viriel) vont dépendre de la température et peuvent être calculés systématiquement.

2.3.5 L'équation d'état de Trinkaus

Pour nos travaux, nous avons utilisé une équation d'état basée sur ce développement du viriel, développée par Trinkaus et reprise pour de nombreuses études de détermination de la pression interne des bulles connaissant leur densité atomique [7, 24]. Il s'agit d'une équation semi-empirique qui permet d'exprimer le facteur de compressibilité z définie par :

$$z = \frac{P}{nK_B T} \quad (2.22)$$

avec T la température de formation des bulles en kelvin ; k_B constante de Boltzmann ; P , la pression interne de la bulle et n sa densité atomique en hélium. On utilise dans ce cas un développement du viriel avec des coefficients obtenus selon des ajustements sur des résultats expérimentaux. On obtient ainsi une expression reliant la pression P exprimée en GPa à la densité exprimée en \AA^{-3} .

$$z = (1 - \nu n)(1 + n\nu - 2\nu^2 n^2) + n \left(\frac{170}{T^{1/3}} + \frac{1750}{T} \right) (1 - \nu n)^2 + 0.1225(3 - 2n\nu)\nu^3 n^2 T^{0.555} - 50(1 - \nu n)\nu^2 n^2 \quad (2.23)$$

$$P = n_{He} K_B T \left[(1 - \nu n_{He})(1 + \nu n_{He} - 2n_{He}^2 \nu^2) + n_{He} \left(\frac{170}{T^{1/3}} + \frac{1750}{T} \right) (1 - \nu n_{He})^2 + 0.1225(3 - 2\nu n_{He})\nu^3 n_{He}^2 T^{0.555} - 50(1 - \nu n_{He})\nu^2 n_{He}^2 \right] \quad (2.24)$$

avec un facteur ν dépendant lui aussi de la température.

$$\nu = \frac{56}{T^{1/4}} \exp(-0,145T^{1/4}) = \frac{56}{822,15^{1/4}} \exp(-0,145 \times 822,15^{1/4}) \quad (2.25)$$

2.4 Coupler imagerie et analyse EELS : la technique du spectre-image

Il est possible de faire des études EELS en TEM et en STEM. Selon le mode d'acquisition choisi, on peut ainsi avoir accès :

- à des spectres individuels (sonde fixe).
- à des images filtrées en énergie (EFTEM pour energy-filtered TEM). On récupère en parallèle des images correspondant à une gamme de pertes d'énergie donnée.
- à un spectre-image (SI)⁴ : on acquiert un spectre par pixel (la taille du pixel étant fixée par le pas du balayage). L'ensemble des pixels (et donc des spectres) forme l'image de la zone balayée.

Les deux dernières techniques permettent donc d'obtenir un ensemble de données en trois dimensions (deux dimensions, x et y , définissant l'image et une troisième dimension correspondant à la perte d'énergie ΔE). L'avantage des expériences EELS en STEM réside en la possibilité de balayer la sonde et d'acquérir un spectre à chaque pas de balayage. L'acquisition se fait sous la forme d'une ligne (1D) ou une image (2D). La figure 2.12 présente le mode d'acquisition STEM-EELS des données couplant imagerie et spectroscopie.

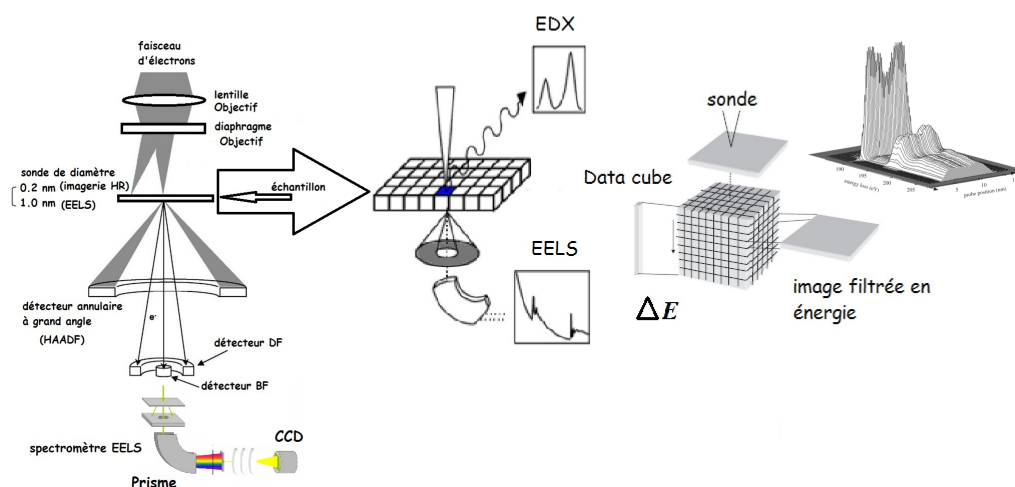


FIGURE 2.12 – L'acquisition de données sous forme de data cube en STEM.

4. ou chrono spectre-image dans le cas d'acquisition de plusieurs spectres par pixel.

2.4.1 Mode d'acquisition : chrono-spectre-image, double-acquisition

2.4.1.1 Le chrono-spectre-image (chrono-SI)

Il s'agit d'une extension du mode spectre-image dans lequel on acquiert en chaque point du balayage, non plus un seul spectre mais un nombre N de spectres. Il est ensuite possible de les manipuler individuellement. On peut donc replacer une acquisition longue par des enregistrements de plusieurs spectres avec un court temps d'acquisition, évitant ainsi de saturer la CDD. Les spectres sont ensuite alignés et sommés afin d'obtenir un spectre final pour chaque pixel présentant un meilleur S/N que si l'acquisition s'était faite avec un seul spectre (nous verrons dans les chapitres 3 et 5, l'avantage de ce mode pour la détection d'excitations dans la gamme des pertes proches).

2.4.1.2 La double-acquisition

On acquiert deux SIs sur une même zone de l'échantillon dans des conditions expérimentales (autre que la zone spectrale et le temps de pose) les plus proches possibles :

Le premier SI, qu'on appellera le SI_{ZLP} , est acquis avec une zone spectrale incluant le ZLP et la zone de détection du signal d'hélium. Pour ce SI, on se sert d'un blankeur électronique qui peut rapidement virer le faisceau hors de l'échantillon et on fixe un court temps de pose défini de sorte que le signal acquis soit le plus intense possible tout en évitant la saturation du détecteur CCD.

Le deuxième SI est acquis avec une zone spectrale excluant le ZLP (beaucoup plus intense que le reste du signal) et en enlevant le blankeur de sorte à pouvoir exposer plus longtemps le détecteur et réaliser une meilleure statistique de comptage sur la région spectrale correspondant à l'apparition du signal de l'hélium. On désignera cet SI sous le nom de $SI_{sansZLP}$.

On procède ensuite à une reconstitution d'un SI composé du $SI_{sansZLP}$ et d'un ensemble de signaux ZLP obtenu en multipliant pour chaque pixel considéré, le ZLP acquis avec un court temps d'exposition (celui du SI_{ZLP}), par un facteur d'amplification. Ce facteur est obtenu en comparant des zones communes spatialement et spectralement entre les deux SIs acquis avec et sans ZLP.

2.4.2 Paramètres d'une acquisition STEM-EELS

Avant de procéder à l'interprétation des spectres EELS, il faut tout d'abord minimiser les effets des artefacts de mesure liés à l'instrument. Parmi ces artefacts, on compte ceux liés au microscope et ceux liés au spectromètre et en particulier à la CCD.

2.4.2.1 Paramètres du détecteur CCD

Un détecteur CCD est composé d'une matrice de pixels dont le rôle est de transformer les photons incidents en un signal électronique. On peut écrire le rapport signal sur bruit d'un détecteur CCD sous la forme suivante :

$$S/N = (FQ_e t) / \sqrt{FQ_e t + (B_{th} t)^2 + B_l^2} \quad (2.26)$$

F représente le flux de photons (en photon/seconde) arrivant sur le capteur, Q_e est le facteur d'efficacité quantique (en électron/photon), t le temps d'acquisition, B_{th} le facteur de bruit thermique (en électron/seconde) et B_l le bruit de lecture (en électron).

Le bruit thermique désigné aussi sous le nom de courant d'obscurité : il s'agit d'un signal non nul qui est enregistré par le capteur *CCD* en l'absence d'éclairement par le faisceau. Il est présent dans chaque spectre et varie linéairement avec le temps de pose. Le courant d'obscurité est dû à la génération thermique d'électrons. Il peut donc être diminué en refroidissant le CCD. On doit toujours enregistrer une référence pour ce bruit avant l'acquisition des données. Cette référence pourra ensuite être retiré post-acquisition.

Le bruit de lecture ou "read-out noise" : L'exposition du détecteur CCD au faisceau provoque l'accumulation de charges électriques dans chacun des photosites. La lecture consiste à vider tous les photosites de leurs charges, et les réinitialiser pour la lecture suivante. Ceci s'effectue en amenant les charges en séquence vers le registre de du détecteur CCD, où l'on mesure un courant de sortie. Le bruit de lecture est généré dans la phase de quantification du nombre d'électrons contenus dans le photosite. Contrairement au courant d'obscurité qui est lui proportionnel au temps d'exposition, le bruit de lecture est fixe. C'est le bruit de lecture global de l'ensemble de la chaîne CCD + électronique qui doit être pris en compte.

Les variations de gain canal par canal : Le gain d'une caméra CCD traduit la conversion entre le nombre d'électrons enregistré par le CCD et le nombre d'unités arbitraire de comptage numériques (coups). Il est utile de connaître cette conversion pour évaluer la performance du détecteur CCD. La valeur du gain varie d'un pixel à un autre. La mesure d'une référence des variations de gain canal à canal permet de prendre en compte l'existence de sources de bruit instrumental lié au détecteur CCD et au transfert de charge mais aussi une éventuelle présence de rémanences dues à une saturation du détecteur. Au cours de chaque opération de prétraitement, on applique une correction des variations de gain canal à canal, en divisant le nombre de coups de chaque canal par la référence, compensant le biais multiplicatif. Il faut donc, avant toute utilisation, illuminer le détecteur CCD de façon homogène et acquérir pendant environ une minute une référence du gain.

2.4.2.2 Les paramètres à mesurer et à optimiser par l'opérateur

Avant chaque acquisition, on doit bien prendre en compte les paramètres intrinsèques du microscope et des détecteurs mais aussi optimiser un certain nombre de paramètres dont les plus importants sont :

Les valeurs des angles de convergence et de collection : Ces angles sont définies respectivement par le diamètre angulaire du diaphragme objectif et celui du diaphragme à l'entrée du spectromètre. Ils doivent être mesurés et optimisés par l'opérateur. Il est essentiel d'avoir un angle de collection assez grand pour recueillir une fraction importante du signal mais sans trop dégrader la résolution spectrale. On doit aussi tenir compte de la dépendance angulaire des sections efficace des transitions qui peut avoir une influence sur le calcul de quantification.

La résolution spatiale et le degré de pixellisation de l'image : La résolution spatiale optimale est de l'ordre de 0.5 nm sur le STEM VG 501 et 0.1 nm sur l'UltraSTEM 200. Néanmoins on n'atteint pas toujours des telles performances dans nos expériences. Pour l'acquisition des SI on choisit la taille des pixels de sorte à trouver un compromis entre un bon échantillonnage spatiale et un temps total acquisition du SI complet raisonnable. En particulier on cherche à éviter la dérive spatiale de l'échantillon et la décroissance importante du courant d'émission lors des très lentes acquisitions.

La résolution spectrale : Mesurable via la largeur à mi-hauteur du pic élastique, elle est limitée principalement par la non isochromaticité de la source d'électrons, les instabilités de la tension d'accélération et les réglages du spectromètre (angle d'acceptance, dispersion...). La résolution optimale en énergie atteignable sur des données brutes (résolution spatiale intrinsèque de la source) est fixée par la largeur à mi-hauteur de la distribution en énergie des électrons émis qui est de l'ordre de 0.3 eV. Dans la pratique, les valeurs atteintes dans nos expériences varie de 0.35 à 0.55 eV.

Les calibrations : La calibration spatiale est vérifiée sur des échantillons dédiés et reste stable d'une expérience à une autre. Quant à la calibration spectrale, elle doit être refaite pour chaque acquisition. On l'effectue en utilisant la position du ZLP et la valeur de la dispersion énergétique (la dispersion est aussi vérifiée en se basant sur les positions connues de deux pics caractéristiques).

Le temps d'acquisition : Il est fixé de sorte à optimiser la statistique de comptage tout en évitant les effets indésirables comme la saturation du détecteur, une importante dérivée spatiale ou une contamination. On doit aussi faire attention aux instabilités de l'électronique, à la fois celles du microscope et du spectromètre, liées aux variations de la fréquence principale (50 Hz) du secteur et celles de sa troisième harmonique (150 Hz). La figure 2.13 montre un cas de SI acquis avec 50 spectres par pixel. Chaque ligne correspond à un spectre avec un temps d'acquisition de 3 ms. Les pixels les plus intenses de chaque ligne correspondent à la position du ZLP du

spectre. La forme en "dent de scie" de l'image est caractéristique de la présence d'instabilités en énergie pendant l'acquisition. On observe une modulation périodique de la position zéro. La correction de ces effets nécessite une résolution temporelle nettement inférieure à $50\text{Hz}/2$ (fréquence du courant électrique du secteur), c'est-à-dire, un temps d'acquisition par spectre nettement inférieur à 10 ms (cas des chrono-SI). Il y aura donc une légère perte de résolution pour les doubles acquisitions, où les temps de pose sont trop longs pour effectuer cette correction sur le $\text{SI}_{\text{sansZPL}}$.

2.4.3 Traitements post-acquisition des données

Ces traitements servent à corriger un certain nombre d'artéfacts de mesure, mais aussi à dé-bruiter, décomposer et analyser les données. Nous présentons dans cette section les traitements effectués sur nos données ainsi que leurs utilités.

2.4.3.1 Première phase des traitements, la phase corrective

Il s'agit de de corriger d'abord les dérives spectrales liées aux instabilités du secteur, puis d'aligner et de sommer (dans le cas les chrono SIs) les spectres.

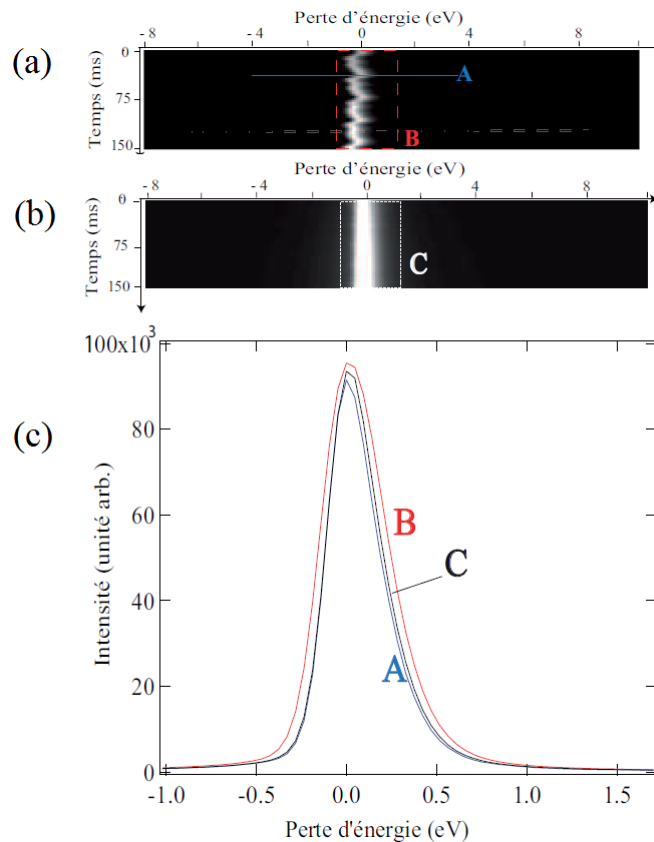


FIGURE 2.13 – Traitements préliminaires des spectres acquis en mode chrono-SI : correction de la dérive, alignement et sommation des spectres.

On aligne les spectres entre eux en se basant sur la position du maximum du ZLP ou sur un maximum d'un pic caractéristique. L'alignement se fait entre tous les

spectres composant le SI (dans le cas d'acquisition en chrono-SI, on aligne d'abord les spectres du même pixel entre eux puis tous les spectres du SI). La figure 2.13 montre une image bi-dimensionnelle correspondant à un ensemble de spectres acquis successivement en mode chrono-SI. Il s'agit de spectres de pertes proches à l'état brut, avant toutes corrections (figure 2.13.a) et après correction et alignement (figure 2.13.b). On présente (figure 2.13.c) une comparaison entre trois spectres :

- (A) un spectre individuel extrait de l'ensemble des spectres acquis en chrono-SI
- (B) le spectre obtenu en sommant directement les 50 spectres bruts
- (C) le spectre obtenu en sommant les 50 spectres ré-alignés.

Après correction, la résolution du spectre sommé est comparable à celle atteinte sur un spectre individuel (comparaison des spectres A et C).

2.4.3.2 Les déconvolutions (Fourier-log et Lucy-Richardson)

La qualité des données EELS est fortement liée à la monochromaticité de la source d'électrons, aux réglages, à la stabilité, à l'importance des aberrations du spectromètre ainsi qu'à l'épaisseur de l'échantillon. Dans le cas idéal d'une source délivrant un faisceau d'électrons monochromatique qui passe dans un spectromètre et un détecteur CCD parfaits, le ZLP résultant sera une fonction delta. Dans des conditions réelles d'acquisition, Le ZLP se retrouve étendu sur une zone latérale finie du détecteur à cause de la polychromaticité de la source, des aberrations et des instabilités résiduelles du spectromètre.

Lorsque l'épaisseur de l'échantillon augmente, la probabilité qu'un électron subisse plus d'un processus de diffusion inélastique devient non négligeable. On parle alors de diffusions multiples. Ce phénomène devient important dès que l'épaisseur de l'échantillon représente une fraction importante du libre parcours moyen du processus de diffusion inélastique (50 à 100 nm pour des électrons incidents d'énergie 100 keV). Ces diffusions multiples sont à l'origine d'une auto-convolution des signaux qui complique l'interprétation des spectres. On peut observer, par exemple, des répliques de plasmon de volume dues à une répétition de l'interaction (Figure 2.14). Pour des matériaux présentant un plasmon de volume plus large (comme le fer, que nous étudions principalement) les pertes multiples peuvent induire un changement de forme plus subtil mais néanmoins problématique pour l'analyse quantitative des données. On dispose de méthodes de déconvolution permettent de s'affranchir plus ou moins efficacement de ces pertes multiples et/ou d'améliorer la résolution spectrale. Les plus utilisées sont les déconvolutions "Fourier-ratio" et "Fourier-log"⁵ dont les principes et fonctionnements sont décrits en détail par Egerton [5]. Nous avons aussi utilisé une technique de déconvolution des spectres basée sur l'algo-

5. pour les expériences sur les bulles d'hélium, ce type de déconvolution s'est avéré peu recommandé pour les données traitées en MVA

rithme de Richardson-Lucy [28] afin d'augmenter le rapport signal sur fond pour ce qui concerne le traitement des plasmons de surfaces des nanoparticules (voir chapitre 5) dans le domaine spectral du visible. La déconvolution de Richardson-Lucy est un algorithme itératif non-linéaire, rapide à l'exécution. Initialement utilisé en astronomie pour la reconstruction des images du télescope Hubble, il a été implanté dans le logiciel DigitalMicrograph (DM) par M. Tence en 2003, puis Gloter et Douiri l'ont adapté aux expériences EELS pour améliorer la résolution en énergie des spectres EELS en particulier pour les pertes proches [28]. Nous avons essentiellement eu re-

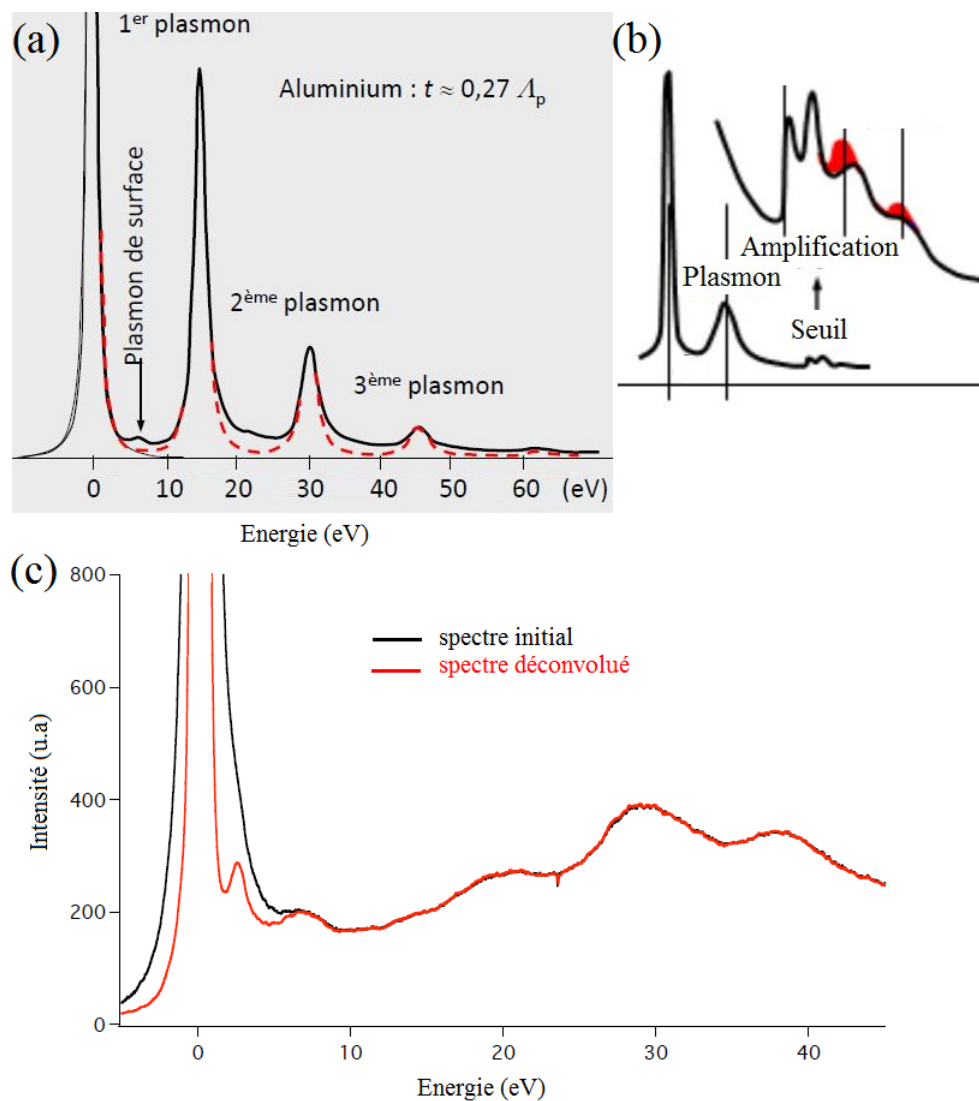


FIGURE 2.14 – Effets de pertes multiples : (a) exemple d'un spectre en pertes proches de l'aluminium (spectre expérimental en trait plein, spectre simulé en pointillé), (b) effets des pertes multiples sur les seuils en EELS et (c) exemple d'application de la déconvolution de Richardson-Lucy pour la révélation de plasmon de surface sur un nano fil d'or

cours aux déconvolutions "Richardson-Lucy" lors des études des modes plasmons des nanoparticules bimétalliques (étude présentée au chapitre 5). Pour les études sur les

bulles d'hélium, nous avons testé les déconvolutions "Fourier-log" afin de voir si cela pouvait nous aider pour s'affranchir des effets de changements d'épaisseur mais nous avons constaté que ces déconvolutions gênaient les traitements MVA.

2.4.3.3 Reconstruction d'un signal ZLP pour le $SI_{sans-ZLP}$

Lors des doubles acquisitions, nous avons essayé de faire en sorte que les deux SIs (avec et sans ZLP) correspondent à la même zone spatiale. Or, on observe toujours des effets plus ou moins importants de dérive spatiale entre les deux acquisitions. Dans la plupart des cas (temps d'acquisition inférieur à 20 minutes), cette dérive reste acceptable et on peut aisément vérifier son étendue et la corriger post-acquisition. On commence donc par chercher la zone spatiale commune entre les deux SIs en calculant une fonction de corrélation croisée, soit entre les images HAADF acquises simultanément aux SIs, soit entre des images extraites des SIs dans la même gamme d'énergie. Ensuite, on choisit une zone spectrale commune qui nous sert à estimer un facteur multiplicatif variable pixel à pixel qu'on devra appliquer aux ZLP des pixels du SI_{ZLP} pour le faire correspondre aux conditions proches de celles du $SI_{sansZLP}$ (dans cette approche on émet l'hypothèse que la forme du ZLP est indépendante du temps d'acquisition).

2.5 Traitement des SIs par des méthodes d'analyse multivariée (MultiVariate Analysis : MVA)

2.5.1 Introduction : Le spectre-image, vu comme un exemple de données multivariées pouvant faire l'objet d'une séparation aveugle de sources (SAS)

Un spectre-image (SI) est un bloc de données constitué d'un nombre P de pixels, chaque pixel correspondant à un spectre X^p constitué de N canaux d'énergie. Il se présente donc comme un cube de données (data cube) contenant toute l'information spatiale et spectrale de la zone sondée (Figure 2.15).

Pour simplifier, on considère un SI acquis sur une zone hétérogène de l'échantillon contenant plusieurs éléments à différentes abondances. Initialement, les spectres contiennent donc un mélange de bruit et de plusieurs composantes "source" avec des contributions variables d'un pixel à un autre. En exploitant à la fois la variabilité (variance) et la redondance de certains signaux, des traitements statistiques appropriés peuvent aboutir à un débruitage des spectres et éventuellement à une séparation et à une cartographie des signaux physiques.

Au cours de ce travail, nous avons eu recours à des méthodes d'analyse multivariée (MVA)⁶ du signal, empruntées essentiellement au domaine de l'imagerie hyperspectrale [8], afin de décomposer le signal spectral de chaque pixel de sorte à aboutir à l'identification de la signature spectrale de l'hélium, permettant ainsi sa quantification et la cartographie de sa distribution spatiale. On peut représenter chaque pixel X^p par un vecteur colonne composé de N valeurs scalaires qui correspondent à

6. On utilise généralement les acronymes anglais

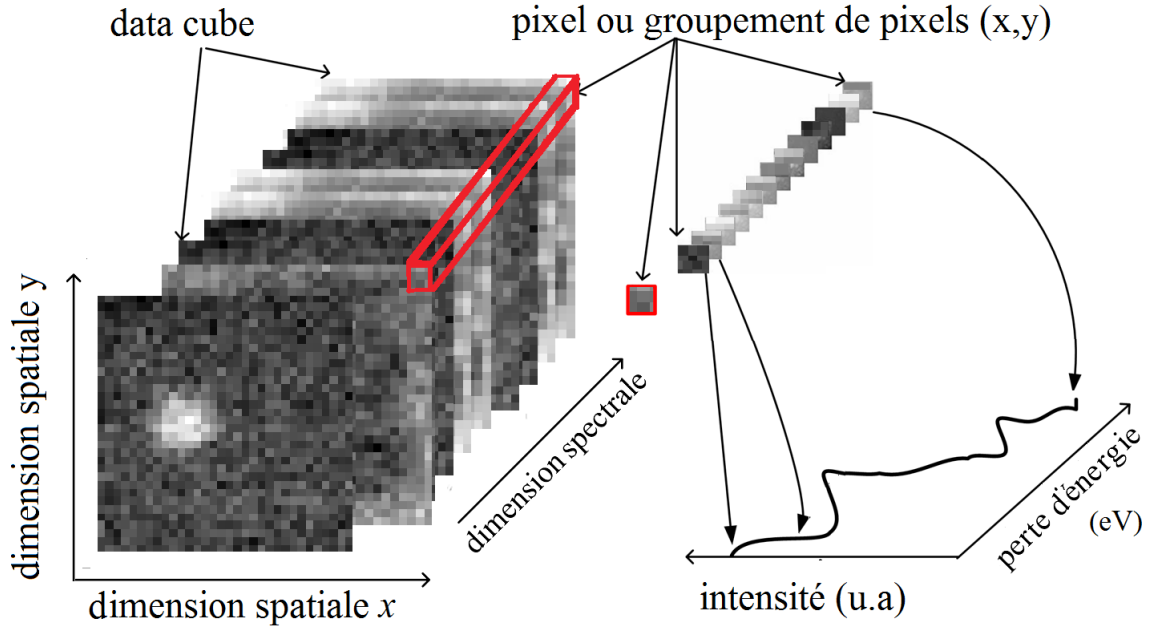


FIGURE 2.15 – le spectre-image vu comme un data cube.

la mesure du nombre du coups par canal⁷. On construit alors un modèle qui définit le spectre X^p comme une combinaison linéaire des spectres "sources" S^j correspondant aux réponses spectrales individuelles, qu'on espère être de nombre limité, L . La relation de base de notre modèle est donc la suivante :

$$X^p = \sum_{j=1}^L (a_p^j * S^j) + B_p \quad (2.27)$$

$$\text{où } X^p = \begin{pmatrix} X^p(1) \\ X^p(2) \\ \vdots \\ X^p(N) \end{pmatrix} \text{ et } S^j = \begin{pmatrix} S^j(1) \\ S^j(2) \\ \vdots \\ S^j(N) \end{pmatrix}$$

sont deux vecteurs colonnes, représentant respectivement le spectre observé au niveau du pixel p , et le spectre du j^{me} composante pure. Le scalaire positif a_p^j représente l'abondance du j^{me} composante pure dans le pixel p et B_p le bruit du pixel p .

Une approche dite de séparation aveugle de sources (SAS) consiste alors à restaurer les signaux sources S^J à partir des signaux mélangés, appelés aussi observations, (les spectres X^p , dans notre cas) sans poser des conditions a priori ni sur les signaux sources ni sur les paramètres de leur mélange. Historiquement, pendant quelques années, la SAS s'est identifiée à l'Analyse en Composantes Indépendantes (ACI ou ICA) dans le cadre de mélanges linéaires instantanés [29]. En effet, l'ICA est une méthode d'analyses à variables multiples (MVA) qui consiste à représenter les

7. On pourrait, de façon équivalente, associer à chaque canal un vecteur décrivant la variation spatiale du nombre de coups. Ici, nous décrirons seulement la description "1 vecteur = 1 spectre", qui est l'approche la plus intuitive pour les SI.

observations initiales comme un mélange linéaire instantané de composantes statistiquement indépendantes. Elle peut être vue comme un prolongement d'une autre méthode MVA qu'est l'analyse en composantes principales (ACP ou PCA), mais dans lequel la condition de non-corrélation entre les composantes trouvées est remplacée par une hypothèse d'indépendance statistique traduite généralement par le critère de la non-gaussienité des sources (pour les méthodes d'ICA les plus classiques)⁸. Dans le cas non gaussien et dans le cadre d'un mélange linéaire instantané et déterminé, Comon [29] a démontré que l'ICA est équivalente à la SAS.

Nous avons donc eu recours à l'ICA afin d'identifier, d'extraire et de localiser le signal d'hélium présent dans nos SIS selon une approche plus objective que les méthodes antérieures.

L'ICA va généralement nécessiter des pré-traitements. Le premier consiste à imposer une moyenne nulle aux composantes du vecteur des observations, le second consiste à dé-corréler et à imposer une variance unité aux composantes du vecteur des observations centrées. Les algorithmes de ICA sont sensibles au bruit et fonctionnent mieux pour des données de faible dimensionnalité, d'où l'utilité d'un traitement préliminaire permettant la compression des données et l'extraction d'un signal utile. Ce traitement préliminaire est fait par une analyse en composantes principales que nous allons présenter avant de revenir plus en détails sur l'ICA.

2.5.2 L'analyse en composantes principales (PCA)

L'analyse en composantes principales (ACP ou PCA) appelée aussi la transformation Karhunen-Laoeve ou la transformation Hotelling, fut introduite par Karl Pearson en 1901 [31] et développée en statistique mathématique par Hotelling en 1933 [32]. C'est une méthode classiquement utilisée pour extraire l'information utile d'un ensemble de données de grande dimension. Elle permet dans un premier lieu de réduire le nombre de variables par projection des données dans un espace de dimension inférieure. Les nouvelles variables, appelées "composantes principales" (CP), sont des combinaisons linéaires des variables d'origine, de sorte que ces composantes n'aient pas de corrélation entre elles et soient ordonnées en fonction de leurs variances (il s'agit en fait des variances des histogrammes des intensités présentes à travers la composante). L'intérêt de la PCA consiste à dé-bruiter et compresser des données en maximisant les informations utiles, tout en minimisant la taille de la base de représentation des données. En retenant seulement les composantes à haute variance on suppose qu'on sépare le signal du bruit. Il y a donc l'hypothèse implicite que du vrai signal aura une plus grande variance que le bruit.

La PCA est d'ailleurs souvent présentée comme une méthode permettant une visualisation optimale d'un ensemble de données représentées par un nuage de N points dans un espace à P dimensions. L'analyse consiste alors à projeter les points sur une droite, un plan ou un sous-espace à D dimensions (avec $D < P$) dans lequel la projection du nuage initial donne la meilleure visualisation possible de ce dernier.

8. Notons que la variance, la non gaussienité etc concernent la forme des histogrammes des intensités spectrales dans les canaux.

On est amené alors à chercher une rotation du système d'axes initial (les variables) permettant une meilleure visualisation du nuage (nouveaux axes d'inertie maximale, axes indépendants expliquant au mieux la variabilité (la variance) des données [37]).

Mathématiquement, une analyse en composantes principales équivaut à une décomposition en sous-base ou sous-espace. Il s'agit donc d'un traitement matriciel utilisant généralement un algorithme de décomposition en valeurs singulières (singular value decomposition, SVD) [33–35] afin de séparer une matrice en plusieurs composantes orthogonales (autrement dit décorréélées du point de vue statistique)⁹.

On considère donc un modèle de combinaison linéaire de signaux où les données expérimentales sont représentées sous forme d'une matrice X , d'ordre $(N \times P)$, (dans notre cas, la matrice X est le SI avec N canaux disposés en lignes et P pixels en colonnes).

Notations :

Soient P variables $X^1, \dots, X^j, \dots, X^P$, observées sur N individus, on notera x_i^j la valeur de la variable X^j observée sur le i -ème individu. Cet ensemble de données peut être représenté par une matrice X à N lignes et P colonnes et de terme courant x_i^j . Dans la suite, ce qu'on désignera comme variable sera le vecteur de dimension N , c'est à dire $X^j = (x_1^j, \dots, x_N^j)$. De même chaque individu sera assimilé au vecteur de dimension P , $X_i = (x_i^1, \dots, x_i^P)$.

$$X = \begin{pmatrix} x_1^1 & x_1^2 & x_1^3 & \dots & x_1^P \\ x_2^1 & x_2^2 & x_2^3 & \dots & x_2^P \\ x_3^1 & x_3^2 & x_3^3 & \dots & x_3^P \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_N^1 & x_N^2 & x_N^3 & \dots & x_N^P \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

Dans un grand nombre de références présentant de la PCA, on parle d'individus et de variables. Dans notre présentation, les individus sont les canaux et les variables sont les pixels.

Rappels sur la covariance et matrice de variances-covariances

La covariance mesure la liaison linéaire qui peut exister entre un couple de variables statistiques : si deux variables sont indépendantes, la covariance est nulle (mais il peut aussi exister une dépendance non linéaire qui se traduit également par une covariance nulle). Lorsqu'on se retrouve avec plusieurs variables, on peut calculer les covariances de chaque couple de variables puis les inclure dans une matrice carrée et symétrique puisque $Cov(X^k, X^m) = Cov(X^m, X^k)$, on aura les variances en diagonale. Lorsque cette matrice est réduite (écarts-type = 1), elle devient égale à la matrice des corrélations Cor .

9. Une explication des différentes étapes de réalisation d'une PCA et l'interprétation mathématique des résultats est donnée dans un cours introductif que le lecteur pourra consulter [37].

Nous présentons une approche simplifiée d'une PCA normée¹⁰ qui se base sur la diagonalisation de la matrice de corrélation d'un ensemble de données pris sous forme d'une matrice pour obtenir les composantes principales de ce dernier. Il faut donc commencer par :

calculer la moyenne de chaque variable X^j (calcul par colonne)

$$\bar{x}^j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^j. \quad (2.29)$$

calculer l'écart-type de chaque variable X^j (calcul par colonne) :

$$\sigma_j = \sqrt{\left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i^j - \bar{x}^j)^2 \right)}. \quad (2.30)$$

On peut ainsi définir une matrice des variables centrées et réduites *Reduc* où les valeurs brutes x_i^j sont remplacées par les données de la forme : $\frac{(x_i^j - \bar{x}^j)}{\sigma_j}$. Le calcul de la matrice de corrélations revient alors à multiplier cette matrice *Reduc* par sa transposée¹¹. On obtient ainsi une matrice carrée dont la diagonale est l'autocorrélation de chaque variable et les autres éléments sont les cross-corrélations :

$$Cor = Reduc^t * Reduc. \quad (2.31)$$

C'est donc cette matrice qu'il faudra diagonaliser pour retrouver les nouvelles variables (composantes principales). L'opération de diagonalisation donnera les vecteurs propres et les valeurs propres de la matrice *Cor*, définissant ainsi une nouvelle base, orthogonale, dans laquelle chaque élément de l'espace ne s'exprime que par un seul vecteur (Cette diagonalisation est réalisable en se servant de divers algorithmes [45-48]). Nous nous retrouvons donc avec une matrice diagonale *Delta* avec les valeurs propres sur la diagonale et 0 ailleurs. telle que :

$$V_p^{-1} Cor V_p = \Delta \quad (2.32)$$

On détermine les nouveaux axes de projection des données en multipliant la matrice réduite et centrée des variables initiales avec la matrice des vecteurs propres.

$$Proj = Reduc * V_P. \quad (2.33)$$

10. une PCA normée est une PCA menée sur la représentation centrée et réduites des variables.

11. On utilise "t" en exposant pour noter la transposée et "*" pour indiquer qu'il s'agit d'un produit scalaire.

On obtient ainsi une nouvelle représentation des données. Les nouvelles composantes sont ainsi décorréelées, de variance maximale et décroissante. Le nombre maximum de composantes principales qu'il est possible d'extraire est égal au nombre de variables. Toutefois, le pourcentage de variance expliqué par chaque composante décroît systématiquement à mesure que l'on progresse dans le processus d'extraction et idéalement devient négligeable une fois que les composantes contenant du vrai signal auront été extraites.

Pour l'application de la PCA, la détermination du nombre de composantes à retenir pour la reconstitution des données débruitées mais contenant la totalité des signaux "utiles" des données brutes représente le point le plus délicat. Pour chaque traitement se posera la difficulté de prendre les décisions appropriées quant au nombre de composantes à extraire et l'interprétation adéquate des résultats obtenus.

Un critère basé sur une méthode graphique a été proposé en 1966 par Cattell [38] : Le test d'accumulation de variance, communément appelé aussi critère de l'éboulis des valeurs propres ou "scree test"¹². Ce test consiste à tracer un graphique illustrant la taille des valeurs propres des différentes composantes en fonction de leur ordre d'extraction. Le principe consiste à rechercher, s'il existe, un coude dans le graphe et de ne conserver que les composantes situées graphiquement avant ce coude. Le critère proposé par Cattell nous amène donc à arrêter l'extraction des composantes à l'endroit où se manifeste ce coude assimilable à un important changement de pente dans le graphique [38]. D'autres critères ont été proposés, dont notamment le critère de Kaiser (1960) [39] et l'approche de l'analyse parallèle suggérée par Horn (1965) [40]. Ultimement, la décision concernant le nombre de composantes à extraire doit aussi tenir compte de la capacité à interpréter les dimensions extraites. Il ne sert à rien d'extraire une composante en s'appuyant sur un critère, aussi rigoureux soit-il, si par ailleurs cette composante ne présente pas d'éléments de compréhension. Par ailleurs, Wood, Tataryn et Gorsuch (1966) [41] ont démontré qu'une surestimation du nombre de composantes était généralement moins dommageable qu'une sous-estimation. La décision quant au nombre de composantes à extraire est difficile à prendre et comporte une part importante de subjectivité. Il est suggéré de confronter différents critères pour diminuer la part de subjectivité dans la prise de décision. On montre, sur la figure 2.16, un test d'accumulation de variance pour un exemple de décomposition en PCA. On y constate que la pente change radicalement avec la composante C3. La représentation graphique des variances nous aide à voir que le point C3 appartient beaucoup plus au segment C3 à C7 qu'au segment C1 à C3. Selon le critère de Cattell [38], on devrait dans ce cas, limiter à l'extraction des deux premières composantes.

12. Le terme "scree" fait référence à un phénomène géo-mécanique où l'on observe une accumulation de dépôts rocheux au pied d'une montagne, créant ainsi un petit promontoire à l'endroit où le dénivelé de la montagne se transforme brusquement en une pente plus douce.

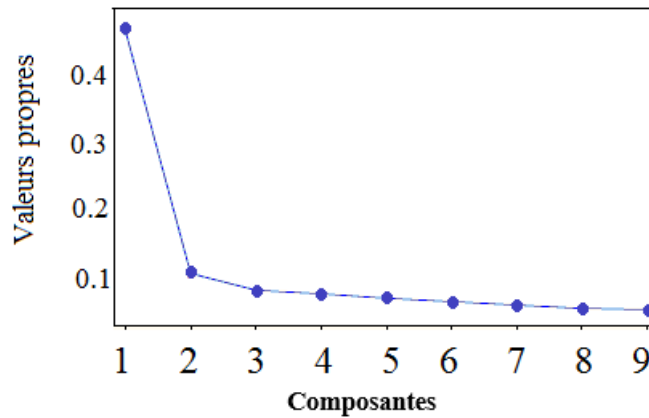


FIGURE 2.16 – Illustration de l'accumulation de variance "scree test" de Cattell (1966) [38].

2.5.3 L'analyse en composantes indépendantes (ICA)

Conceptuellement, l'ICA est comparable à la PCA à l'exception que la non-corrélation est remplacée par une hypothèse d'indépendance statistique¹³. Pour résumer, on peut dire que l'ICA, qui cherche à expliquer une variable aléatoire multidimensionnelle X en termes de composantes linéairement et statistiquement indépendantes, peut être reformulée comme étant la minimisation de la corrélation entre les composantes de X tout en maximisant l'aspect non gaussien de chaque composante (et non l'aspect non gaussien marginal). On parle alors d'ICA basée sur le critère de "non-gaussienité des sources" (cas des méthodes d'ICA les plus classiques)¹⁴. Il existe, en effet, un lien très significatif entre dépendance, corrélation et distribution non gaussien d'une variable aléatoire dans le cadre du modèle linéaire de l'ICA. En effet, la corrélation ne dépend que de la matrice de covariance et représente, en quelque sorte, la partie gaussienne de l'information mutuelle qui existe entre la vraie distribution de la variable aléatoire et sa distribution estimée. L'aspect non gaussien d'une variable aléatoire traduit la divergence qui existe entre sa distribution et sa meilleure approximation gaussienne. Ceci explique le fait que les méthodes d'ICA qui n'exploitent que la non-gaussienité exigent que toutes les sources soient non-gaussiennes sauf une au plus (en effet, dans le cas gaussien, la décorrélation des composantes en ICA ne garantit pas la restitution des sources). Une façon de comprendre cette approche est à travers le théorème central limite, qui affirme que toute somme de variables aléatoires indépendantes et identiquement

13. Si on reprend l'approche de la projection des données, la PCA est une méthode qui recherche les axes (décorrélés et orthogonaux) qui représentent le mieux les données tandis que l'ICA est une méthode non-supervisée qui recherche les axes qui sont les plus statistiquement indépendants les uns des autres (et donc décorrélés, mais pas forcément orthogonaux).

14. Certaines méthodes d'ICA exploitent l'autocorrélation ou la non-stationnarité des sources.

distribuées tend vers une variable aléatoire gaussienne. Ainsi les distributions les moins gaussiennes sont celles qui ne représentent pas des sommes de plusieurs signaux sources, mais plutôt des sources individuelles.

Les hypothèses de l'ICA, plus contraignantes que celles de la PCA, exigent l'étude de caractéristiques des signaux autres que leurs statistiques d'ordre deux¹⁵. Comme nous l'avons déjà évoqué au dés de la section 2.7.A, On part de l'idée que x'_p , le spectre correspondant au pixel p après débruitage, soit une combinaison linéaire des spectres s_j des L signaux sources présents dans la zone sondée correspondant au pixel p :

$$X^p_{debruit} = \sum_{j=1}^L (a_p^i * S^j). \quad (2.34)$$

Dans la pratique on obtient :

$$X^p_{debruit} = \sum_{j=1}^L (a_p^i * Y^j). \quad (2.35)$$

L'ICA effectue donc une décomposition des observations dont le but est de fournir des composantes indépendantes Y^j égales aux signaux S^j (à des indéterminations près) [29,30]. Selon la complexité du cas à traiter, l'ICA présentera différents degrés de difficulté. Divers paramètres sont à prendre en considération. On doit en particulier s'assurer que le nombre d'observations soit supérieur au nombre de sources. Intuitivement, on conçoit aisément que le cas (sur)déterminé est plus simple à résoudre que le cas sous-déterminé. Le type de mélange qu'on considère aura aussi une influence sur l'efficacité de l'ICA. Le cas le plus simple et donc le plus étudié à ce jour est le mélange linéaire instantané.

Selon l'approche classique de séparation des sources, pour un cas de mélange linéaire instantané, si on considère le cas de trois vecteurs X , S et B représentant respectivement l'ensemble des signaux d'observations, l'ensemble des signaux sources et un bruit additif, l'ICA consiste à estimer une matrice constante inconnue A , dite "de mélange", de telle sorte que :

$$X = AS + B. \quad (2.36)$$

Pour estimer cette matrice de mélange, l'ICA suppose que :

- les composantes S^j du vecteur aléatoire S sont mutuellement indépendantes.
- les colonnes de la matrice A sont linéairement indépendantes.

Habituellement, le bruit B est supposé négligeable et le vecteur source S est supposé avoir comme matrice de covariance COR_S la matrice identité ($COR_S = I$), ou, autrement dit, chaque composante S^j a une variance unitaire. L'ICA permet en

15. L'ICA est basée sur l'utilisation des cumulants ou des moments d'ordre supérieur à deux.

particulier d'obtenir une estimation \hat{A}^{-1} de l'inverse de la matrice de mélange A^{-1} , pour en déduire par la suite une estimation des sources en transférant les observations dans le système qui réalise la matrice \hat{A}^{-1} . On obtient alors :

$$Y = \hat{A}^{-1}X = \hat{A}^{-1}AS = \hat{s} \approx S. \tag{2.37}$$

La difficulté provient du fait que cette matrice de mélange A est inconnu. En ICA, cette difficulté est contournée en procédant à une estimation de A^{-1} à partir des seules observations en supposant l'indépendance statistique des sources. On construit un système de séparation qui fournit une solution unique des composantes indépendantes (à des indéterminations d'échelle et de permutation près).

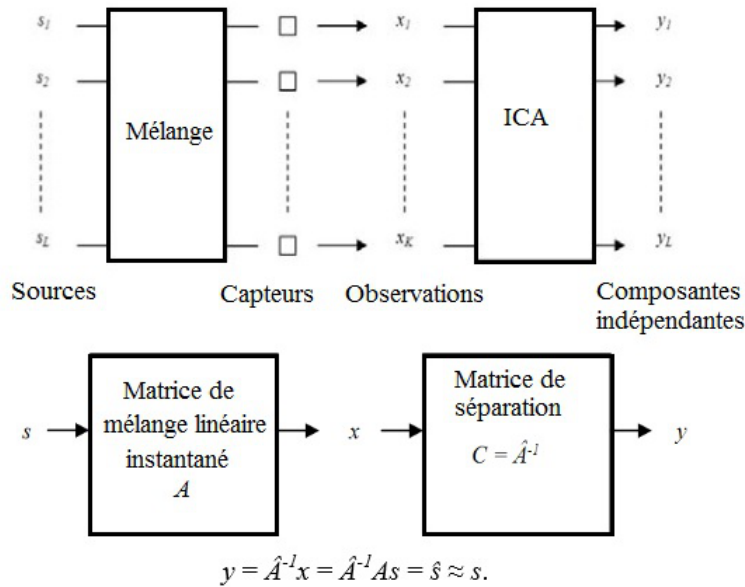


FIGURE 2.17 – schéma de l’approche classique de la séparation des sources par ICA pour le cas d’un mélange linéaire instantané.

Par ailleurs, Il existe de nombreuses façons d’exprimer l’indépendance entre les variables aléatoires [30]. L’indépendance statistique mutuelle entre L variables aléatoires S^j , avec $j \in \{1...L\}$, signifie que la connaissance des valeurs prises par certaines variables n’informe en aucune manière sur les valeurs prises par les autres variables. Considérons le vecteur S comme étant un vecteur de variables aléatoires, et supposons que sa densité de probabilité $f(S)$ existe. Le vecteur S a des composantes mutuellement indépendantes si et seulement si la densité de probabilité conjointe $f(S)$ est factorisable par les densités de probabilité marginales $f^j(S^j)$

$$f(S) = \prod_{j=1}^L f^j(S^j). \tag{2.38}$$

Or les sources S^j n’étant pas directement observables et leurs densités de probabilité

$f^j(S^j)$ étant rarement connues, il est difficile d'utiliser cette définition d'indépendance pour estimer les sources. Cette difficulté nous impose la définition d'autres mesures de l'indépendance statistique. On peut citer par exemple :

- la mesure de "l'information mutuelle". Cette quantité définie dans [42] vaut zéro lorsque les variables aléatoires sont indépendantes et est positive autrement. Les méthodes d'ICA basées sur cette mesure, minimisent l'information mutuelle entre les composantes.
- l'estimation du maximum de vraisemblance : Maximiser la vraisemblance permet de trouver les sources et paramètres du mélange qui maximisent la densité de probabilité des observations.
- la mesure de la non-gaussienité : L'algorithme "FastICA", utilisé pour nos travaux, repose sur la maximisation de ce critère. Les mesures de la non-gaussienité les plus couramment utilisées sont la valeur absolue du "kurtosis normalisé", qui est le "cumulant normalisé" d'ordre quatre [43, 44]. Le kurtosis normalisé mesure l'écart de la densité de probabilité d'une variable aléatoire par rapport à une densité gaussienne : il vaut zéro pour une densité gaussienne. Selon les cas, le kurtosis normalisé aura des valeurs strictement négatives (distributions "sous-gaussiennes" : plus aplaties que la gaussienne), ou strictement positives (distributions "sur-gaussiennes" : plus piquées que la gaussienne). On peut donc se baser sur la valeur absolue du kurtosis normalisé d'une variable aléatoire pour estimer l'écartement d'une forme gaussienne de la densité. La maximisation de la valeur absolue du kurtosis normalisé constitue donc une méthode simple d'extraction des signaux sources. Cependant, cette méthode peut s'avérer peu robuste. En effet, le kurtosis normalisé est très sensible aux valeurs extrêmes à cause du cumulant d'ordre quatre. Ainsi, son estimation peut être fortement faussée dans le cas d'un petit nombre de valeurs observées, et d'autres fonctions mesurant la non-gaussienité peuvent être préférables. On peut citer par exemple la "néguentropie" issue de la théorie de l'information. La néguentropie est une mesure robuste de la non-gaussienité, en revanche elle est difficile à calculer puisqu'elle nécessite l'estimation des densités de probabilité des signaux de sortie. En pratique, la néguentropie peut être approximée en utilisant les cumulants d'ordre supérieur. Le lecteur pourra trouver plus d'informations sur le sujet dans la thèse de Karoui [30].
- Approches tensorielles : Ces approches sont basées sur l'utilisation d'un tenseur de cumulants d'ordre 4. On peut en particulier citer la méthode JADE (Joint Approximate Diagonalization of Eigenmatrices [50]) qui a abouti à la réalisation d'un algorithme du même nom permettant de réaliser la séparation des composantes par la diagonalisation conjointe approchée de tenseurs de cumulants.

Signalons par ailleurs qu'il n'existe pas d'algorithme ICA uniformément bon. la décomposition d'un signal peut principalement s'effectuer selon trois approches (approche de la meilleure base, approche dite de la poursuite de base et enfin celle dite de la poursuite adaptative. Enfin, nous devons rappeler que l'ICA comporte certaines

indéterminations du fait que la contrainte d'indépendance soit vérifiée non seulement dans le cas où les composantes obtenues sont égales aux sources, mais aussi dans le cas où elles correspondent à une version permutée des sources.

Nos analyses PCA et ICA sont effectuées via un logiciel développé en open source sous python par F. de la Peña. La première version de ce logiciel était nommé EELS-Lab et la plus récente porte le nom d'Hyperspy [51]. La décomposition du signal se fait par l'algorithme "FastICA", qui a été testé sur des nombreux jeux de données réelles.

Un exemple tiré des travaux de de la Peña et al. [49] est montré à la figure 2.18. Il s'agit d'un échantillon multicouche contenant du TiO_2 / SnO_2 dans lequel s'alternent des couches riches en TiO_2 /riche en SnO_2 . Le but de l'expérience était de mesurer les proportions de chaque oxyde dans les deux types de couche, chose qui n'était pas possible avec méthodes conventionnelles en EELS à cause de la superposition très gênante des trois seuils (L(Ti), M(Sn) et K(O)). Les analyses MVA appliquées à ce cas d'étude ont permis de s'affranchir de ce problème lié au superposition de signaux en passant par un débruitage et une réduction de dimensionnalité des données par PCA suivi d'une décomposition des signaux par ICA.

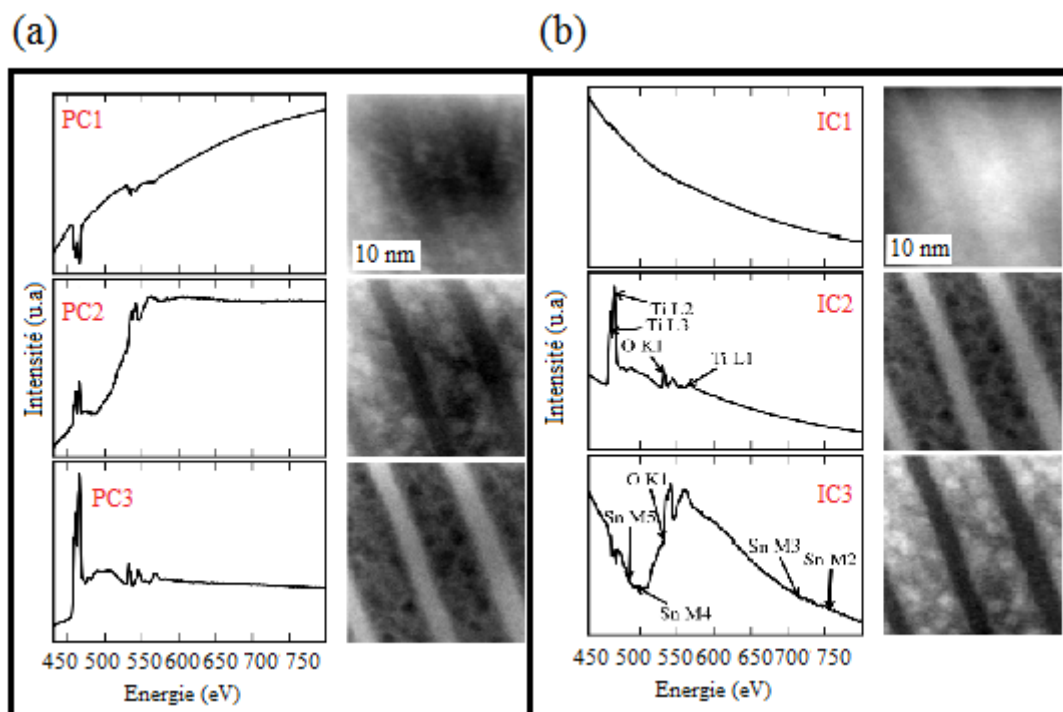


FIGURE 2.18 – Composantes principales PC (a) et composantes indépendantes IC (b) obtenues lors d'analyses sur un échantillon avec des spectres EELS comportant trois signatures celle du carbone (contamination) et celle des deux oxydes $TiO_2 - SnO_2$.

On montre d'abord les trois composantes principales retenues (Figure 2.18.a) en rappelant que ces CPs ne représentent pas des spectres physiques, bien que la troisième

(PC3) ressemble approximativement à un spectre de TiO_2 .

Les résultats de décomposition de signaux par ICA sont plus facile à interpréter. La forme spectrale du signal et la carte de score (distribution spatiale) de chacune des trois ICs obtenues ainsi que les scores correspondants sont représentées sur la figure 2.18.b : les ICs représentent la queue d'un pic de carbone de contamination (IC1), la signature spectrale du TiO_2 (IC2) et celle du SnO_2 (IC3).

La prise en compte du score spatial de chacune des composantes a permis de mesurer et de comparer les quantités de chaque oxyde présent dans chaque couche. Cet exemple montre donc l'intérêt que peut présenter l'utilisation des méthodes MVA pour l'exploitation des données EELS dans des cas peu conventionnels. Pour plus de détails voir [49].

Bibliographie

- [1] D. B. Williams, and C.B Carter, *Transmission Electron Microscopy*, second edition, Plenum Press, New York(2009).
- [2] C. Colliex, *Electron energy loss spectroscopy in the electron microscope*. In :Advances in Optical and Electron Microscopy, eds. V. E. Cosslett and R. Barer, Academic Press, London, Vol. 9 (1984).
- [3] S. J. Pennycook, A. R. Lupini, M. Varela, A. Y. Borisevich, Y. Peng, M. P. Oxley and M. F. Chisholm, *Transmission Electron Microscopy for Nanostructure Characterization*, pp. 152-191, *Scanning Microscopy for Nanotechnology : Techniques and Applications*, ed. by W. Zhou and Z. L. Wang, Springer (2006),<http://stem.ornl.gov/papers/reviews/pdfs/Chapter6.pdf>
- [4] O.L. Krivanek et al, *An electron microscope for the aberration-corrected era*, *Ultramicroscopy* 108, 179-195 (2008) <http://www.nion.com/papers/Krivanek%20et%20al%20-%20UltraSTEM%20-%20Ultramic%202008.pdf>
- [5] R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, second edition (Plenum Press, New York, 1996). <http://bioimaging.dbi.udel.edu/sites/bioimaging.dbi.udel.edu/files/manuals/EELS%20Book%20by%20Egerton.pdf>
- [6] Alan J Craven *Investigations of Materials using STEM/EELS*, EELS in Materials Science Workshop, Uppsala (2012),<http://personal.teknik.uu.se/teknikvetenskap/elmin/eels/talks%5CCraven.pdf>
- [7] C.A. Walsh, J. Yuan, L.M. Brown, *A procedure for measuring the helium density and pressure in nanometer -sized bubbles in irradiated materials using energy electron loss sepectroscopy*, *Philos. Mag. A* 80-1507 (2000).
- [8] Francisco de La Peña, *Advanced methods for Electron Energy Loss Spectroscopy core-loss analysis*, thèse de Doctorat, Université Paris Sud (2010).
- [9] M. Guillaume, *Multivariate data analysis Application to hyperspectral imagery*, Sao Carlos French-Brazilian summer school (2010) http://www.astro.iag.usp.br/~instrumentationschool/coursBresil_MGuillaume.pdf
- [10] Ravindra Khattree ; Dayanand N. Naik, *Multivariate Analysis Concepts*, APPLIED MULTIVARIATE STATISTICS : WITH SAS SOFTWARE (1999) <http://support.sas.com/publishing/pubcat/chaps/56903.pdf>
- [11] Peter D. Nellist, *The Principles of STEM Imaging*, (2011).

- [12] Florent Houdellier, *Contribution au développement du CBED et de l'holographie HREM pour l'analyse des déformations de couches épitaxiées.*, thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (2006) .
- [13] Sarah Haigh, *Recent developments in transmission electron microscopy and their application for nanoparticle characterisation* (2013).
- [14] H. Rose and W. Wan, *Aberration correction in electron microscopy*,(2005).
- [15] Scherzer, Z. Phys. 101 (1936) 593
- [16] Rolf Erni, *Aberration-corrected Imaging in Transmission Electron Microscopy : An Introduction*,World Scientific (201).
- [17] H. Bethe, Z. Physik 76, 293 (1932).
- [18] H. Bethe, (H. Geiger et K. Scheel - Springer Verlag, Berlin, 1933), Vol. 24/1, p. 273.
- [19] U. Fano, Phys. Rev. 102, 385 (1956).
- [20] A. J.Craven, *Dual energy range EELS spectrum imaging using a fast beam switch*, EMC 2008 : Vol 1 : Instrumentation and Methods ,Springer Science Business Media (2008).
- [21] A.J. Craven, J. Wilson and W.A.P. Nicholson, *A fast beam switch for controlling the intensity in electron energy loss spectrometry*, Ultramicroscopy 92, p. 165 (2002).
- [22] Fréchar, S, Walls, M, Kociak, M, Chevalier, J, Henry, J, Gorse, D, *Study by EELS of helium bubbles in a martensitic steel*, Journal of Nuclear Materials, **393**, 102–107 (2009).
- [23] Inokuti M.,*Inelastic collisions of fast charged particles with atoms and molecules-Bethe theory revisited.*, Rev. Mod. Phys. 43 :297-347(1971).
- [24] Trinkaus Radiat. Effects, 78, 189 (1983).
- [25] T. Manoubi, M. Tencé, M. G. Walls, and C. Colliex, *Curve Fitting Methods For Quantitative-Analysis in Electron- Energy Loss Spectroscopy. Microscopy, Microanalysis Microstructures*, 1(1) :23-39 (1990).
- [26] T. Pun, J. R. Ellis, and M. Eden. *Optimized Acquisition Parameters and Statistical Detection Limit in Quantitative EELS.*, Journal of Microscopy,135 :295-316 (1984).
- [27] T. Pun, J. R. Ellis, and M. Eden. *Optimized Acquisition Parameters and Statistical Detection Limit in Quantitative EELS.*, Journal of Microscopy,135 :295-316 (1984).
- [28] Gloter, A., Douiri, A., Tencé, M., and Colliex, C.,*Improving energy resolution of EELS spectra : an alternative to the monochromator solution.*, Ultramicroscopy, 96, 385-400(2003).
- [29] P. Comon and C. Jutten, *Séparation de sources 1 ; concepts de base et analyse en composantes indépendantes*,Hermès (2007).
- [30] Karoui et al.,*Traitement des données hyperspectrales par des méthodes de séparation aveugle de sources : faisabilité et perspectives*, Journées d'Animation Scientifique (JAS09) de l'AUF Alger (2009).

- [31] Pearson, K., *On Lines and Planes of Closest Fit to Systems of Points in Space*, Philosophical Magazine, vol. 2, no 6, p. 559-572 (1901) <http://stat.smu.edu.cn/history/pearson1901.pdf>
- [32] H. Hotelling, *Analysis of a complex of statistical variables into principal components*, Journal of Educational Psychology, vol. 24, pp. 417-441, 498-520(1933).
- [33] Rasmus Elsborg Madsen, Lars Kai Hansen and Ole Winther, *Singular Value Decomposition and Principal Component Analysis*, in "Neural Networks for Pattern Recognition", C. Bishop, Chapter 8 (2004) <http://www.library.cornell.edu/nr/bookcpdf.html>
- [34] M. E. Wall, A. Rechtsteiner, and L. M. Rocha. *Singular value decomposition and principal component analysis*. in "A Practical Approach to Microarray Data Analysis", D.P. Berrar, W. Dubitzky, M. Granzow, eds. pages 91-109, Kluwer : Norwell, MA (2003). <http://public.lanl.gov/mewall/kluwer2002.html>
- [35] Jeong D.H, Ziemkiewicz C, Ribarsky W. and Chang R., *Understanding Principal Component Analysis Using a Visual Analytics Tool*, Charlotte Visualization Center, UNC Charlotte (2008). <https://www.purdue.edu/discoverypark/vaccine/assets/pdfs/publications/pdf/Understanding%20Principal%20Component.pdf>
- [36] E. Rasmus Bro and T. Kolda. *Resolving the sign ambiguity in the singular value decomposition.*, Journal of Chemometrics,, 22(2) :135-140 (2008).
- [37] Jean-Marc Lasgouttes, *Variables quantitatives : analyse en composantes principales*, Cours d'analyse de données (2013-2014). <https://who.rocq.inria.fr/Jean-Marc.Lasgouttes/ana-donnees/cours-acp.pdf>
- [38] Cattell, *The scree test for the number of factors*, Multivariate Behavioral Research, 1, 245-276 (1966).
- [39] Kaiser, H.F. , *The application of electronic computers to factor analysis.*, Educational and Psychological Measurement, 20 :141-151.(1960).
- [40] Horn, J.L., *A rationale and test for the number of factors in factor analysis.* Psychometrika. 30 :179-185(1965) .
- [41] Wood, J. M., Tataryn, D. J., Gorsuch, R. L., *Effects of under- and overextraction on principal axis factor analysis with varimax rotation.* Psychological Methods, 1, 354-365(1996).
- [42] A. Hyvärinen, J. Karhunen, E. Oja, Independent Component Analysis, Wiley Interscience (2001).
- [43] A. Mansour and C. Jutten, *What should we say about the kurtosis ?*, IEEE Signal Processing Letters, 6 :321-322 (1999).
indepexprime Jean-François Cardoso, *Analyse en composantes indépendantes* CNRS/ENST <http://perso.telecom-paristech.fr/~cardoso/Papers.PDF/jsbl02-court.pdf>
- [44] A. Belouchrani, K. Abed Meraim, J-F. Cardoso, E. Moulines, *SA Blind Source Separation Technique Using Second-Order Statistics*, IEEE Trans. on Signal Processing 45(2), pp. 434-444(1997).

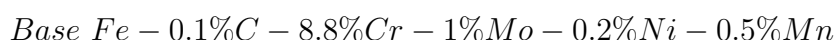
-
- [45] A. Hyvarinen, J. Karhunen, and E. Oja, Independent Component Analysis (2001).
- [46] W.H. Press et al., Numerical Recipes, various editions beginning in 1988.
- [47] J. Shiens, A Tutorial on Principal Component Analysis, www.sn1.salk.edu/shlens/pca.pdf (2009).
- [48] D.S. Sivia, Data Analysis : A Bayesian Tutorial (2006)
- [49] F.de la Peña, M.-Berger, J.-Hochepped,F.Dynys, O.Stephan and M.Walls, Ultramicroscopy, 111, 169-176 (DOI :DOI : 10.1016/j.ultramic.2010.10.001) (2011).
- [50] X. Liu and R.B. Randall, *A new efficient independent component algorithm : joint approximate diagonalization of simplified cumulant matrices*,in Proceedings of the 16th National Congress of Australian Institute of Physics, pp. 29-34. Canberra, Australia (2005).
- [51] <http://hyperspy.org/>

Chapitre 3

Caractérisation par STEM-EELS de bulles d'hélium obtenues par implantation d'un acier martensitique

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons une caractérisation expérimentale par STEM-EELS de bulles d'hélium obtenues par implantation d'un acier industriel (l'acier EM10) [1]. Il s'agit d'un acier martensitique à 9 % de Cr dont la composition nominale exacte est la suivante :



Comme nous l'avons déjà signalé au chapitre 1, les aciers martensitiques présentent une bonne tenue sous irradiation neutronique, avec des propriétés mécaniques satisfaisantes jusqu'à des températures élevées (≈ 600 °C) ainsi qu'une bonne stabilité dimensionnelle (résistance au gonflement et au fluage). Ceci justifie que l'acier EM10 ait fait l'objet de nombreux projets de recherche traitant de mise au point de matériaux pour les structures de production d'énergie nucléaire, notamment en ce qui concerne l'optimisation de l'élaboration d'aciers renforcés par dispersion d'oxydes (ODS) [2]. Les études présentées dans ce chapitre portent sur des échantillons d'acier EM10 qui ont été implantés avec des particules α de 23 MeV à une concentration de 5000 appm et à une température d'implantation de 550° C (l'implantation remonte à plus de dix ans). Ces derniers étaient d'ailleurs préalablement préparés sous forme de rondelles, de 2 mm de diamètre, amincies afin d'être étudiés par microscopie électronique en transmission (TEM et STEM). L'amincissement a été réalisé par électropolissage chimique. Ces mêmes échantillons ont déjà fait l'objet d'une série d'études de caractérisation par TEM et par STEM-EELS [1, 3] où la présence de bulles et de cavités a été observée et étudiée en détails (caractérisation de la forme, de la localisation et de la distribution en taille mais aussi détection par EELS de

l'hélium dans la quasi totalité de ces bulles et estimation des densités atomiques et des pressions internes pour une série de 12 bulles [1]).

Ce chapitre présente donc une nouvelle série d'études par STEM-EELS, servant à déterminer les diamètres, les densités atomiques puis les pressions internes des bulles d'hélium observées dans des échantillons pour lesquels nous disposons déjà de résultats confirmant la présence de l'hélium dans les bulles. En effet, ré-entreprendre des études sur ces échantillons nous a servi comme phase préliminaire à des études inédites sur de nouveaux échantillons qui seront présentés au chapitre suivant. Le but était de tester les nouvelles procédures d'extraction du signal de l'hélium qui ont déjà été présentées techniquement au chapitre 2. Un autre de nos objectifs de départ était de disposer de données complémentaires en essayant de sonder des bulles avec des diamètres inférieurs à 2 nm, ce qui était envisageable en ayant recours à un STEM de meilleure résolution spatiale que le STEM VG. Or malheureusement, les diverses tentatives d'observation dans l'UltraSTEM n'ont abouti qu'à quelques expériences réalisées dans des conditions non optimales (mauvais réglage du correcteur d'aberrations etc...). Ceci était principalement dû aux forts effets de magnétisme de ces rondelles qui présentaient trop de matière magnétique par rapport aux conditions optimales de fonctionnement de l'UltraSTEM. En effet, le fort magnétisme de ces échantillons non seulement perturbait le réglage du correcteur, mais empêchait souvent l'échantillon de tenir en place dans le porte-objet. Les résultats présentés dans la suite de ce chapitre proviennent donc des expériences effectuées avec le STEM VG.

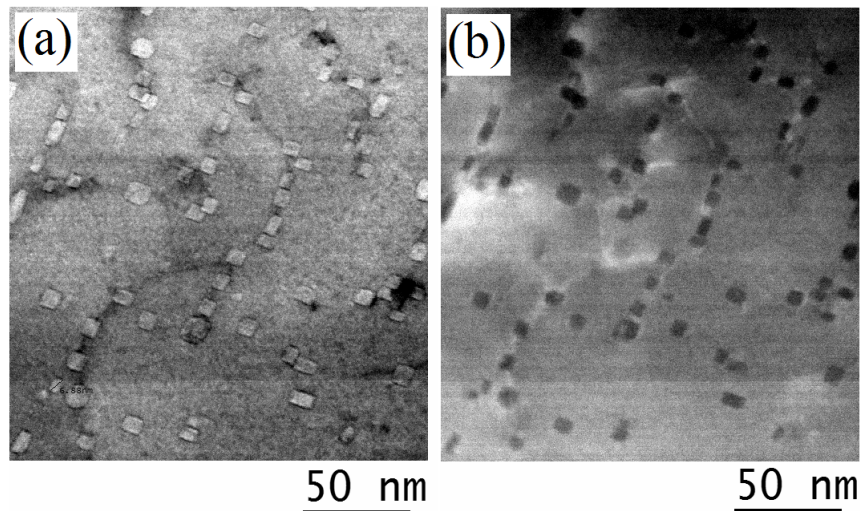


FIGURE 3.1 – Images STEM BF (a) et HAADF (b) des bulles d'hélium dans une matrice d'acier EM10.

Au cours de nos expériences, nous avons essayé de sonder une large gamme de tailles de bulles. Les petites, avec des diamètres inférieurs à 2 nm sont difficilement observables avec le STEM VG et, faute de résolution suffisante, semblent avoir une forme sphérique. Par ailleurs, nos premières observations en imagerie STEM BF et HAADF (Figure 3.1) confirment déjà une partie des conclusions des études antérieures : les

bulles présentent une distribution en taille relativement étroite et une forme majoritairement facettée. Elles sont souvent localisées au niveau des joints de grains et des dislocations mais nous avons aussi pu imaginer des bulles loin de tout défaut.

Nous résumons nos travaux concernant ce premier échantillon de référence par une sélection de cinq spectres-images (SI) représentatifs des résultats obtenus. Chaque cas montre un aspect particulier des analyses des données et permet de voir les difficultés et les différentes approches adoptées pour procéder à des quantifications satisfaisantes de l'hélium. Nous commençons par présenter les conditions expérimentales propres à chaque SI.

3.2 Présentation des cinq principaux SIs traités

Nous avons présenté, au chapitre 2, deux procédures d'acquisitions conçues de sorte à optimiser le rapport signal sur bruit afin d'obtenir des spectres bruts de qualité satisfaisante avec un signal d'hélium bien visible au dessus du bruit (notre but étant de disposer de données exploitables pour effectuer des extractions de signaux d'hélium avant d'avoir recours aux traitements de données post-acquisition). Il s'agit d'acquisitions en mode chrono-SI et des double-acquisitions (avec et sans ZLP). Dans le premier cas, on doit seulement procéder à des corrections standards, des alignements et des sommations des spectres alors que la double-acquisition nécessite une reconstruction du ZLP plus complexe (voir section 2.5). En effet, avec la double-acquisition, pour permettre une amélioration de la qualité du signal par rapport à celle obtenue en chrono-SI, on doit augmenter la statistique du comptage en augmentant le temps d'acquisition. Pour cela on décale la fenêtre spectrale d'acquisition de sorte à exclure le ZLP, on enlève le "blankeur" et on choisit un temps d'acquisition important, s'approchant de la valeur limite avant la saturation du détecteur CCD. Or ce temps peut devenir conséquent. Nous avons d'ailleurs observé qu'il se produit dans la plupart des cas (typiquement pour des temps d'acquisition supérieurs à 20 minutes) un décalage spatial entre les deux SIs (avec et sans ZLP) ainsi que des variations d'intensité non négligeables. Ces deux effets sont respectivement dus à une dérive spatiale de l'échantillon et à une diminution de l'émission de la pointe pendant l'acquisition du SI sans ZLP. La double acquisition demande donc plus de précautions et de temps de traitement que le chrono-SI. On doit aligner les deux SI à la fois spatialement et spectralement et la reconstruction du ZLP n'est réussie que dans les cas où les décalages ne sont pas très importants. Pour la plupart des acquisitions faites avec le STEM VG, les effets de dérivée spatiale de l'échantillon et la chute du courant d'émission restent pénalisants pour la double acquisition. Les acquisitions des données ont donc été faites, principalement en mode chrono-SI. La procédure de la double-acquisition ayant néanmoins été testée, nous avons retenu les résultats obtenus dans le cas du SI N°2 dont la reconstruction du ZLP nous a paru le plus convenable (moins de dérive que les autres cas). La double-acquisition a surtout été utilisée pour les échantillons examinés avec l'Ultra STEM. Nous la reverrons donc plus en détails au chapitre 4.

Les conditions expérimentales d'acquisition des cinq SI sont résumées dans le tableau 3.1.

SI	Mode d'acquisition	Taille du SI en pixels	Taille du pixel (nm)	Nombre de spectres par pixel	Temps d'acquisition par spectre (s)	Dispersion en énergie (eV/canal)	Résolution spectrale (eV)
1	chrono-SI	65×65	0.85	20	0.007	0.05	0.45
2	chrono-SI double-acquisition	65×65	0,75	10	0.15/0.01	0.05	0.45
3	chrono-SI	94×127	1.5	20	0.003	0.09	0.4
4	chrono-SI	25×50	2.3	20	0.002	0.05	0.4
5	chrono-SI	45×45	3.75	20	0.0035	0.05	0.5

TABLE 3.1 – Résumé des conditions expérimentales des cinq SIs.

Le temps d'acquisition utilisé dépend des conditions d'émission de la pointe. Lors de l'enregistrement de SI avec le ZLP, plus le courant d'émission est grand, plus de temps d'acquisition sera faible pour ne pas saturer la CCD. Le temps d'acquisition optimal propre à chaque SI a été établi après une phase d'essais de sorte à permettre de maximiser le rapport signal sur bruit sans saturation du détecteur CCD. Nous avons aussi calibré les angles de convergence, α , et de collection, β , pour les diaphragmes utilisés : $\alpha = 7$ mrad et $\beta = 4.6$ mrad.

Dans la suite de ce chapitre, on considère les SIs obtenus après corrections des artéfacts, alignements spectraux et sommations des spectres pour chaque pixel (voir chapitre 2, section 2.5.C).

3.2.1 SI N°1

Une image extraite du SI N°1, pour une gamme d'énergie allant de 23.4 à 23.6 eV, ainsi qu'une image HAADF, acquise simultanément, sont montrées sur la figure 3.2. Ces images suggèrent la présence d'une petite bulle (avec un diamètre inférieur à 6 nm). Pour confirmer qu'il s'agit bien d'une bulle (contenant de l'hélium) et non d'une cavité, nous avons extrait deux spectres de ce SI : Le premier (tracé en vert sur la figure 3.2.b) étant associé aux pixels correspondant à une localisation spatiale dans la bulle, donne un signal matrice+hélium. Le deuxième (tracé en bleu) provient des pixels localisés au voisinage proche de la bulle et est donc supposé correspondre à un signal matrice sans hélium. Sur le spectre acquis sur la bulle, on distingue :

- le ZLP (on en montre seulement une partie sur la figure 3.2.b).
- le plasmon du fer pur dont le maximum se situe à $23.8 \text{ eV} \pm 0.4$.
- un pic bien distinguable à une énergie de 23.5 eV, superposé au plasmon du fer.

Ce pic est attribuable à la présence d'hélium dans la bulle. La difficulté majeure des analyses consiste à l'extraire du plasmon du fer.

- la présence de la raie M du fer vers 57.8 eV (nous nous sommes servi de la position de cette raie comme repère pour la calibration du spectre sans ZLP, lors des doubles acquisitions).
- entre le ZLP et le plasmon du fer, des structures possiblement dues à l'oxydation du fer ou des effets d'interfaces matrice/bulle.

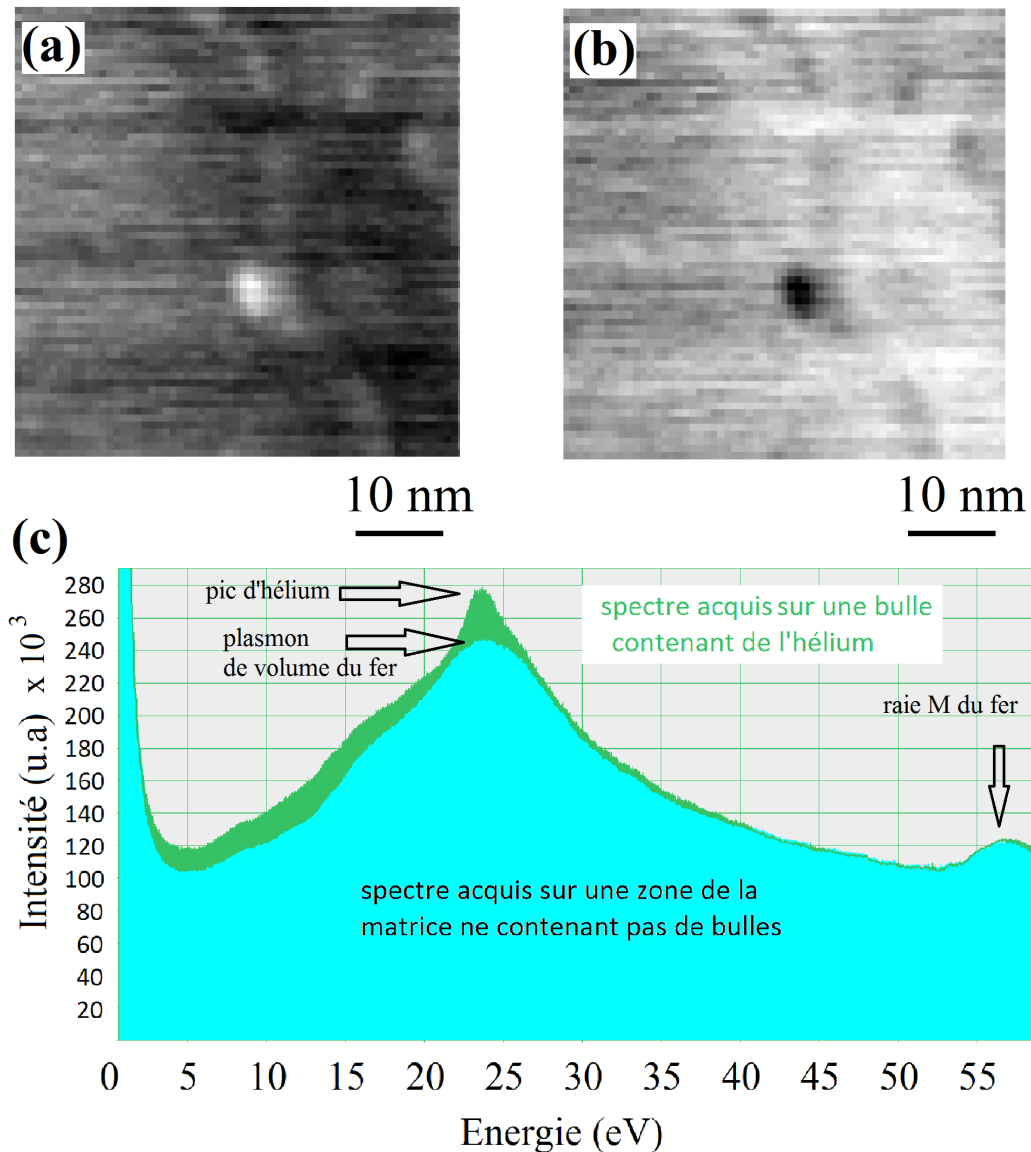


FIGURE 3.2 – SI N°1 acquis sur une zone spatiale contenant une bulle d'hélium : (a) Image correspondant à une gamme d'énergie allant de 23.4 à 23.6 eV. (b) Image HAADF (c) Deux spectres extraits du SI N°1 : l'un acquis sur la bulle et l'autre au voisinage proche de la bulle.

3.2.2 SI N°2

Le SI N°2 est montré sur la figure 3.3. Il est acquis sur une zone contenant deux bulles avec des diamètres assez similaires.

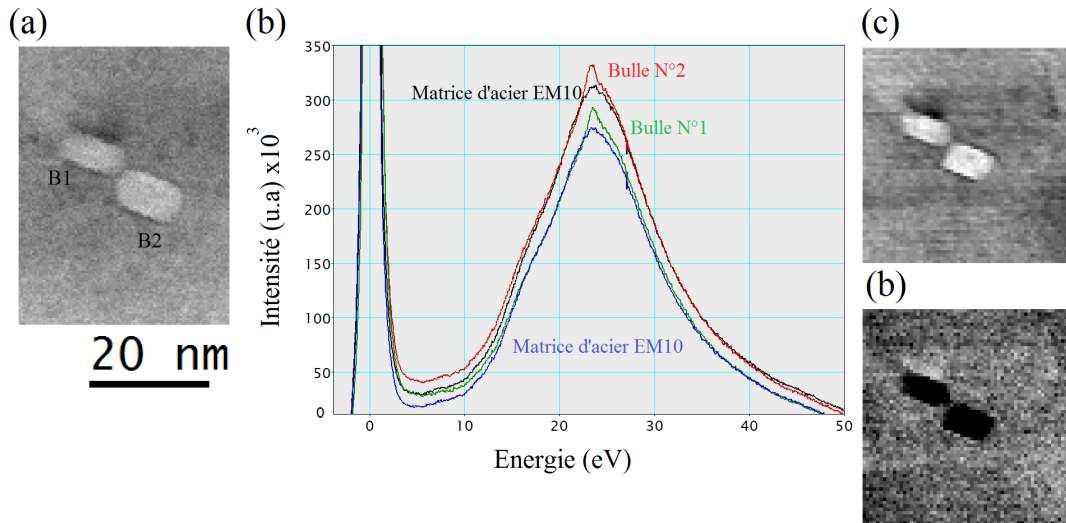


FIGURE 3.3 – SI N°2 : (a) Image BF avant acquisition du SI, (b) Spectres extraits du SI, (c) Image extraite du SI pour une gamme d'énergie allant de 23.4 à 23.6 eV, (d) Image HAADF acquise simultanément au SI.

Une image BF (Figure 3.3.a) acquise avant l'acquisition du SI, montre deux bulles (B1 et B2). On montre ensuite quatre spectres correspondants à des extractions sur différentes zones spatiales (Figure 3.3.b) :

- Les spectres vert (B1) et rouge (B2) correspondent à une somme de spectres extraits sur la totalité des pixels correspondants à chacune des deux bulles.
- Deux autres spectres, qui correspondent à des sommes de spectres extraits sur deux zones de matrice en dehors des bulles.

Les deux bulles présentent un pic attribuable à la présence de l'hélium. On montre sur la figure 3.3.c, une image extraite du SI pour une gamme d'énergie allant de 23.4 à 23.6 eV. Enfin, une image HAADF acquise simultanément avec le SI est montrée (Figure 3.3.d). Il y a un léger décalage spatial entre les images pris avant et pendant l'acquisition du SI. On voit aussi que, selon qu'on considère l'image BF, HAADF ou celle extraite du SI, l'estimation des limites des contours des bulles varie légèrement.

3.2.3 SI N°3

Le SI N°3 est acquis sur une large zone spatiale. On y observe sept bulles qui présentent des formes facettées. Ces bulles ont été numérotés de 1 à 7 (Figure 3.4.b).

La taille du pixel sur l'image HAADF correspondante était de 1.5 nm. On constate la présence d'effets de contamination bien visibles sur les images. Les données restent cependant exploitables, puisque les sept bulles sondées présentent un fort signal d'hélium avec des pics d'hélium d'intensité et de positions variables. Afin de comparer ces pics, nous avons tracé tous les spectres ensemble sur la figure 3.4.b puis, pour les visualiser bulle par bulle, nous avons retracé séparément les spectres sur la figure 3.5.

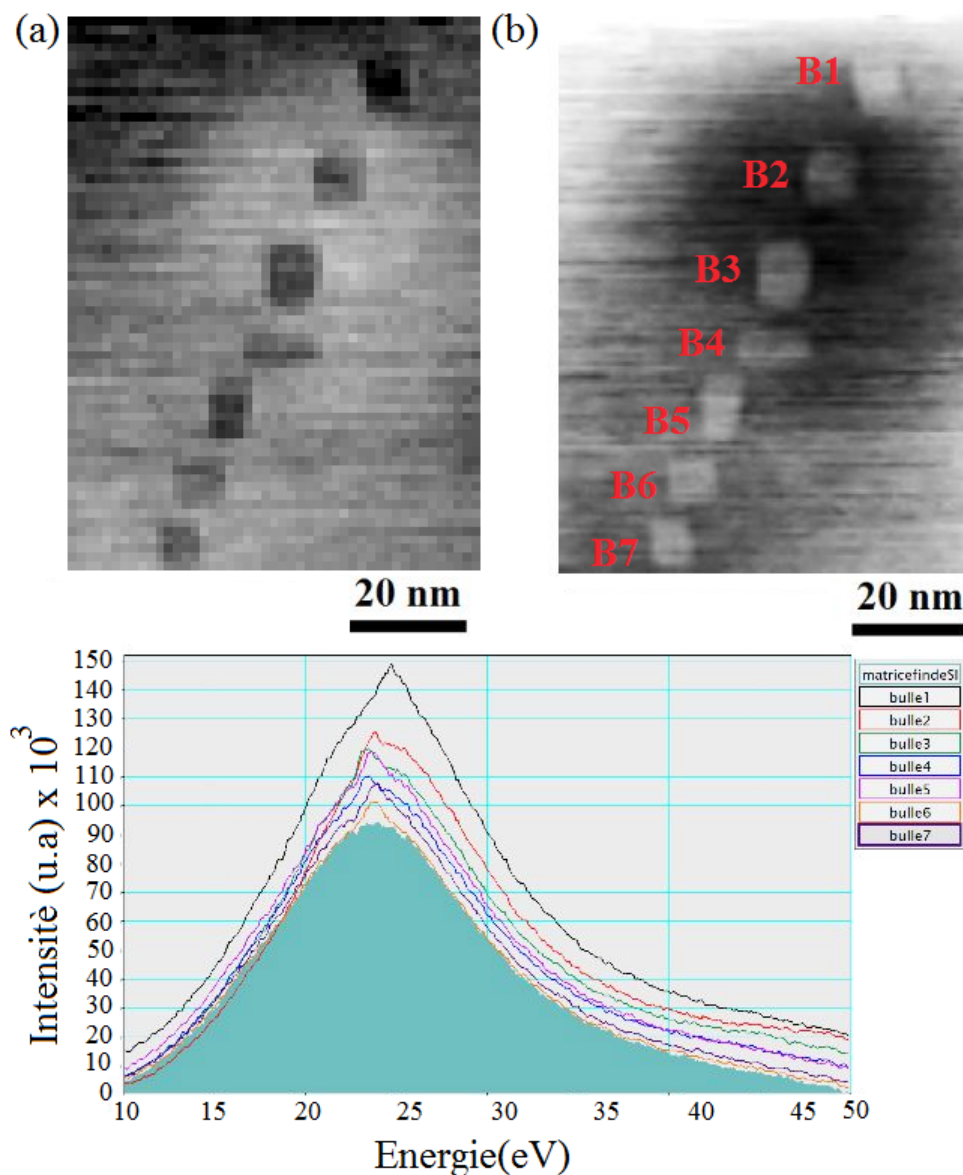


FIGURE 3.4 – (a) Image HAADF, (b) Image extraite du SI N°3, pour une gamme d'énergie allant de 21.3 à 24.5 eV (b) (c) Spectres extraits des zones correspondantes aux sept bulles et d'une zone hors bulles (signal de la matrice).

Nous constatons qu'une augmentation de l'intensité du pic s'accompagne généralement d'un décalage de sa position vers les hautes énergies. Les positions spectrales vont de 23.2 eV à 24.7 eV.

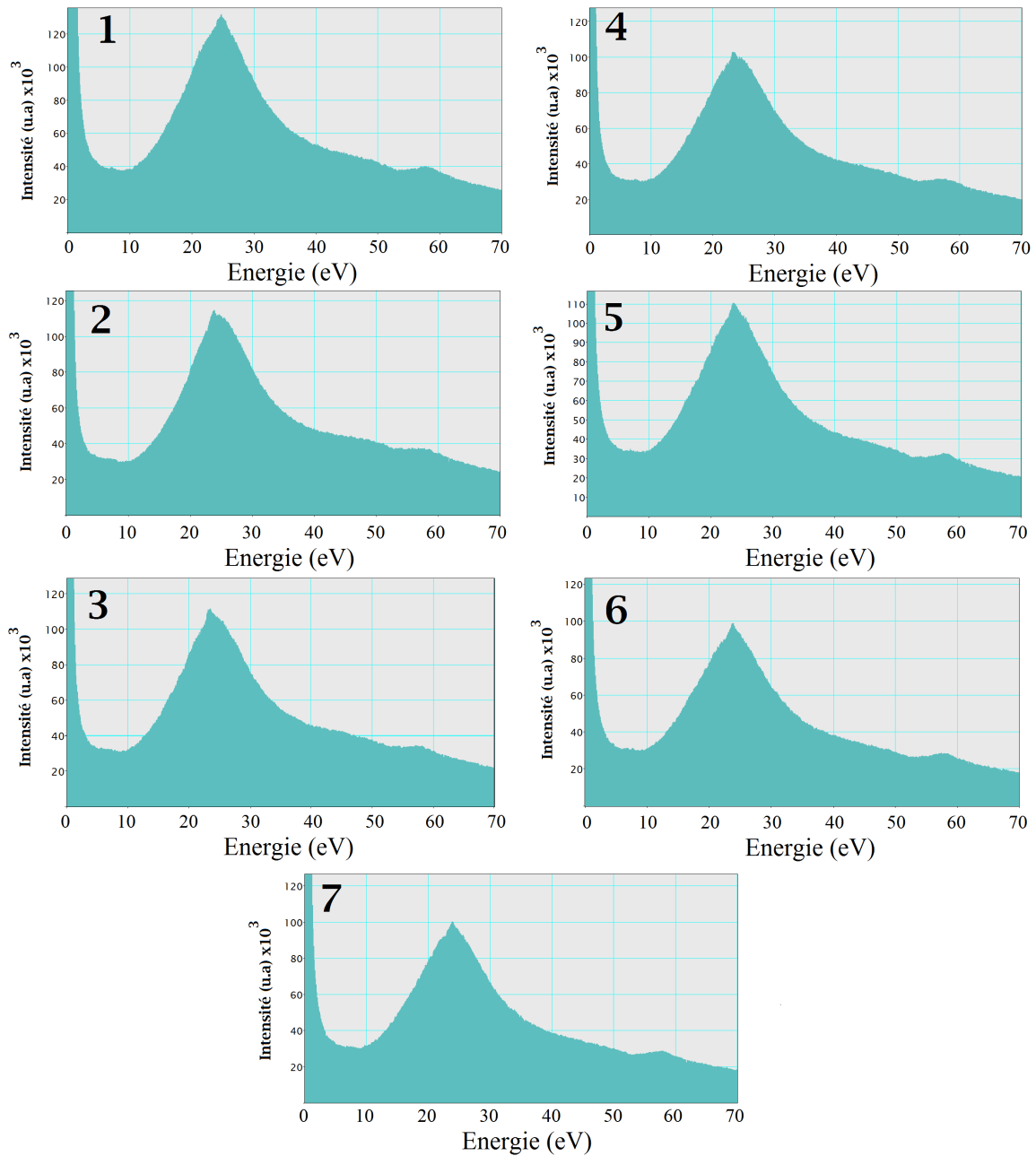


FIGURE 3.5 – Sept spectres obtenus en sommant des spectres extraits sur une étendue de 9 pixels sur des zones correspondantes aux sept bulles du SI N°3.

3.2.4 SI N°4

Le SI N°4, présenté sur la figure 3.6, semble a priori contenir huit bulles (avec présence d'hélium à l'intérieur des bulles confirmée par une signature spectrale apparente) et une cavité (on n'observe pas sur les données brutes de signature spectrale particulière qui pourrait être attribuée à l'hélium).

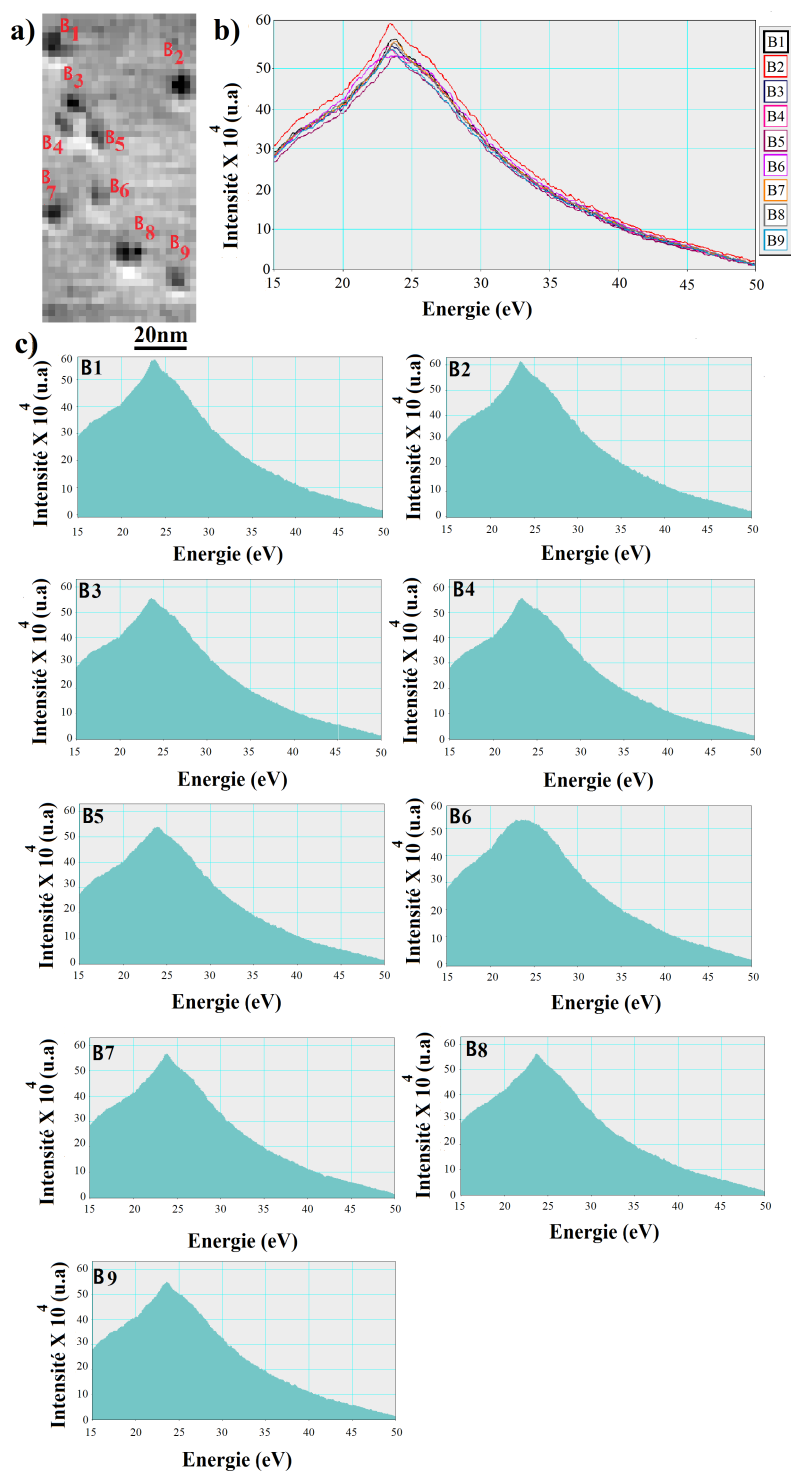


FIGURE 3.6 – Spectres extraits sur les 9 bulles du SI N°4.(a) Image extraite du SI pour la gamme de 21.3 à 24.8 eV, (b) Spectre acquis au centre de la bulle N°1, (c) comparatif des spectres EELS acquis pour les 9 bulles.(d) les 9 spectres présentés séparément.

3.2.5 SI N°5

Le SI N°5 est présenté sur la figure 3.7. La zone sondée correspond à une large étendue spatiale comportant plusieurs bulles, majoritairement localisées aux joints de grains. La résolution spatiale de cet SI est insuffisante pour permettre une quantification précise. Nous avons effectué un sondage global comparatif entre bulles se trouvant dans les grains et aux joints de grains : Les pics d'hélium détectés pour les bulles situées sur les joints de grain apparaissent à des valeurs en énergie légèrement plus élevées.

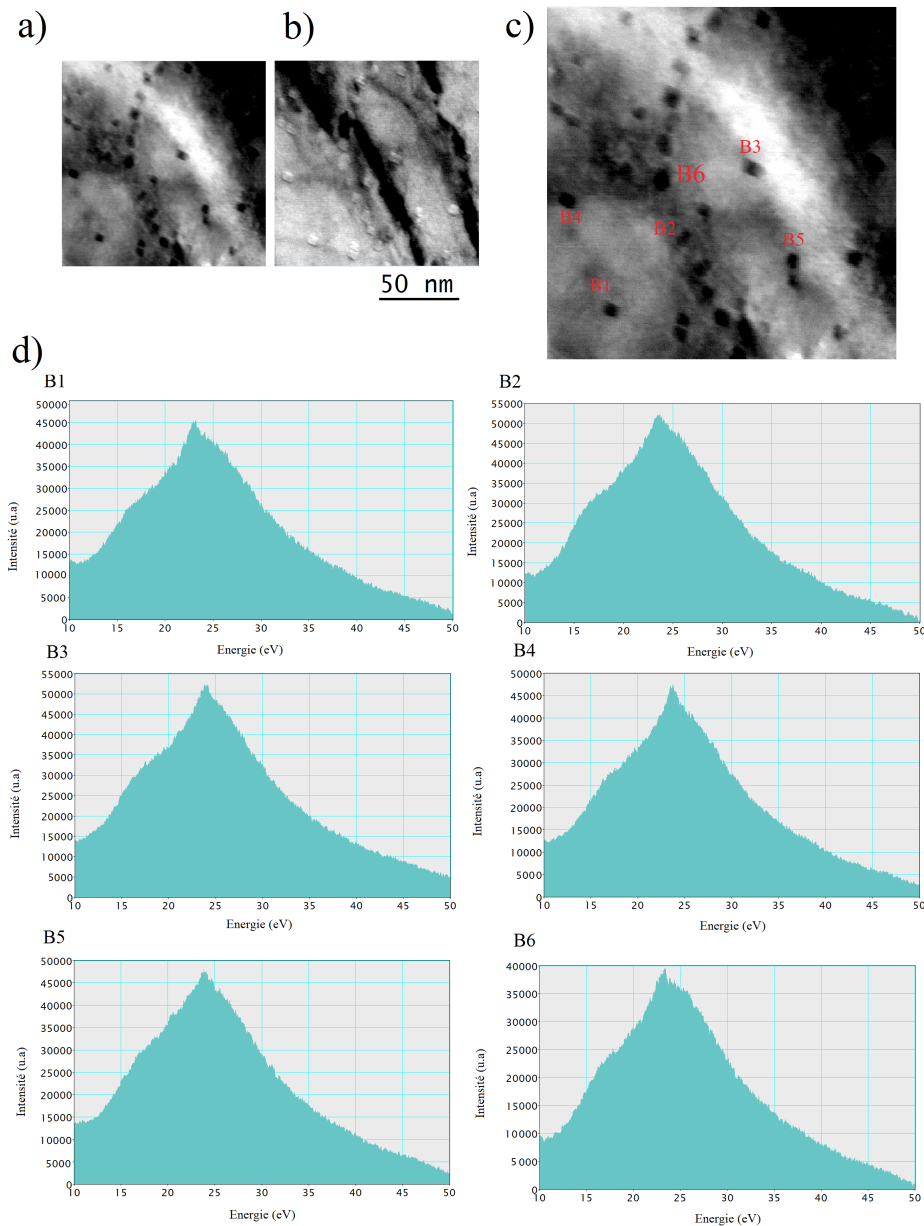


FIGURE 3.7 – mage HAADF (a) et BF (b) (acquises avant l'acquisition du SI N°5) de la zone sondée et spectres extraits du SI. (c) Image HAADF avec indication des bulles sélectionnées pour la quantification . (d) Spectres correspondants à ces bulles.

3.3 Quantification de l'hélium dans les bulles

La densité atomique en hélium d'une bulle, n_{He} , exprimée en nm^{-3} , est obtenue à partir de trois paramètres mesurés expérimentalement que sont l'intensité du ZLP (I_{ZLP}) celle du pic de l'hélium (I_{He}) et l'épaisseur de bulle traversée par le faisceau qu'on approxime au diamètre de la bulle (noté d et exprimé en nm). L'expression reliant n_{He} aux paramètres expérimentaux fait aussi intervenir une section efficace correspondant à la transition inter-bande de l'hélium. Or la section efficace va dépendre des paramètres expérimentales, en particulier des angles de collection et de convergence mais aussi de la fenêtre d'intégration choisie pour estimer les intensités des signaux. Dans la pratique, elle est estimée par un programme développé par Egerton [6]. On rappelle qu'il s'agit de mesurer le pic d'hélium correspondant seulement à la transition $1S \rightarrow 2P$, pour laquelle une section efficace a été estimée, par rapport à nos conditions expérimentales, à $9.1 \times 10^{-24} \text{ m}^2$. Nous pouvons donc écrire :

$$n_{He}(\text{nm}^{-3}) = \frac{I_{He}}{I_{ZLP}} \frac{10^6}{d * 9.1} \quad (3.1)$$

Nous devons donc, d'une part mesurer les diamètres des bulles et, d'autre part, extraire les signaux (ZLP et He) des spectres, puis estimer leurs intensités selon la fenêtre d'intégration choisie.

En ce qui concerne les mesures des diamètres, bien que nos observations confirment l'hypothèse d'une forme d'octaèdre tronqué des bulles, faute de résolution spatiale suffisante, nous avons, dans un bon nombre de cas, estimé les diamètres avec une approximation d'une forme sphérique. Nous reviendrons plus en détails, dans le chapitre 4, sur les mesures des diamètres. Nous verrons, plus particulièrement, l'importance de l'erreur que peut introduire l'approximation de la forme des bulles à une forme sphérique. En effet, la forme d'octaèdre tronqué a été mise en évidence pour des bulles d'hélium obtenues par implantations de matrices d'or, de cuivre et d'alliages fer-chrome [4]. De plus, observées à l'UltraSTEM, lors des rares examens que nous avons pu faire pour cet échantillon, les toutes petites bulles qui semblent avoir une forme sphérique lors des observations au STEM VG, montrent une forme facettée.

Pour les estimations des intensités, la phase la plus délicate concerne l'extraction du signal d'hélium. C'est donc ce point que nous décrirons en détail.

3.3.1 Extraction et estimation du signal d'hélium

Rappelons d'abord que pour pouvoir extraire le signal d'hélium, on doit veiller à ce que chaque SI soit acquis sur une zone spatiale qui comporte une ou plusieurs bulles bien distinctes et des zones de la matrice sans bulles afin de pouvoir comparer les signaux "matrice" et "matrice+hélium". Après une première phase de traitement post-acquisition visant à corriger et réduire les artéfacts de mesures (voir section 2.5.6) on procède à l'extraction du signal d'hélium. Nous disposons pour cela de trois méthodes :

- La méthode dite de différence spatiale consiste à extraire du SI considéré, deux spectres (pris sur un ou plusieurs pixels) provenant de deux zones spatiales différentes. Le premier spectre pris à l'intérieur de la bulle est supposé correspondre à un signal "matrice+hélium" (S_{m+He}). Le deuxième pris sur une zone spatiale supposée ne pas contenir de l'hélium (on prend des pixels se trouvant en dehors de toutes bulles, généralement aux alentours proches) est supposé correspondre à un signal "matrice simple" sans hélium (S_m). On procède ensuite à une normalisation des spectres puis on obtient le signal de l'hélium en procédant à la soustraction des deux spectres normalisés :

$$S_{He} = Spec_{m+He}^{Normalis} - Spec_m^{Normalis} \quad (3.2)$$

L'un des inconvénients de cette méthode est que le signal de la matrice sans hélium est variable et n'est pas équivalent à la contribution de la matrice au signal "matrice+ hélium" (voir la section 3.4.A.).

- La deuxième méthode consiste à modéliser le signal de la matrice (ou celui de la matrice+hélium) en utilisant un ajustement par une ou plusieurs gaussiennes. Nous présenterons, dans la section 3.4.B, les trois variantes de cette méthode testées et comparées sur des cas typiques des données que nous avons eu à examiner.
- La troisième méthode est basée sur l'utilisation des méthodes d'analyse à variables multiples (MVA) décrites au chapitre 2. Ces traitements sont particulièrement intéressants dans le cas de faible signal d'hélium. Dans ce cas, on effectue une première phase de dé-bruitage des signaux par analyse en composantes principales (PCA) et on procède ensuite à une séparation des composantes par une analyse en composantes indépendantes (ICA). Ainsi on devrait théoriquement pouvoir séparer le signal spectroscopique de l'excitation des atomes d'hélium de celui des excitations de type plasmon du fer. En réalité, la séparation ne sera jamais totale mais permet néanmoins une meilleure extraction du signal d'hélium qu'avec les deux précédentes méthodes (voir section 3.4.C).

3.3.2 Paramètres fixés par l'expérimentateur

3.3.2.1 Choix de la zone spatiale correspondante à la bulle

Il est évidemment préférable d'effectuer les quantifications sur des spectres sommés sur la totalité de la bulle, puisque cela permet d'une part d'améliorer les statistiques et d'autre part de prendre en compte la densité sur toute la bulle et non en un point donné. La sommation sur plusieurs pixels permet ainsi d'avoir un signal total hélium+matrice mieux défini (Figure 3.8). Mais pour les grandes bulles (diamètres supérieurs à 10 nm) le pic d'hélium peut se décaler en position d'un pixel à l'autre de la bulle ; effet qu'il ne faut pas négliger lors de la sommation des spectres, spécialement lorsqu'il s'agira des données obtenues après un traitement MVA. Nous reviendrons sur ce point lors des présentation des résultats (à la section 3.4).

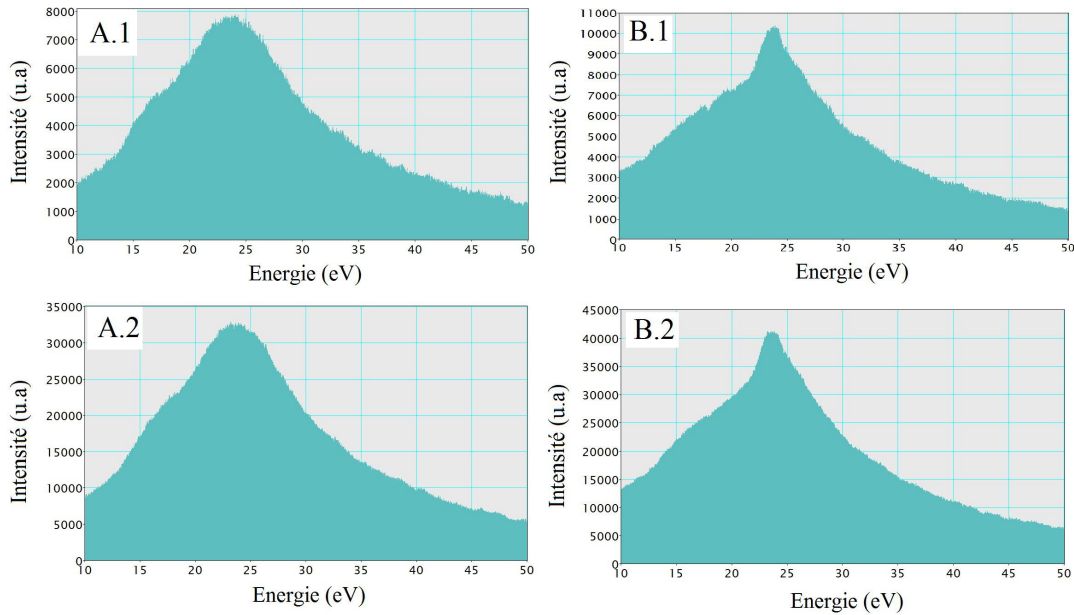


FIGURE 3.8 – Comparaison entre signaux de matrice d’acier seule (A) et de matrice+hélium (B) correspondant à une extraction sur un seul pixel (A.1) (B.1) ou en procédant à une sommation de spectres sur 4 pixels (A.2) (B.2).

3.3.2.2 Choix de l’étendue spectrale

Un spectre (haute résolution) de pertes d’énergie de l’hélium atomique a été présenté pour la première fois par Chan et al. [5, 10]. Ils y appliquent des ajustements par des gaussiennes pour la série de pics et une fonction d’ajustement de type tanh pour le fond (Figure 3.9). On constate que, lorsque la résolution spectrale le permet, le signal obtenu pour l’hélium comprend plusieurs contributions liées aux différentes transitions possibles de l’état fondamental 1S vers des états excités (2P, 3P et ainsi de suite). Or, les deux premiers signaux sont séparés d’environ 2 eV et dans nos données, on dispose de résolutions spectrales aux alentours de 0.45-0.50 eV. Si on considère que nous sommes capables, via nos traitements du signal, de distinguer les deux signatures pour les deux premières transitions, $1S \rightarrow 2P$ et $1S \rightarrow 3P$ (ce qui semble être le cas ; voir section 3.4) nous devons donc bien choisir l’étendue de l’intervalle prise pour l’estimation de l’intensité du signal afin qu’elle corresponde uniquement à la transition $1S \rightarrow 2P$.

Pour nos données, une étendue de 2 eV centrée sur le signal principal semble être un choix raisonnable et justifié puisque il inclut la majeure partie du pic correspondant à la transition $1S \rightarrow 2P$ sans inclure le pic $1S \rightarrow 3P$. Signalons aussi qu’expérimentalement les pics correspondants à ces différentes transitions se retrouvent plus élargis que ceux dans la modélisation de Chan et al [10].

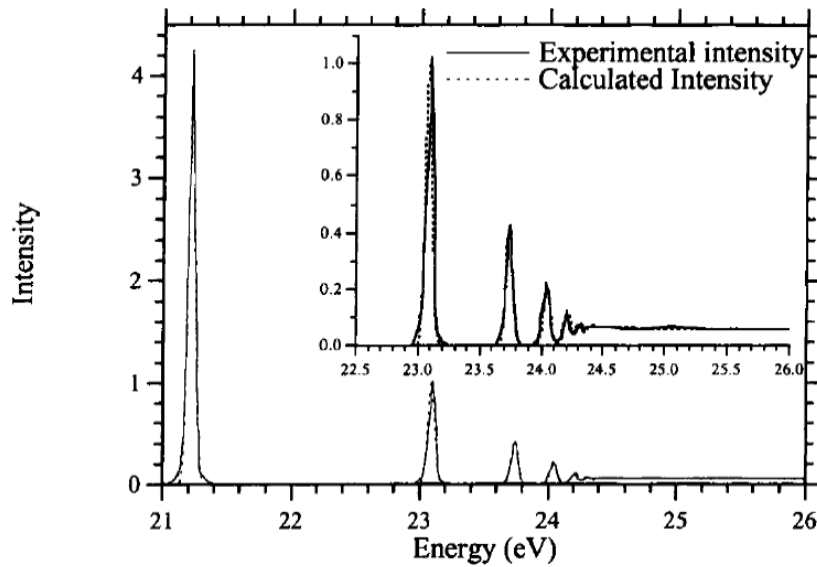


FIGURE 3.9 – Spectre de perte d'énergie haute résolution de l'hélium atomique [10].

3.3.2.3 Délimitation du signal d'hélium correspondant à la transition $1S \rightarrow 2P$ et estimation de l'aire sous la courbe

L'extraction du signal se fait en plusieurs étapes. Selon la méthode choisie (soustraction de signaux, ajustements de courbe ou séparation par ICA) nous aurons, une fois l'extraction du signal de l'hélium effectuée, à délimiter le signal dans le but d'estimer l'aire sous la courbe permettant la quantification de la densité. Nous avons dans un premier temps suivi la méthode de Walsh [5] qui consiste à fixer un fond en considérant la limite entre la transition $1S \rightarrow 2P$ et la transition $1S \rightarrow 3P$. On l'applique sur le signal obtenu par soustraction (signal d'hélium-signal de la matrice) ou sur une composante indépendante extraite avec signal majoritairement lié à l'hélium. La procédure de délimitation du signal proposée par Walsh est décrite sur la figure 3.10 [5]. Rappelons qu'il s'agit, dans ce cas, du signal obtenu par la méthode de différence spatiale.

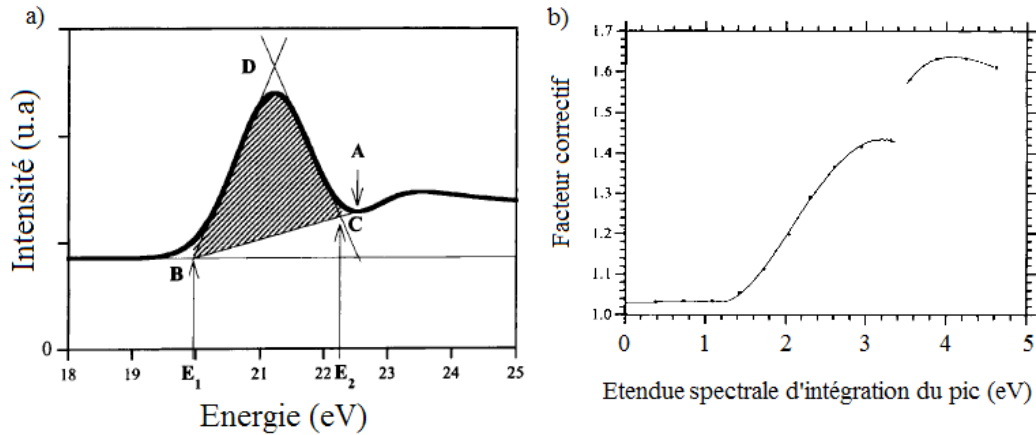


FIGURE 3.10 – Méthode de délimitation du signal d'hélium proposé par Walsh [5]. a) schématisation de la méthode (expliquée dans le texte qui suit) b) le facteur correctif à appliquer à l'estimation de l'aire sous la courbe selon l'étendue d'intégration choisi.

1. On trace d'abord un fond horizontal et on définit un point de flexion entre le pic correspondant à la transition $1S \rightarrow 2P$ et celui de la transition $1S \rightarrow 3P$ (point A).
2. On trace ensuite deux droites encadrant le premier pic (transition $1S \rightarrow 2P$). On définit le point d'intersection B comme indiqué sur la figure 3.10.
3. Une quatrième droite reliant le point A et B est tracée. Cette droite sert à limiter l'aire sous la courbe à prendre en compte pour l'estimation de l'intensité du signal de l'hélium.
4. Enfin l'aire sous la courbe déterminée de cette façon, doit être multipliée par un facteur de correction C_0 (3.10.b). C_0 a été déterminé semi-empiriquement [5]. Il a été estimé en considérant l'erreur commise pour l'estimation de l'aire sous la courbe du ZLP selon la restriction de l'intervalle d'intégration en énergie ($E_2 - E_1$). Un calcul des valeurs que peut prendre ce facteur a été donné par Walsh [5]. Nous avons donc repris les principales valeurs de ce facteur qui sont fonctions de l'intervalle d'intégration en énergie ($E_2 - E_1$) :

$$C_0 = \begin{cases} 1,034 & \text{pour } E_2 - E_1 < 1,3eV, \\ 1,9132 - 1,799(E_2 - E_1) + 1,1845(E_2 - E_1)^2 - 0,27159(E_2 - E_1)^3 \\ + 0,019537(E_2 - E_1)^4 & \\ \text{pour } 1,3eV < E_2 - E_1 < 3,4eV, \\ -8,3287 + 6,7499(E_2 - E_1) - 1,5115(E_2 - E_1)^2 + 0,11173(E_2 - E_1)^3 \\ \text{pour } 3,4eV < E_2 - E_1 < 4,7eV & \end{cases} \quad (3.3)$$

Nous verrons dans la suite que d'autres choix de délimitation de ce fond résiduel peuvent être appliqués (Figure 3.34 à la section 3.4.C.b.iii).

3.4 Résultats

3.4.1 Extraction par la méthode de différence spatiale

Avec cette méthode (utilisée dans [5]) on soustrait un signal correspondant à une zone sans bulle à un signal pris dans une bulle contenant de l'hélium (les deux signaux étant normalisés au préalable). Or, selon le signal de matrice utilisé et l'étendue spectrale de la normalisation, nous obtenons des résultats qui peuvent différer d'un facteur supérieur à 2. Ceci est dû, en grande partie, au fait que le signal de la matrice n'est pas tout à fait le même si on le prend spatialement dans ou en dehors de la bulle. Quatre exemples d'ensembles (signal matrice et signal "matrice+hélium" normalisés) sont montrés sur la figure 3.11. Le signal normalisé de la matrice ne se confond pas complètement avec la contribution de la matrice dans le signal "matrice+hélium". Cette méthode reste donc très imprécise et la quantification de la densité d'hélium qu'elle permet est très approximative.

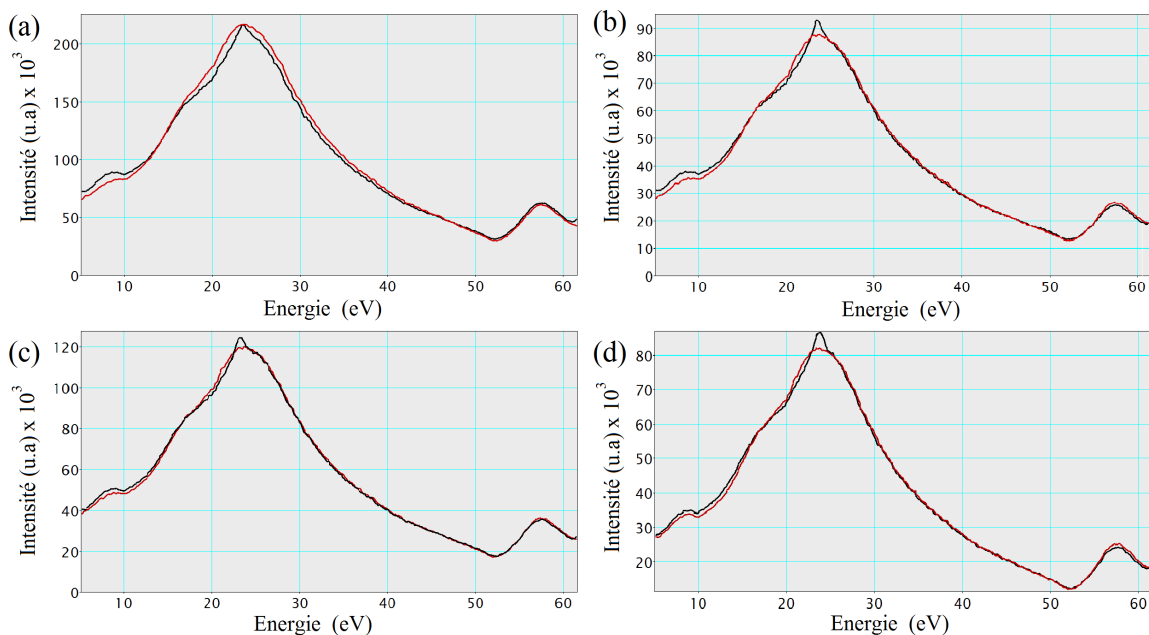


FIGURE 3.11 – Exemples d'application de la méthode d'extraction du signal basée par la différence spatiale (spectre "matrice seule" tracé en rouge et spectre "matrice+bulle", tracé en noir). Ces spectres ont été normalisés sur une étendue spectrale allant de 5 à 62 eV incluant le plasmon et la raie M du fer.

3.4.2 Extraction par la méthode d'ajustement par des gaussiennes.

Les ajustements de courbes, réalisés avec le logiciel Igor Pro, permettent ensuite l'extraction du signal d'hélium et les calculs de l'aire sous la courbe correspondante par des procédures semi-automatiques. On présente trois variantes :

Méthode "Frécharde"

Cette méthode a été employée dans des travaux effectués sur les mêmes échantillons que nous avons examiné [1]. Le fond a été modélisé à partir de spectres contenant à la fois le signal de l'hélium et celui de la matrice en masquant le zone du pic d'hélium. Une seule gaussienne est donc ajustée sur deux fenêtres encadrant le signal de l'hélium. Cette méthode reste très laborieuse et il n'est pas toujours possible d'ajuster correctement la contribution de la matrice par une seule gaussienne. Or on dispose sous Igor Pro d'un large ensemble d'outils d'ajustement de courbe et en particulier d'une procédure permettant la détection de pics (repérage des positions des pics composant un signal complexe mais aussi intégration direct de ces pics). C'est cette approche de détection semi-automatique de pics que nous avons mis à profit dans la suite pour extraire le signal de l'hélium.

Ajustement optimisé par la détection semi-automatique des pics

Nous avons utilisé une procédure semi-automatique de détection et d'ajustement de pic, dite "multi-fit", avec laquelle on peut choisir de fixer ou de laisser libre un nombre de paramètres tels que l'étendue de l'ajustement, le nombre de pics à détecter, la nature des pics (gaussiennes, lorentziens, combinaison de gaussiennes/ ou de lorentziens) le niveau de lissage et le niveau de bruit. Cette procédure permet l'ajustement de soit le signal de la matrice seule soit celui de la matrice +hélium.

L'ajustement du signal de la matrice seule, sans hélium

On ajuste un spectre expérimental acquis en position 2 qu'on suppose correspondre au signal matrice (Figure 3.12). Selon les cas et l'étendue spectrale considérée, l'ajustement se fait par une seule ou une somme de gaussiennes (Figure 3.13). La forme du signal de la matrice obtenue peut être utilisée ensuite comme signal à soustraire au signal matrice+hélium pour en extraire le signal d'hélium, le seul paramètre libre étant l'intensité. Il reste toutefois un fond résiduel après la soustraction. Pour séparer la contribution de l'hélium de ce fond résiduel après soustraction, on applique la méthode décrite à la section (3.3.A.a.iii) Enfin, le pic d'hélium peut être lui aussi ajusté par une gaussienne.

L'ajustement du signal "matrice + hélium" ¹

On doit, dans ce cas (Figure 3.12 : spectre expérimental acquis en position 1) choisir une étendue spectrale restreinte entourant la région d'apparition du pic d'hélium. Cet ajustement revient à décomposer le signal en gaussiennes servant à ajuster le plasmon du fer (Figure 3.12 courbe en bleu) et une seule gaussienne servant à ajuster le pic d'hélium (Figure 3.12 courbe en vert). L'intensité du pic d'hélium est ainsi estimée directement, sans avoir recours à la délimitation du fond résiduel (Figure 3.12 : l'intensité du pic d'hélium correspond, dans ce cas, à l'aire sous la courbe de la gaussienne en vert).

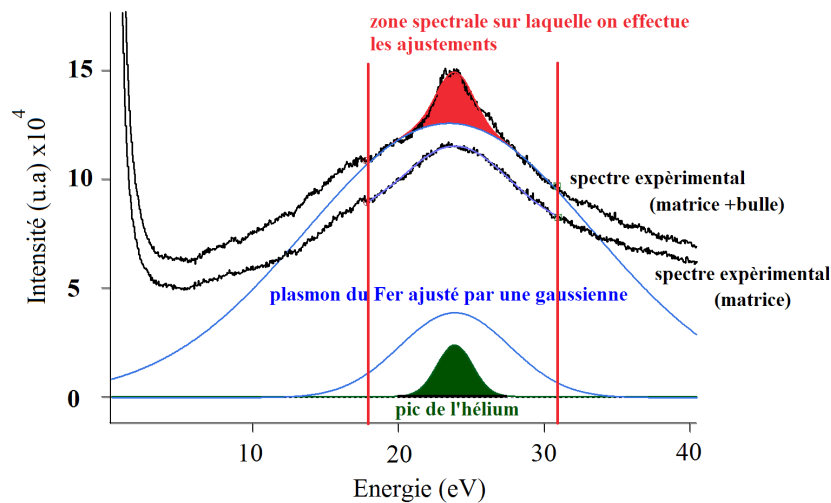


FIGURE 3.12 – Extraction du signal de l'hélium et estimation de l'aire sous la courbe selon différentes méthodes. Deux spectres expérimentaux sont tracés en noir (en haut : celui correspondant à un signal de la matrice avec bulle, plus bas celui correspondant au signal de la matrice sans bulle). La zone spectrale considérée par l'ajustement est indiquée par les deux traits rouges. Pour cette zone, le signal du plasmon de fer peut être ajusté par une seule gaussienne (courbes bleues). Le pic d'hélium et l'aire sous la courbe correspondante peut être estimée selon plusieurs méthodes (montrée sur cette figure en rouge et en vert selon la méthode employée).

Nous avons décidé de retenir cette dernière variante de la procédure d'ajustement puisqu'elle permet d'obtenir des résultats plus fiables et avec des traitements plus simples que les deux précédentes. En effet, on peut juger la qualité des trois variantes d'abord selon leurs capacités à reproduire le plus fidèlement possible le signal (matrice+hélium) puis selon leurs capacités à bien extraire le signal de l'hélium. Pour le premier critère, l'ajustement du signal total (matrice +hélium) par des gaussiennes via une procédure de détection de pic est incontestablement la plus satisfaisante. Par contre, pour le deuxième critère, il devient moins évident de se prononcer. Pour les variantes, la fiabilité de l'estimation de l'intensité du signal d'hélium présente une

1. plasmon du fer, effets d'interfaces bulles/matrice...) et le pic de l'hélium

limite liée au fait que les résultats des ajustements varient selon l'étendue spectrale considérée. Selon les cas, on peut induire une sur (ou sous)-estimation du signal et même une non extraction du signal de l'hélium si ce dernier se distingue peu du signal de la matrice. Néanmoins, comparée aux autres méthodes (la différence spatiale et les deux autres variantes de l'ajustement par gaussiennes, la troisième variante permet une extraction plus satisfaisante du pic de l'hélium dans le cas où ce dernier est bien distinguable du reste du signal.

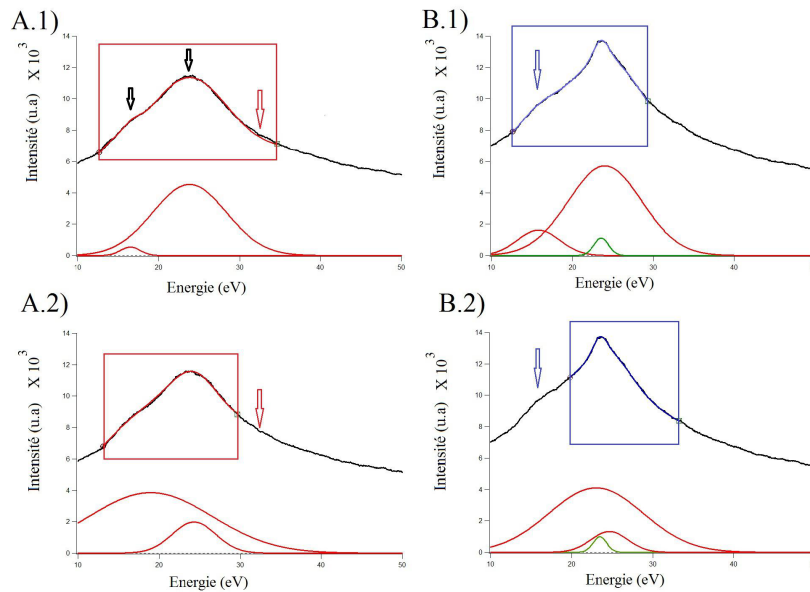


FIGURE 3.13 – (A) Ajustement du signal de la matrice par une somme de deux gaussiennes. Les deux gaussiennes seront différentes selon l'étendue spectrale choisie (les zones spectrales des ajustements sont indiquées par les rectangles rouges (A.1 et A.2). (B) Ajustement du signal matrice+hélium (deux gaussiennes pour le signal de la matrice (en rouge) et une gaussienne pour le pic d'hélium (en vert)). La somme des trois donne l'ajustement (en bleu) du signal expérimental.

Dans la pratique il s'agira de déterminer empiriquement les paramètres d'ajustement qui optimisent l'extraction du signal de l'hélium. Selon les cas, l'ajustement de la matrice se fera avec deux à trois gaussiennes dont les paramètres (position du maximum, amplitude et largeur à mi-hauteur) sont libres (Figure 3.13) En plus, la gamme spectrale choisie pour l'ajustement aura une influence non négligeable. Des exemples des effets de changement des paramètres sont montrés dans les figures 3.13 et 3.14. Malgré sa relative efficacité à extraire le pic d'hélium, on ne peut pas pour autant considérer cette méthode optimisée de détection et d'extraction, comme une séparation robuste des composantes du spectre total. En effet on trouve souvent plusieurs ajustements de qualité égale mais qui comportent des contributions supposée due à l'hélium différentes. On montre sur la figure 3.13, quatre cas d'ajustement : deux pour le signal de la matrice simple sans hélium (3.13.A) et deux pour le signal matrice+hélium (3.13.B). On peut y voir l'influence de l'étendue et de la localisation de la zone spectrale utilisée pour l'ajustement. Dans le cas de l'ajustement du signal

de la matrice simple, le signal présente une allure à deux bosses (indiquées par les flèches en noir, figure 3.13). Pour le premier ajustement (Figure 3.13.A.1) nous avons pris une zone spectrale incluant ces deux bosses et nous avons fixé le nombre de gaussiennes à deux. On voit qu'on ajuste bien le signal du côté des basses pertes d'énergies mais de l'autre côté, il y a un léger creux indiqué par la flèche rouge (Figure 3.13.A) qui rend l'ajustement un peu moins efficace. Nous avons donc testé un deuxième ajustement en restreignant la zone spectrale de sorte à exclure ce creux (Figure 3.13.A.2). Nous obtenons ainsi un autre ensemble de gaussiennes dont la somme permet d'ajuster le signal. On peut ainsi laisser les positions et les largeurs à mi hauteur, des gaussiennes composant le signal, comme paramètres libres d'ajustement. Dans le cas où on effectue un ajustement du signal matrice+hélium, on fixe le nombre de gaussiennes nécessaires pour ajuster tout le signal à trois maximum. Nous montrons deux exemples d'ajustement (Figure 3.13.B) avec deux zones spectrales ; une première incluant le pic "basse pertes d'énergie" du signal de la matrice et une deuxième l'excluant (pic indiqué par la flèches bleues ; voir figure 3.13.B.1 et 3.13.B.2). On obtient là aussi deux ensembles de deux gaussiennes servant à modéliser le signal de la matrice et une troisième gaussienne qu'on peut raisonnablement identifier comme le signal d'hélium. On remarque d'abord que celles modélisant la matrice sont assez similaires à celles trouvées dans l'ajustement de la matrice seule (à une différence d'intensité et un léger décalage spectral près). On peut aussi voir que la position de ce pic d'hélium (pic en vert, figure 3.13.B) reste la même, quelle que soit la zone spectrale d'ajustement alors que son intensité est très légèrement modifiée. Cette méthode rencontre aussi d'autres limites plus perceptibles dans le cas d'un faible signal d'hélium. La figure 3.14 en montre un exemple où on distingue visuellement un petit signal de l'hélium qu'on n'arrive pas toujours à extraire avec cette méthode.

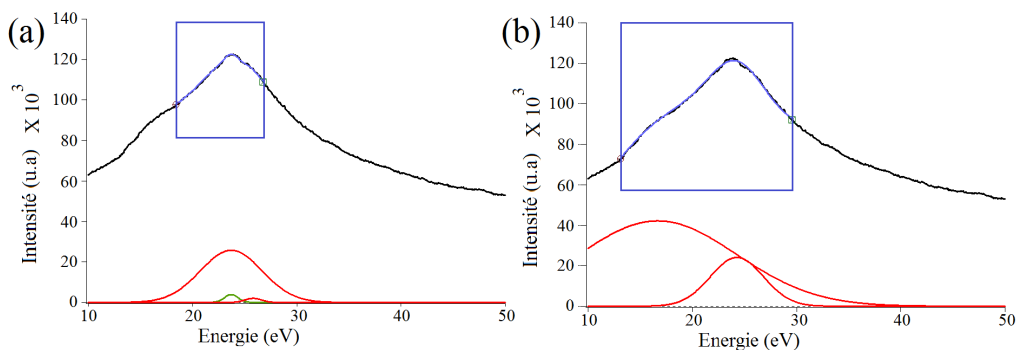


FIGURE 3.14 – Cas d'un faible signal d'hélium nécessitant des précautions lors des ajustements de courbes (la portion de la courbe indiquée en bleu indique l'étendue de l'ajustement). On peut voir que selon l'étendue spectrale prise pour l'ajustement, on ajuste différemment la contribution du plasmon de fer (par les deux gaussiennes en rouge) et ainsi on peut faire paraître ou pas une contribution de l'hélium (à gauche en vert).

3.4.3 Récapitulatif des résultats obtenus par la méthode des ajustements gaussiens

Les résultats obtenus par la méthode des ajustements gaussiens sont résumés dans le tableau 3.2.

SI	diamètre (nm)	Position du pic d'He (eV)	I_{zlp}	I_{He}	Densité (nm^{-3})	Pression (GPa)
SI 1						
Bulle	5,8	23,5	$4,934 \times 10^8$	$1,705 \times 10^6$	65,2	2,7
SI 2						
Bulle 1	9,9	23,4	$1,275 \times 10^8$	732682	63,5	2,6
Bulle2	10,4	23,3	$1,017 \times 10^8$	572524	59,2	2,3
SI 3						
Bulle1	8,4	24	$2,014 \times 10^8$	$1,272 \times 10^6$	82,3	4,6
Bulle2	10,7	23,6	$1,785 \times 10^8$	536313	30,7	0,7
Bulle3	10,5	23,4	$1,749 \times 10^8$	$1,121 \times 10^6$	66,8	2,9
Bulle 4	7,9	23,5	$1,708 \times 10^8$	762771	61,8	2,5
Bulle 5	8,4	23,8	$1,659 \times 10^8$	858449	67,4	3
Bulle 6	7,4	23,8	$1,618 \times 10^8$	839692	76,7	3,9
Bulle 7	6,3	24	$1,607 \times 10^8$	824633	81,5	4,5
SI 4						
Bulle 1	11,2	23,6	$1,489 \times 10^8$	890173	58,4	2,2
Bulle 2	9,5	23,5	$1,476 \times 10^8$	912278	71,2	3,4
Bulle 3	8,8	23,7	$1,466 \times 10^8$	818014	69,4	3,2
Bulle 4	9,3	23,2	$1,229 \times 10^8$	471058	45,1	1,3
Bulle 5	9,7	24	$1,222 \times 10^8$	483772	44,7	1,3
Bulle 6	8,8	VIDE	$1,219 \times 10^8$	une cavité		
Bulle 7	10	23,9	$1,214 \times 10^8$	749179	67,5	3
Bulle 8	11,9	23,7	$1,217 \times 10^8$	787741	59,5	2,3
Bulle 9	9,2	23,5	$1,212 \times 10^8$	752924	73,9	3,64

TABLE 3.2 – Récapitulatif des résultats obtenus pour l'estimation de la densité en hélium et pression des bulles par la méthode des ajustements par des gaussiennes du signal d'hélium. I_{zlp} et I_{He} sont obtenues par intégration dans une intervalle de 2 eV centrée respectivement au ZLP et au pic d'hélium.

Pour les 19 bulles sondées, une seule ne montre pas de signal d'hélium. Nous considérons donc que nous avons une cavité et 18 bulles. Nous reviendrons dans la suite sur ces résultats en les comparant avec ceux obtenus avec les méthodes utilisant des traitements MVA (voir section 3.4.C).

3.4.3.1 La densité en hélium (n_{He}) en fonction de l'inverse du rayon ($1/r$)

Le graphique de la figure 3.15 permet de visualiser la densité en hélium des bulles en fonction de l'inverse de leurs rayons : Les résultats (n_{He} , $1/r$) sont représentés par 18 points, de quatre couleurs différentes (la couleur d'un point indique le SI auquel est associé la bulle considérée).

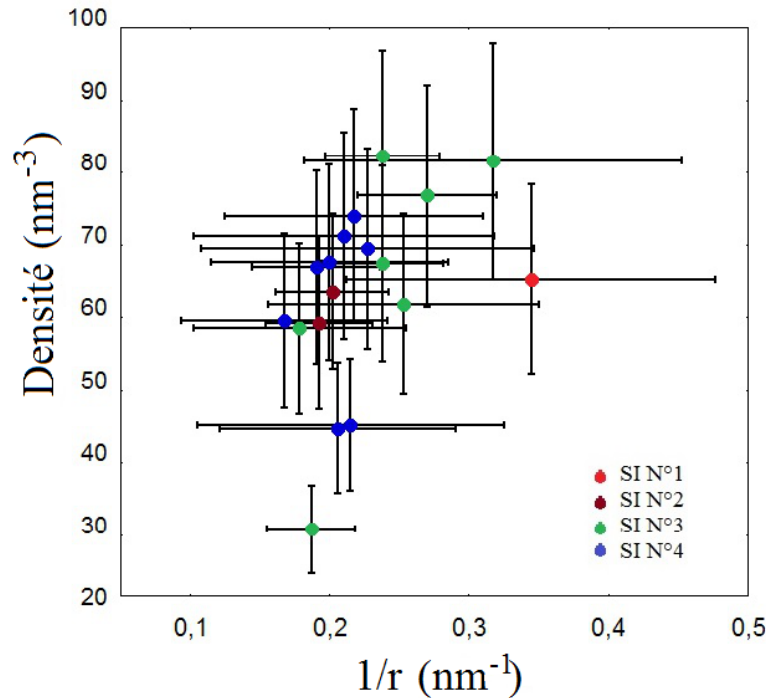


FIGURE 3.15 – Densité atomique en hélium des 18 bulles des quatre premiers SI en fonction des valeurs inverses de leur rayons.

Nous remarquons que :

Les points se concentrent dans une intervalle en densité allant de 55 à 75 nm⁻³. Globalement, plus les bulles sont petites en taille, plus elles sont denses en hélium. Ce qui est en accord avec les conclusions de l'étude entreprise par Fréchar et al. [1], même si l'effet est plutôt léger. Nos résultats indiquent par contre des densités plus élevées (jusqu'à un facteur 2) que celles trouvées par Fréchar et al. [1].

A noter aussi que parmi nos 18 bulles, certaines estimées de tailles similaires, montrent des densités assez différentes (une différence qui est en moyenne de l'ordre de 10 nm⁻³ mais qui peut aller à plus de 30 nm⁻³). Ces différences viennent d'une importante incertitude de mesure des diamètres des bulles qui induit à son tour une incertitude non négligeable dans les estimations des densités. En effet, les dimensions des bulles sont mesurées à partir des images BF et HAADF, qui ne sont que des projections 2D dans le plan perpendiculaire à la direction du faisceau et il est fort probable que des bulles qui montrent des dimensions similaires sur les images

HAADF/BF n'aient pas la même dimension dans la direction du faisceau. De plus, l'estimation de l'intensité du signal d'hélium comporte, elle aussi, une incertitude non négligeable. Nous allons d'ailleurs revenir, à la fin de ce chapitre, plus en détails sur les estimations des incertitudes expérimentales (voir section 3.7).

3.4.3.2 Décalage en énergie des positions des pics en fonction de la densité atomique en hélium des bulles

Comme nous l'avons signalé au premier chapitre (section 1.6.3) afin d'estimer la densité atomique en hélium dans une bulle, de nombreuses équipes [13–15] ont utilisé une méthode basée sur les spectres des pertes d'énergie mais exploitant, non pas l'intensité mais le décalage de la position du pic correspondant au seuil k de l'hélium, par rapport à une position de référence correspondant à l'énergie de la transition $1S \rightarrow 2P$ pour un atome d'hélium isolé.

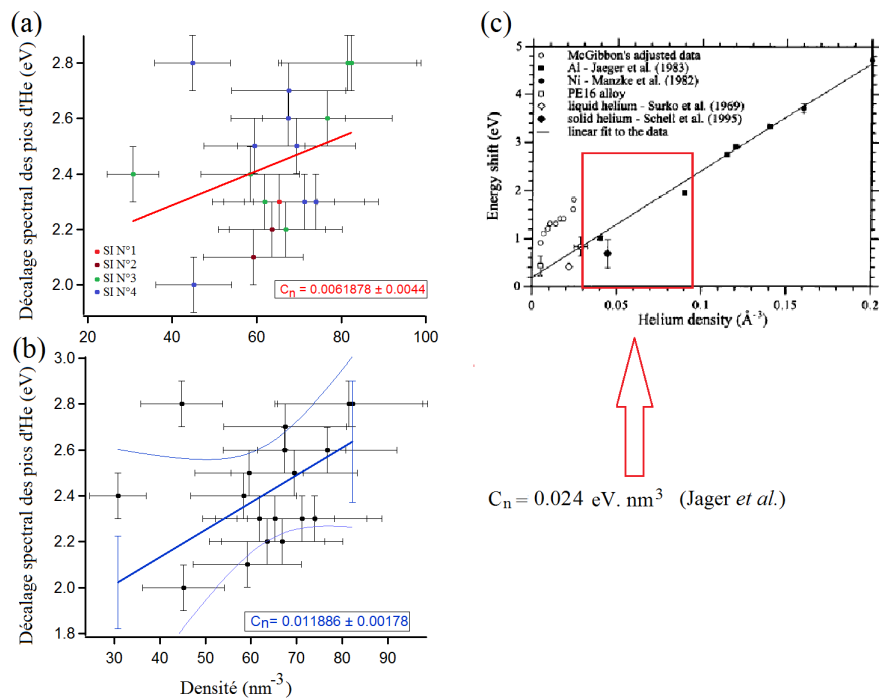


FIGURE 3.16 – Décalages des pics (par rapport à la position de référence de 21,2 eV) en fonction des densités atomiques en hélium des 18 bulles sondées dans les quatre premiers SI. (a) avec un ajustement linéaire sur les valeurs simples, (b) avec un ajustement avec une prise en compte des erreurs, (c) comparatif avec les résultats disponibles rapportés dans [5] (la gamme correspondante à nos résultats est encadrée en rouge : la valeur de C_n a été estimée par Jaeger et al à $0.024 \text{ eV} \cdot \text{nm}^3$).

Sur la figure 3.16, on montre la correspondance établie entre les densités atomiques (n_{He}) des bulles examinées et le décalage spectral (ΔE) des pics d'hélium correspondants. On peut essayer d'établir une relation linéaire entre ΔE et n_{He} afin d'estimer

un coefficient C_n défini comme suit :

$$\Delta E = C_n n_{He} + \delta \quad (3.4)$$

Un ajustement à moindres carrés, avec une pondération en fonction des erreurs, permet d'avoir une estimation de : $C_n = 0.011886 \text{ eV.nm}^3 \pm 0.00178$ et $\delta = 1.657 \pm 1.23$. C'est cette valeur que nous avons retenue (sans la prise en compte des erreurs, on trouve $C_n = 0.006 \pm 0.285$)

Le tableau 3.3 donne un comparatif des valeurs de C_n rapportées dans la littérature et notre estimation de cette dernière faite sur l'ensemble des 18 bulles sondées (Figure 3.16.B).

Auteurs	Lucas et al. [13]	Jäger et al. [14]	McGibboni et al. [15]	Walsh et al. [5]	Taverna [12]	Frécharde et al. [1]	C_n estimée à partir de nos résultats (Figure 3.16)
Matrice étudiée	Al	Al	Alliage PE16	Alliage PE16	Alliage Pd-Pt	Acier EM10	Acier EM10
C_n (eV .nm ³)	0,031	0,024	0,035	0,016	0,044	0,019	0,012

TABLE 3.3 – Coefficient de décalage spectral C_n estimé par différents auteurs

On constate que notre valeur est du même ordre de grandeur que celles trouvées dans d'autres études sur des divers matériaux, mais que les incertitudes dans les valeurs nous limitent, en effet, à un ordre de grandeur plutôt qu'une valeur précise pour ce coefficient.

3.4.3.3 Pression en fonction de $1/r$

Comme nous l'avons déjà évoqué au premier chapitre, l'estimation des pressions internes est un élément clé pour comprendre à la fois les mécanismes de croissance des bulles mais aussi leurs effets sur la structure du matériau "matrice".

Un bon nombre d'études (voir chapitre 1) stipulent qu'au delà d'un rayon de bulle critique, la présence d'hélium va induire une pression interne qui devra être équilibrée par l'énergie de surface. Toutefois, cela ne se produira qu'à des températures où la migration des lacunes est suffisante pour que cet équilibre soit établi. À la température ambiante, l'hélium peut fournir une sur-pression qui favorise la croissance de bulles. La pression interne d'une bulle va donc dépendre des conditions de formation et de croissance de cette dernière, d'où l'intérêt d'examiner expérimentalement s'il existe une relation linéaire entre la pression interne des bulles et l'inverse de leur rayon (voir section 3.5.B.g).

Il est clair que considérer l'hélium comme un gaz parfait semble inapproprié en vue des valeurs expérimentales des densités des bulles. Pour nos calculs des pressions internes, nous avons repris une équation proposée par Trinkaus [8] et reprise dans plusieurs études (voir section 2.8). On l'a appliqué donc pour la température de

formation des bulles (dans notre cas : $T = 550^\circ\text{C}$) on a donc $\nu = 4.81$ et on aboutit à la relation suivante entre la pression et la densité atomique :

$$P = 11.36n_{He}[(1 - 4.8n_{He})(1 + 4.8n_{He} - 46.08n_{He}^2) + 20.28n_{He}(1 - 4.8n_{He})^2 + 561.90(3 - 9.6n_{He})n_{He}^2 - 1152(1 - 4.8n_{He})n_{He}^2] \quad (3.5)$$

où les densités sont en \AA^{-3} et les pressions en GPa.

Les pressions internes des bulles estimées lors de nos études vont de 0,67 à 4,67 GPa. Ceci nous laisse penser que certaines de ces bulles sont dans un état surpressurisées avec des pressions au-delà de celle de l'hélium liquide [9]. Rappelons qu'un encadrement de la valeur de la pression interne a été suggéré par plusieurs auteurs [8, 13, 14], avec pour limite inférieure, une pression assurant l'équilibre avec la tension de surface, et pour limite supérieure, la pression nécessaire pour éjecter une boucle de dislocation :

$$\frac{2\gamma}{r} < p < \frac{2\gamma + \mu b}{r} \quad (3.6)$$

avec r le rayon de la bulle, γ la tension de surface ($\gamma \approx 2 \text{ N/m}$ pour le fer) μ représente le module de cisaillement du matériau constituant la matrice et b le vecteur de Burgers de la boucle de dislocation.

La figure 3.17 représente les pressions internes des bulles en fonction de l'inverse de leurs rayons. Les barres d'erreur indiquées pour les pressions ne tiennent compte que des erreurs estimées pour la densité atomiques des bulles.

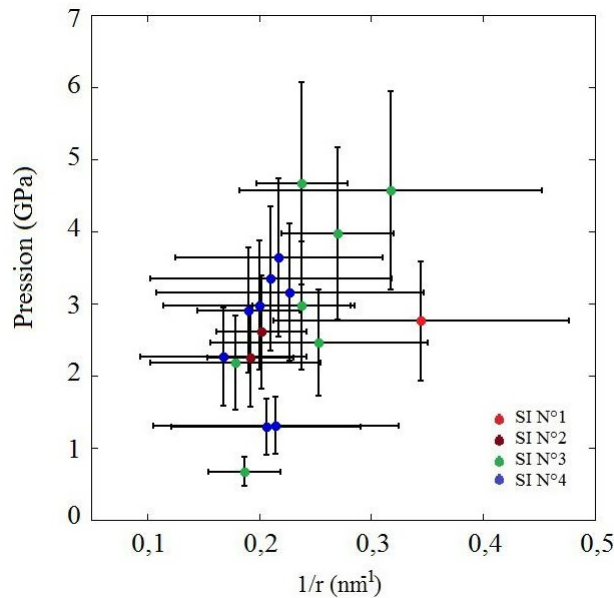


FIGURE 3.17 – Pression interne des 18 bulles dans les 4 premiers SI en fonction des valeurs inverses de leur rayons.

Un de nos objectifs était de vérifier l'hypothèse d'une relation linéaire entre la pression P et l'inverse du rayon de la bulle ($1/r$). En effet, une relation linéaire entre la

pression et l'inverse du rayon peut traduire un équilibre entre la tension de surface (bulle/matrice) et la pression interne de la bulle. Avec nos 18 valeurs, nous obtenons une régression linéaire liant la pression à l'inverse des rayons des bulles telle que :

$$P = a/r + \delta \text{ avec } a = 11.03 \text{ GPa.nm} \pm 4.95 \text{ et } \delta = 0.27 \pm 1.14.$$

Nos résultats montrent donc que les pressions internes des bulles sont au-delà des valeurs de pressions obtenues selon le modèle où on suppose un équilibre pression interne/tension de surface. Nous rediscuterons ce point plus en détails à la section 3.4.4.4.c. Nous avons aussi voulu vérifier s'il existe une éventuelle différence de pressions entre les bulles localisées sur les joints de grain et les autres. En effet, l'hélium ayant tendance à diffuser vers les joints de grains, si les pressions internes se révèlent plus importantes pour les bulles s'y trouvant, cela confirmerait l'importance de la précipitation hétérogène de l'hélium (précipitation assistée par les joints de grain) par rapport à la précipitation homogène. Le cas du SI N°5 présente la possibilité d'étudier cette question, les deux types de bulles étant présentes. D'une manière générale, nous n'avons pas remarqué une différence notable de la densité atomique. Enfin, nous avons aussi comparé nos résultats avec ceux de Frécharde et al. [1]. Nous avons noté qu'il y avait un ordre de grandeur de différence entre les pressions rapportées dans l'article [1] et nos résultats, alors que la différence entre les valeurs des densités trouvées lors des deux études n'était, au maximum, que d'un facteur 2. Nous avons donc révérifié notre équation avec les deux références de bases [5,8,12] et refait nos calculs à plusieurs reprises et nous avons conclu qu'il y avait un facteur manquant dans l'équation d'état utilisée par Frécharde pour passer des densités aux pressions. Nous rediscuterons des pressions internes des bulles à la section 3.4.4.4.c.

3.4.4 Extraction après traitements statistiques

Nous appliquons ici des méthodes multivariées décrites en chapitre 2 permettant de débruiter les données et, dans certains cas, de séparer les signaux venant de sources distinctes, en cartographiant leurs proportions respectives à la position de chaque pixel. La première étape est donc un débruitage et une réduction de dimensionnalité des données en appliquant un traitement par PCA.

3.4.4.1 Les traitements PCA

L'utilisation de la PCA va nous permettre de remplacer les variables initiales, par un nombre réduit de composantes principales dont les combinaisons linéaires permettent de rendre compte de la quasi-totalité de l'information, tout en excluant le bruit. La PCA va donc servir, d'une part, à débruiter les données et d'autre part, comme un prétraitement à l'ICA. Or la PCA se base sur l'exploitation de la redondance des signaux, privilégiant la mise en évidence de la plus grande variabilité. L'inconvénient que cela peut poser est que les composantes principales retenues pour la reconstruction des données vont reproduire essentiellement les grandes variations

associées aux pics de fortes intensités, au risque de cacher les pics plus faibles. En particulier, le signal d'hélium présente une intensité et des variations bien plus faibles que celles correspondantes d'une part au ZLP et d'autre part aux pics caractéristiques de la matrice. Une solution à ce problème serait alors de restreindre la zone spectrale d'analyse pour permettre de réduire le nombre de composantes à prendre en compte en PCA (ce qui permettra une détection efficace du signal d'hélium) et dans la suite une séparation des signaux plus efficace lors de la ICA. Nous exposons, dans la suite, nos différents traitements PCA qui nous ont servi à étudier les effets des variations des paramètres suivants :

- le nombre de composantes à retenir
- l'étendue de la zone spatiale
- l'étendue de la zone spectrale²

3.4.4.1.a Détermination de la zone spectrale et spatiale à analyser

L'acquisition d'un SI sur une zone étendue contenant plusieurs bulles présente l'avantage de disposer de données acquises dans des conditions expérimentales les plus proches possibles. Une grande étendue spatiale peut présenter un certain avantage pour le dé-bruitage, en particulier pour l'estimation de la redondance du signal. Mais l'inconvénient est que plus la zone spatiale est grande, plus on a des composantes à prendre en compte, car les caractéristiques de la matrice peuvent changer d'une zone à l'autre. Tout particulièrement, les variations d'épaisseur et de degré de contamination par le carbone peuvent être importantes sur une grande étendue spatiale. Or, les traitements PCA servent aussi d'étape intermédiaire avant l'application de l'extraction du signal d'hélium par ICA et plus on aura des composantes à prendre en compte, moins efficace sera la séparation des signaux.

En résumé, avant de passer en ICA, lors de l'étape préliminaire de débruitage et réduction de la dimensionnalité des données par PCA, suivant l'étendue spatiale et spectrale des données et le nombre de composantes principales sélectionnées, une partie voire la totalité du signal propre à l'hélium risque d'être projetée dans l'espace résiduel. De ce fait, afin d'effectuer une bonne séparation du signal de l'hélium du reste des composantes des données spectrales, une réduction des composantes à retenir lors de la PCA est souhaitable. On l'effectue via une restriction de l'étendue spatiale et spectrale à traiter. Dans la pratique, on restreint le traitement par ICA à une zone spectrale centrée sur le signal d'hélium excluant le signal ZLP et autres pics caractéristiques de la matrice autres que le plasmon de fer. Nous verrons au chapitre 4 plus en détails les avantages et les inconvénients de cette approche et comment l'étendue optimale est déterminée.

2. ce point sera présenté plus en détails au chapitre 4

3.4.4.1.b Le nombre de composantes à retenir

Il existe principalement deux méthodes qui permettent d'identifier combien de composantes principales sont nécessaires pour une reconstitution efficace des données. La première méthode consiste à faire le graphique des valeurs propres (Figure 3.18) appelé généralement "scree plot" (voir chapitre 2 section 2.7).

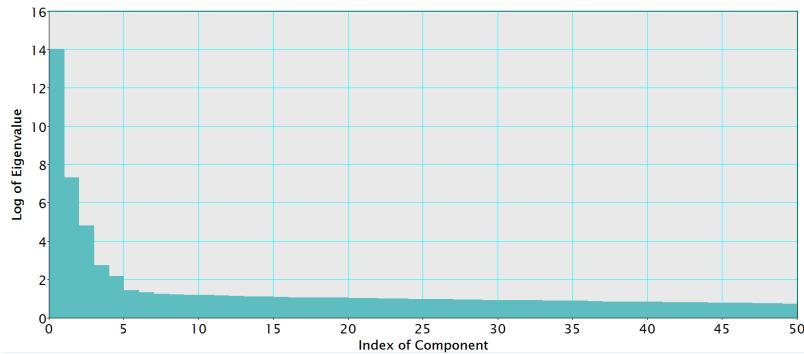


FIGURE 3.18 – Un exemple de Scree plot indiquant cinq composantes à retenir

Dans les cas favorables, les quelques premiers valeurs propres seront bien plus importantes que les suivantes et la distinction des composantes principales de celles qui ne représentent que du bruit sera plus évidente. Dans la réalité la situation est souvent moins nette, mais le scree plot donne au moins une première indication du nombre de composantes à retenir. La deuxième méthode repose sur la visualisation des formes des signaux contenus dans chaque composante principale et la carte de score correspondante.

3.4.4.1.c Résultats PCA

Nous présentons les résultats obtenus en PCA pour les cinq SIs afin de justifier par la suite le choix du nombre de composantes retenues pour l'ICA. Pour chaque cas, on commence par tracer le scree plot pour une première détermination du nombre de composantes. On examine ensuite les allures et les cartes de score des composantes. Nous avons essayé, quand il était possible, d'interpréter la forme des CPs en termes de réponses spectrales de l'échantillon (signal attribué à la matrice ou à l'hélium ou autre, par exemple). Mais il convient de rappeler que les composantes obtenues en PCA ne sont pas toujours à relier à une existence physique de signaux mais à une solution purement mathématique du problème. Ceci explique le fait qu'il peut s'avérer des fois difficile (voire peu objectif et faux) de relier les CPs que nous obtenons à un signal physique à moins que nos interprétations ne reposent sur des éléments annexes (reconnaissance et identification de la forme d'un seuil caractéristique d'un constituant de l'échantillon examinée). Nous avons d'abord effectué des traitements PCA avec une large étendue spectrale allant de 10 à 50 eV. La figure 3.19 montre le scree plot ainsi que les cinq premières composantes principales et leurs cartes de score pour le SI N°1.

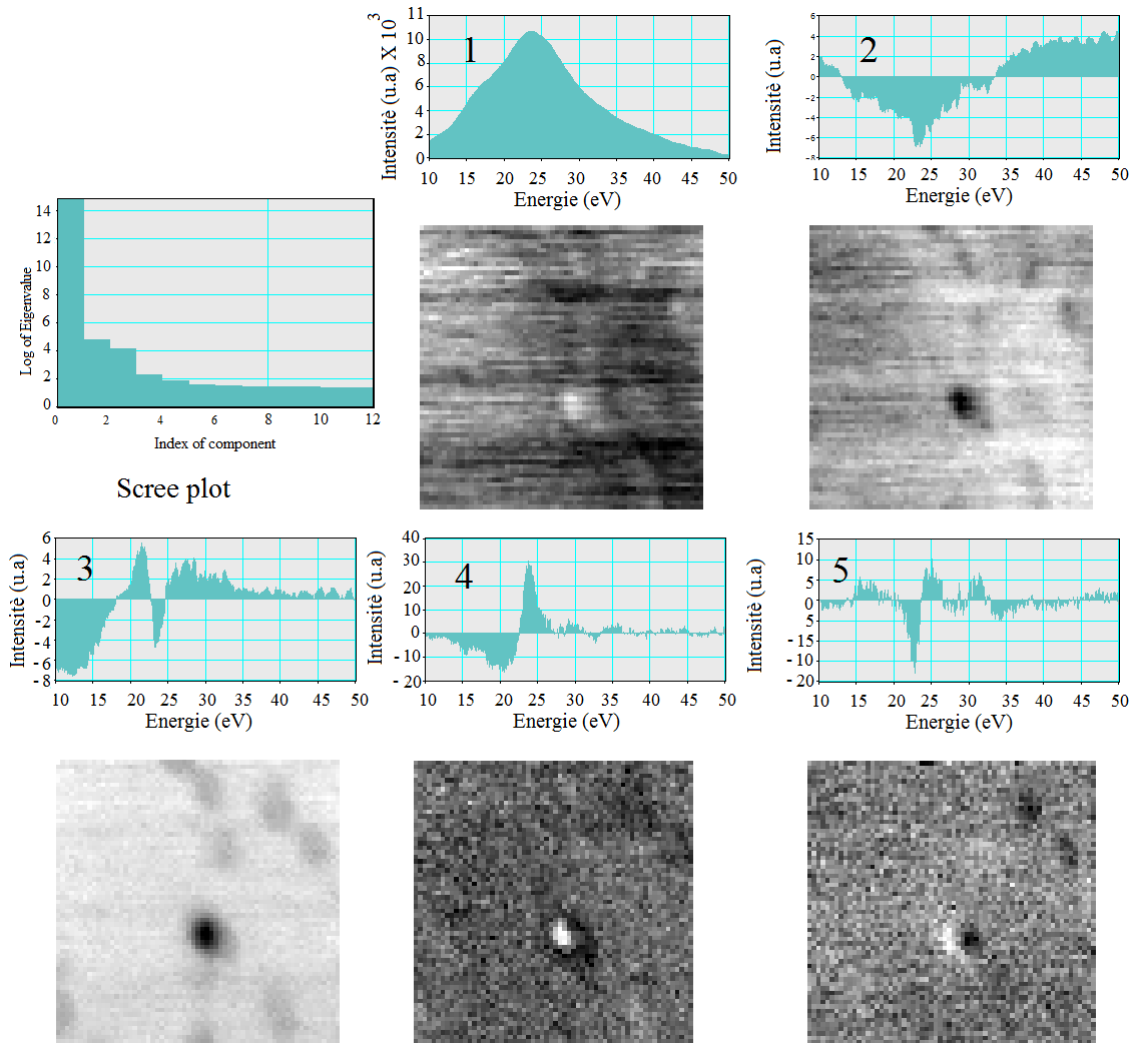


FIGURE 3.19 – Résultats des traitements PCA sur le SI N°1 : le scree plot, les cinq premières composantes et leurs cartes de score.

Nous obtenons une première composante principale que nous interprétons comme une composante liée exclusivement à la contribution de la matrice (sans aucun signal d'hélium) puis quatre autres CPs présentant un signal contenant une signature spectrale qu'on peut raisonnablement attribuer à l'hélium (Figure 3.19). En effet, les positions spectrales des pics distinguables dans ces CPs correspondent à la zone d'apparition des pics d'hélium et les distributions spatiales de leur intensités rapportées dans les cartes de scores sont confondues avec la localisation de la bulle. Une autre observation marquante concerne la forme de ces CPs qui fait penser à un signal "dérivée" (tout particulièrement la 3ème CP, montrée sur la figure 3.19). On reviendra dans la suite sur l'interprétation de cette forme. Enfin, contrairement aux observations des images HAADF et les examens des spectres du SI brut, les résultats PCA suggèrent la présence de plusieurs bulles et non pas d'une seule comme on pouvait le croire au début.

Le traitement par PCA effectué sur le SI N°2 a permis d'extraire, tout comme pour

le SI N°1, cinq composantes principales nécessaires à la reconstruction du SI après débruitage (Figure 3.20).

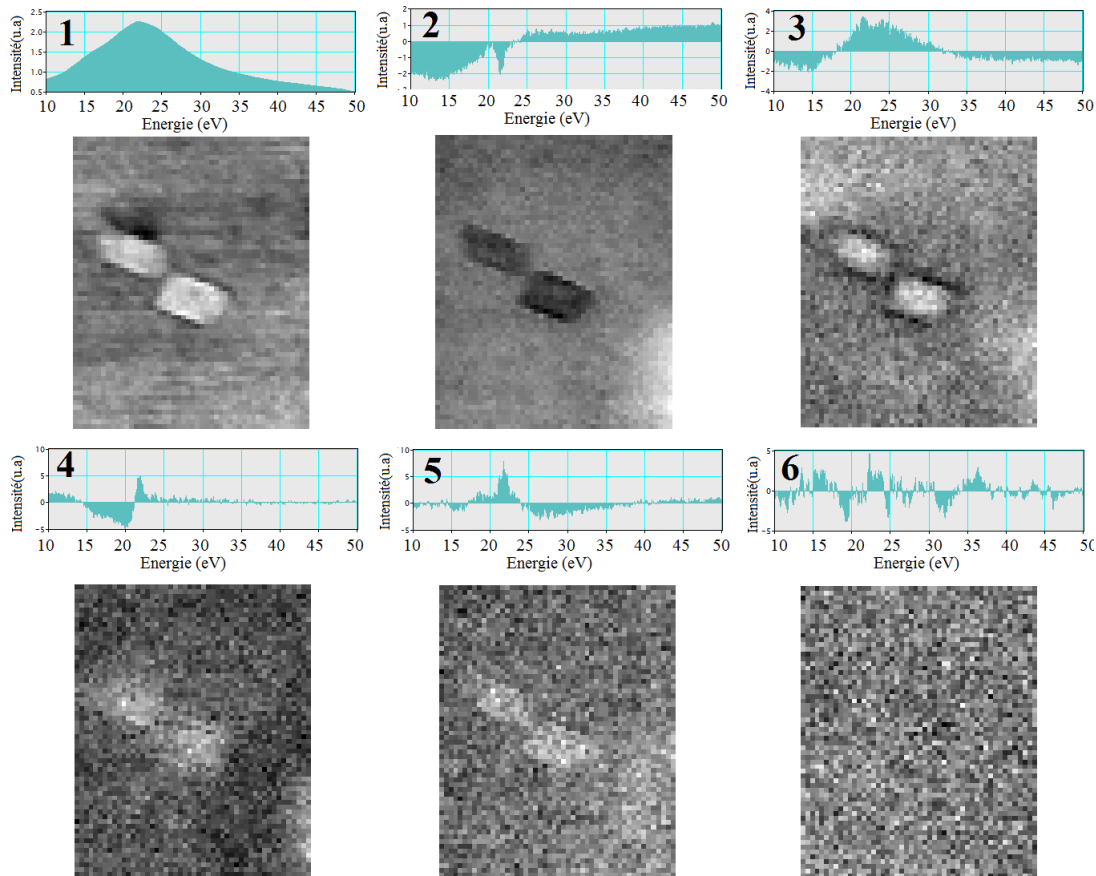


FIGURE 3.20 – Résultats des traitements PCA sur le SI N°2.

Comme pour le SI N°1, nous avons essayé d'interpréter globalement les résultats de la PCA : La première composante représente sans ambiguïté la matrice de fer. La deuxième correspond au signal attribuable à l'hélium dont la position spectrale reproduit la position la plus répandue (23.8 eV). La troisième reste difficile à interpréter. La composante 4 peut être interprétée comme une composante traduisant un décalage spectral du pic de l'hélium. La cinquième composante correspond, comme la deuxième, à un signal d'hélium. La sixième composante est présentée à titre d'exemple pour illustrer notre choix de restreindre le nombre de composantes retenues à cinq. En effet, cette sixième composante montre un signal avec une allure aléatoire et une carte de score uniforme au bruit près. Cette composante semble donc correspondre à du bruit plutôt qu'à un signal physique.

En effectuant un traitement sur plusieurs bulles, on augmente la complexité du problème et le nombre de composantes à prendre en compte pour la séparation de signaux tend à augmenter. Les cas des SIs N°3, 4 et 5 illustrent bien ce fait.

La figure 3.21 montre les cartes de scores des six composantes principales extraites

pour le SI N°3 : Les trois premières composantes peuvent être attribuées au signal provenant de la matrice et de ses variations (différence d'épaisseur ou de composition avec une présence de plus ou moins de contamination d'une zone à une autre). La composante N°4 peut être attribuée à des effets d'interfaces bulles-matrice. La composante N°5 semble correspondre à un signal d'hélium avec un pic dont la position spectrale est une moyenne des positions spectrales des signaux d'hélium correspondant aux différentes bulles. Les deux dernières composantes correspondent à des dérivés du signal d'hélium. Elles reproduisent les décalages de la position spectrale du pic entre les différentes bulles. Les résultats des traitements PCA pour le SI

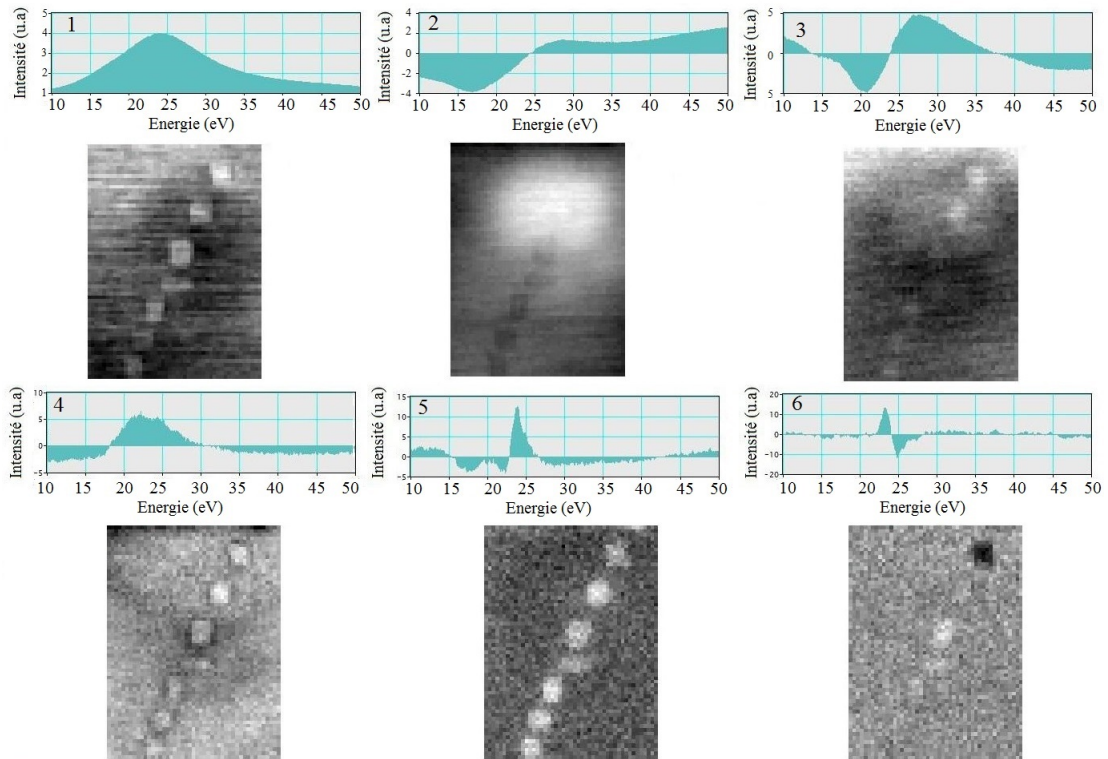


FIGURE 3.21 – Les six composantes principales obtenues pour le SI N°3 et leurs cartes de scores.

N°4 sont présentés sur la figure 3.22. On remarque que pour ce cas, la composante qui traduit la présence de l'hélium est extraite en tant que deuxième composante principale.

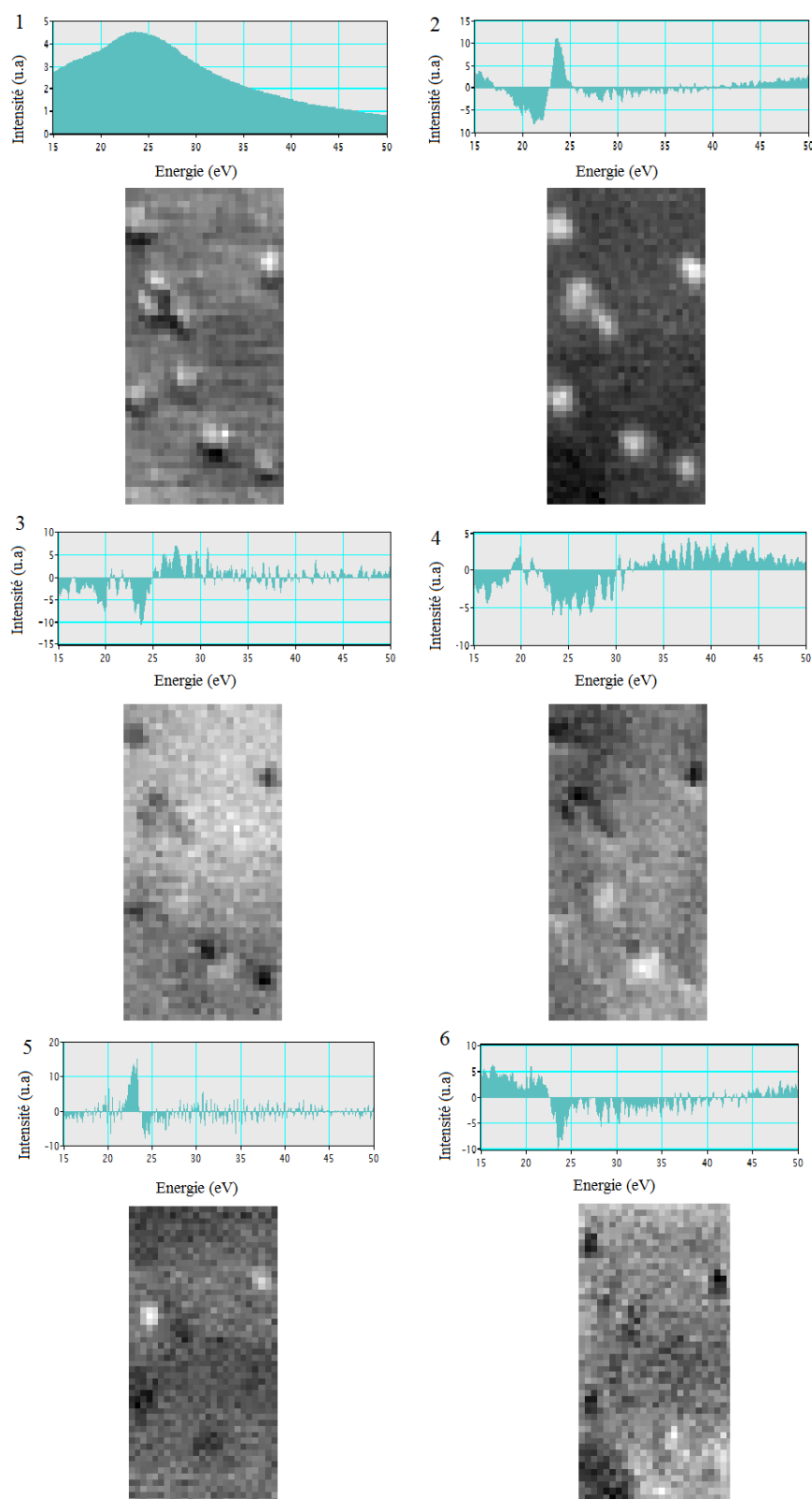


FIGURE 3.22 – Les six composantes principales obtenues pour le SI N°4.

Pour le SI N°5, on retient six composantes principales (Figure 3.23). La troisième composante semble être celle qui traduit le mieux la présence de l'hélium dans les

bulles.

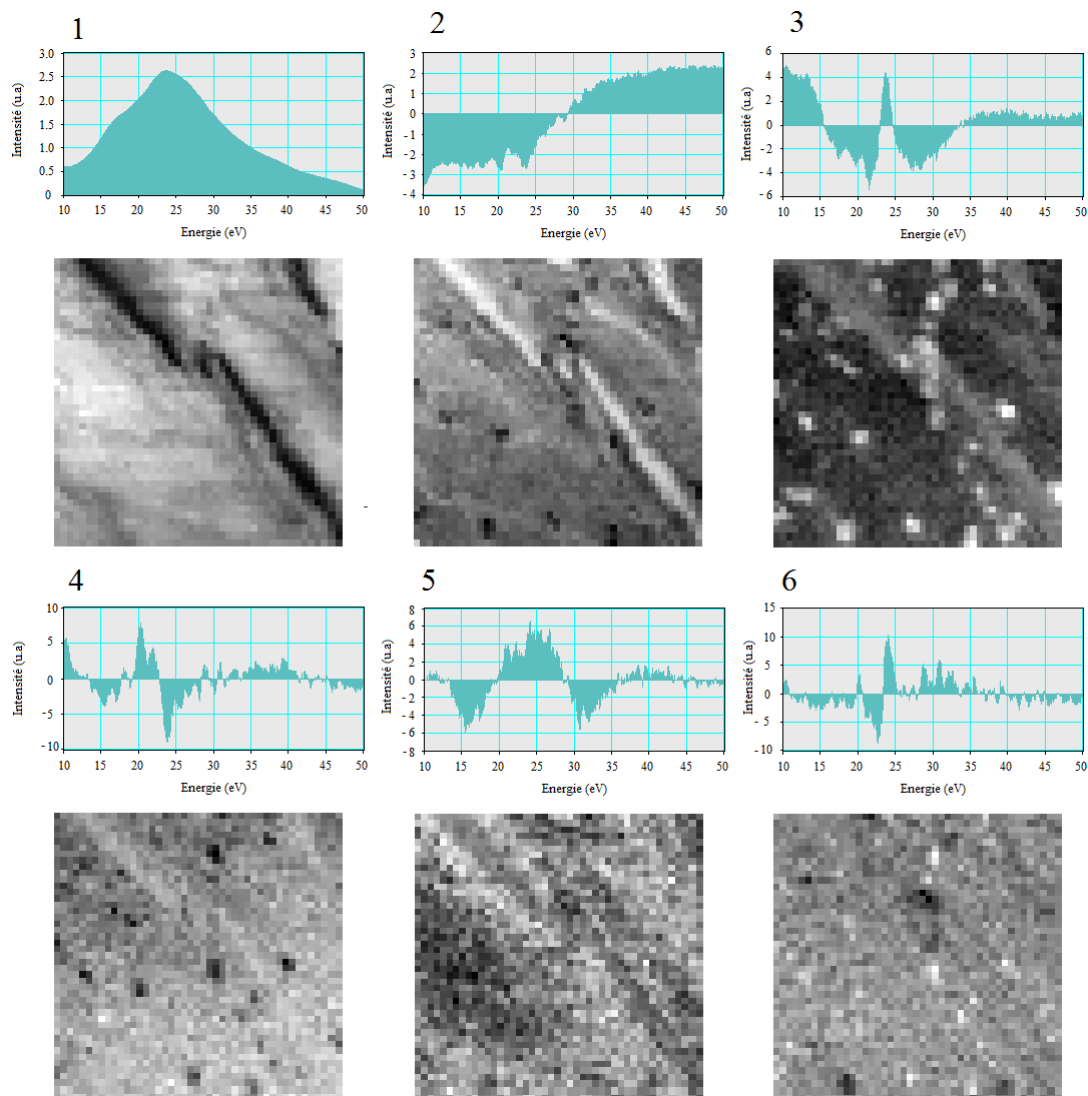


FIGURE 3.23 – Les six composantes principales obtenues pour le SI N°5.

3.4.4.1.d Ce qu'il faut retenir des résultats PCA

Les traitements PCA commencent par le calcul du vecteur propre associé à la plus grande valeur propre de la matrice de covariance. Ce dernier peut être choisi indifféremment dans un sens ou dans l'autre et le signal reconstitué sur la base correspondante peut être projeté à l'endroit ou à l'envers. Ceci explique l'obtention de composantes "inversées".

On observe parfois une composante ressemblant à la dérivée d'une autre composante. Ces composantes apparaissent essentiellement lorsque les traitements PCA sont ef-

fectués sur des SI présentant des signaux de même nature mais avec des variations de position spectrale (cas des SI comportant plusieurs bulles avec des pics d'hélium à des différentes positions spectrales). En effet, la décomposition en PCA repose sur des considérations mathématiques qui ne contraignent pas les composantes obtenues à correspondre à des signaux physiques. Les opérations de corrélation mises en œuvre dans un traitement PCA permettent de rendre compte de la ressemblance entre les pics observés sur plusieurs spectres à un nombre de facteurs près (variation de l'intensité, de la position spectrale, de la largeur à mi hauteur). Pour rendre compte de la présence de deux signaux de formes identiques mais localisés à des positions spectrales différentes, la PCA aura tendance à produire une composante avec un signal en position moyennée et une autre composante (dérivée première du signal) qui traduit un effet de décalage de la position. Le signe du lobe de la composante (et les scores) indiquent le sens de la variation.

Pour illustrer ces différents aspects, nous avons effectué une PCA sur un ensemble de spectres générés numériquement en se servant d'un logiciel disponible sur le site [11] qui permet de simuler des données à partir d'un pic gaussien dont on fait varier l'intensité (Figure 3.24.A) ou la position spectrale (Figure 3.24.B) ou bien les deux (Figure 3.24.C).

Une variation d'intensité se traduit en PCA par la production d'une seule composante principale (CP1) et une évolution d'intensité de cette CP reflétée par les scores obtenus (Figure 3.24.A.2 et A.3).

Une variation de la position spectrale se traduit par la génération de deux composantes principales (Figure 3.24.B.2 et B.3); la première (CP1) présentant un score constant, correspond à la moyenne des spectres et la seconde (CP2) ayant la forme d'une dérivée de la première, rend compte de l'évolution de la position spectrale via l'évolution des scores (le signe du lobe de cette composante traduit le sens de la variation).

Enfin, dans le cas où on fait varier à la fois l'intensité et la position spectrale, on obtient un mélange des deux cas précédant : la PCA génère alors deux composantes : CP1, moyenne des spectres avec un score qui augmente légèrement et CP2, couplage dérivée première et variation d'intensité avec un score qui évolue avec la position et l'intensité (Figure 3.24.C.1 et C.2).

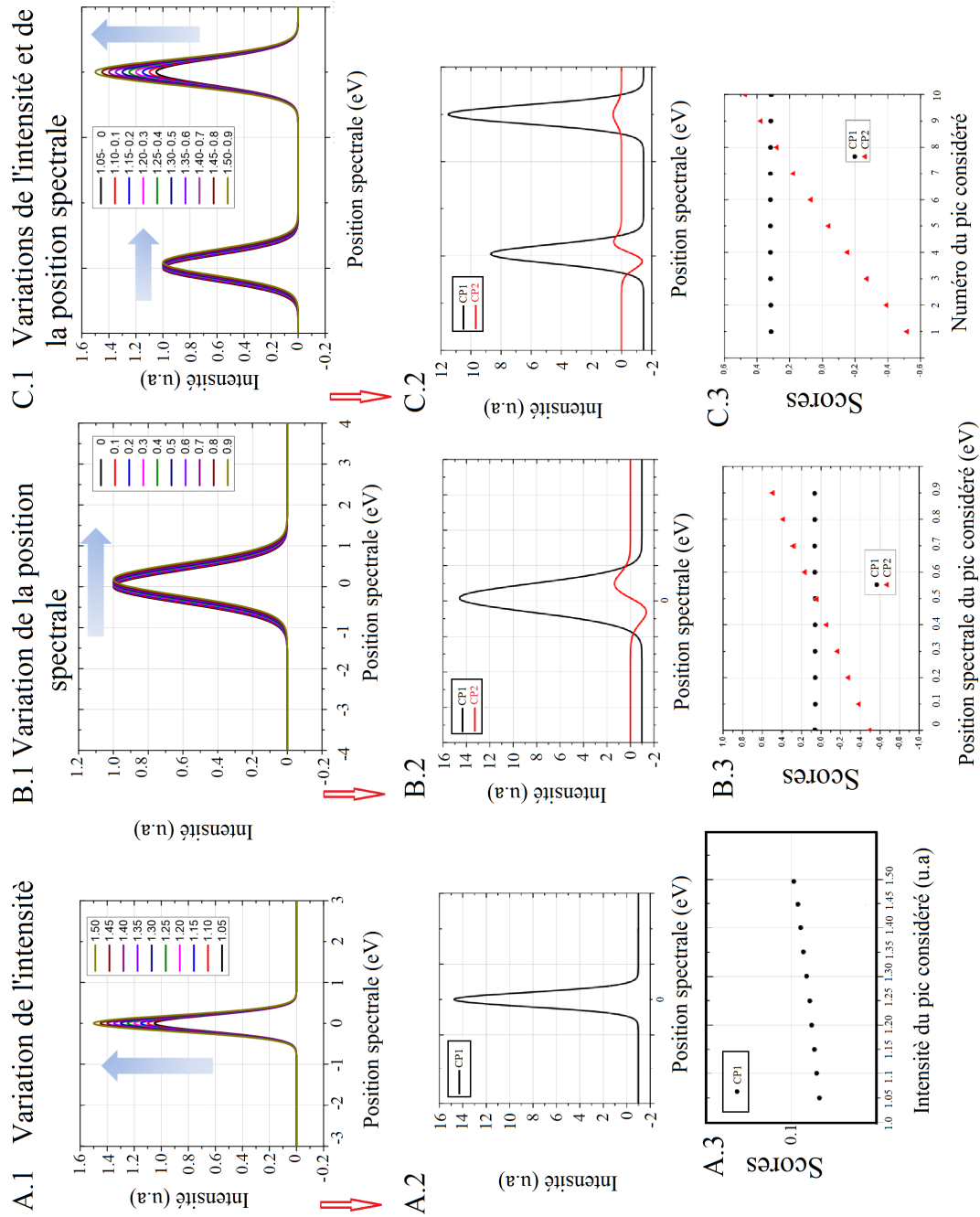


FIGURE 3.24 – Résultats PCA sur un ensemble de signaux gaussiens simulés numériquement : (A) ensemble de 10 pics gaussiens obtenus en augmentant l'intensité par un pas de 0,05(u.a) (B) ensemble de 10 pics obtenus on décalant la position du sommet par un pas de 0,1 eV (C) en faisant varier à la fois l'intensité et la position spectrale

Pour confirmer notre hypothèse de lien entre l'apparition d'une composante sous forme de dérivée et présence de signaux similaires en forme mais décalés en position, nous avons effectué des analyses sur des zones découpées des SI, ne comportant qu'une bulle à la fois, de sorte que le pic d'hélium détecté soit sensiblement à la même

positon spectrale. La première constatation porte sur le nombre de composantes principales retenues estimées d'après le scree plot et l'observation des cartes de score. On trouve désormais moins de composantes principales (quatre à cinq maximum au lieu de six pour les SIs avec plusieurs bulles). A noter que pour le cas du SI N°3, contenant plusieurs bulles avec des pics qui varient en position, afin de diminuer la complexité des mélanges spectraux à traiter par la suite par ICA, il s'est avéré utile d'effectuer une PCA par bulle. Cela permet à la fois de diminuer le nombre de composantes principales retenues et de ne pas avoir de contraintes liées à la prise en compte d'un très grand décalage spectral des pics entre les bulles (on génère peu ou pas de CPs "dérivée" liée à l'hélium³ ; Un exemple de traitement sur une seule bulle extraite du SI N°3 est montré sur la figure 3.25. On constate qu'on obtient cinq CPs au lieu des six obtenues pour le SI N°3 global et que désormais le signal d'hélium est mieux extrait. Pour les autres cas (SI N°1, 2 et 4) le découpage n'apportait pas une amélioration significative et n'était donc pas nécessaire.

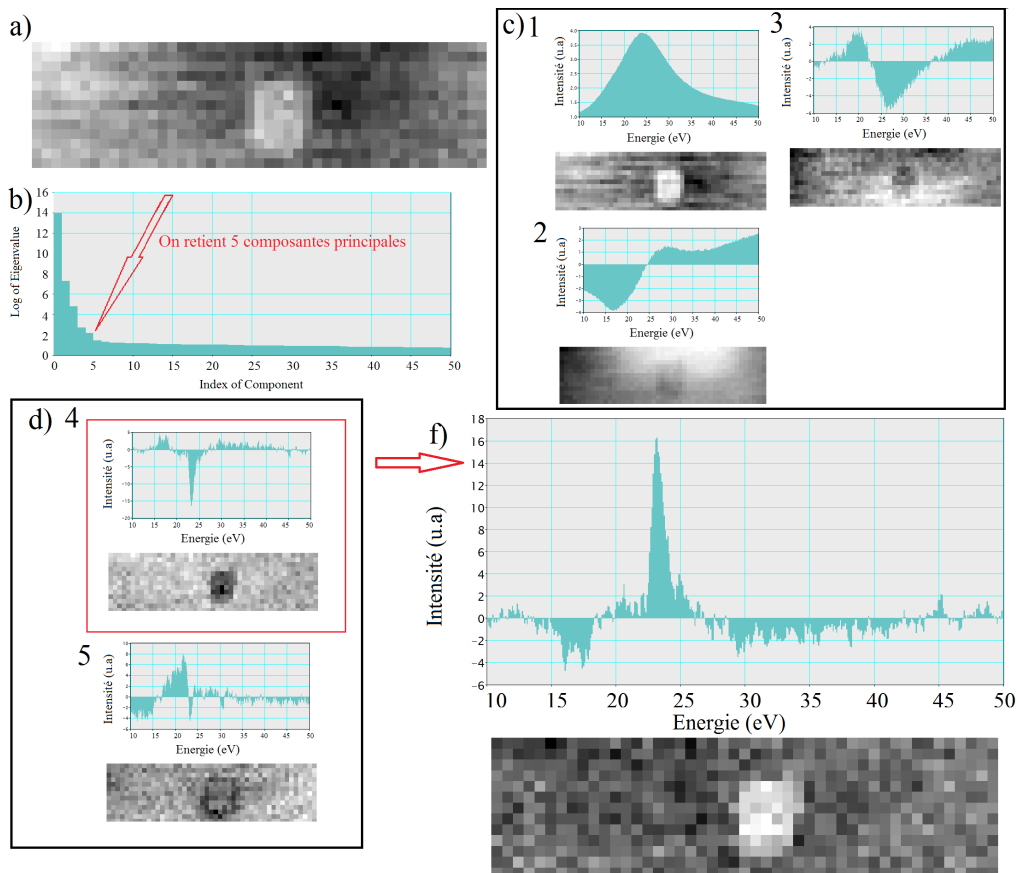


FIGURE 3.25 – Résultats des traitements par PCA sur une zone spatiale restreinte à une bulle (bulle 3 du SI N°3) : (a) image de la zone extraite du SI N°3 corrigé, (b) scree plot obtenu, (c) les trois premières CPs principales, (d) la quatrième et la cinquième CPs, (e) zoom sur la quatrième CP qui semble correspondre au signal d'hélium.

3. Il peut néanmoins exister un décalage de la position du pic au sein d'une seule bulle lié à la différence de densité en hélium entre le centre et les bords de la bulle

3.4.4.2 Résultats ICA et séparation des signaux

3.4.4.2.a SI N°1

Pour le SI N°1, bien que n'ayant pas effectué une séparation parfaite des signaux, l'ICA a permis une extraction utile du signal de l'hélium en produisant une composante qui contient un pic nettement plus intense que sur les données brutes mais qui reste cependant mélangé à d'autres signaux (Figure 3.26.b : On observe le pic d'hélium (contribution majeure) superposé à un signal de fond et une bosse du côté des faibles pertes d'énergie). De plus, les résultats ICA confirment ce que les résultats PCA suggéraient : la présence de plusieurs bulles et non pas une seule.

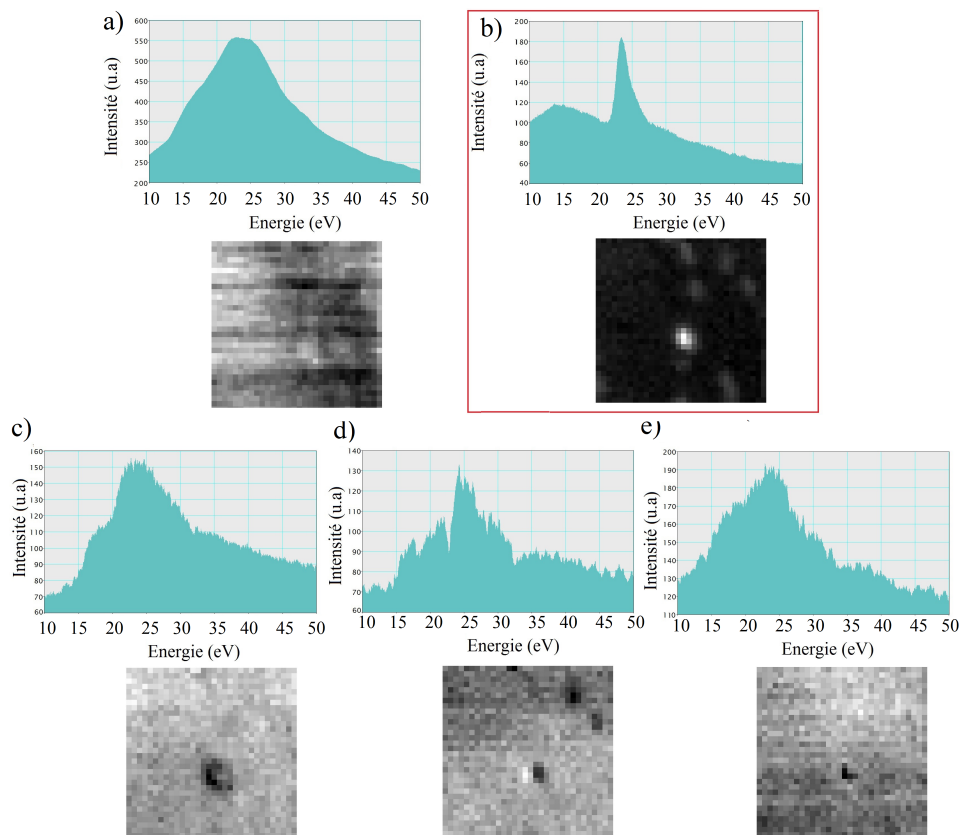


FIGURE 3.26 – Résultats des traitements ICA sur le SI N°1

La séparation du signal d'hélium des autres signaux n'a pas été totale et l'IC montrée sur la figure 3.26.b représente vraisemblablement une combinaison de signaux, avec en particulier une contribution des effets de surface qui sont toujours associés à l'existence d'une bulle. On peut néanmoins considérer que sa carte de score montre un contraste qui permet de localiser l'hélium et d'indiquer sa concentration relative. En effet, l'intensité de chaque pixel donne le poids de la contribution de la composante au spectre total associé. Ceci nous permet d'affirmer, dans ce cas (voir carte de score de l'IC dont la contribution majeure est le pic d'hélium, Figure 3.26.b) l'existence d'une dizaine de bulles contenant de l'hélium. Si on réexamine les spectres brutes dans les régions qui correspondent à ces bulles, on remarque qu'un léger pic

y apparait. Le cas du SI N°1 montre donc un des avantages que peut présenter l'utilisation des traitements par MVA. Nous avons extrait des informations pertinentes qui n'étaient pas évidentes sur les données brutes.

3.4.4.2.b SI N°2

Les cinq composantes indépendantes obtenues pour le SI N°2 sont montrées sur la figure 3.27.

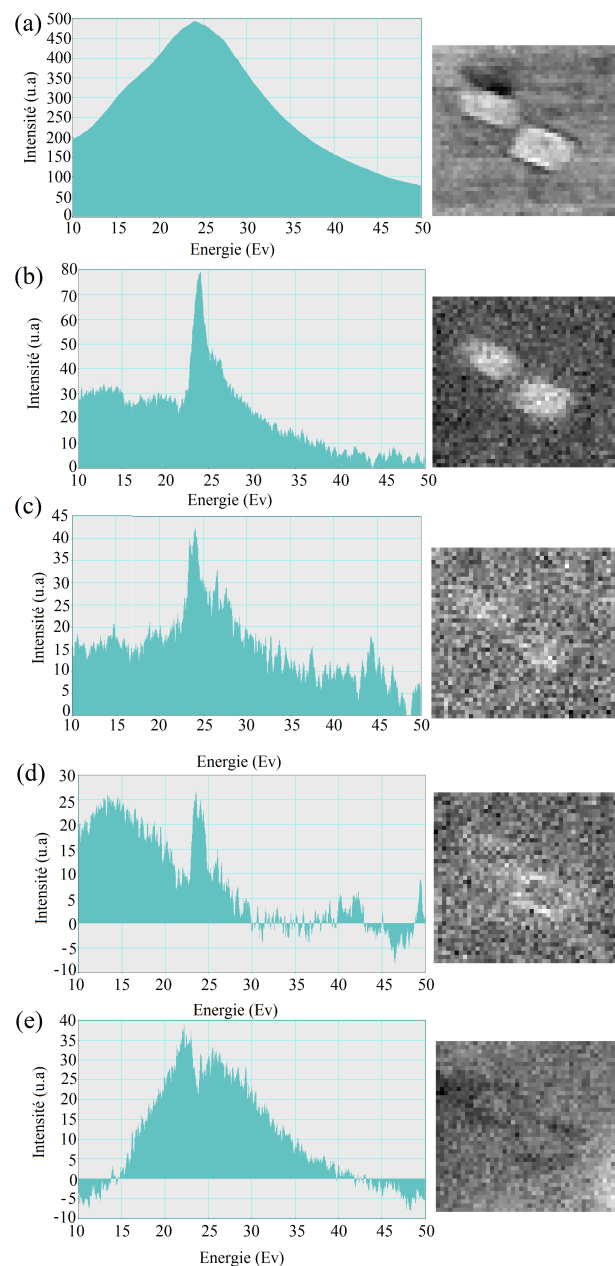


FIGURE 3.27 – Résultats des traitements ICA sur le SI N°2

Le signal d'hélium apparait plus ou moins nettement dans trois de ces composantes

mais à des positions spectrales légèrement différentes (Figure 3.27 b, c et d). Les bulles sont plus denses en hélium au centre qu'aux bords. Cette différence de densité (plus remarquée pour les grandes bulles) aurait pour conséquence l'apparition du signal d'hélium à des positions spectrales légèrement décalées selon qu'on sonde au centre ou aux bords de la bulle [12]. On observe ainsi que le plus nette et intense signal d'hélium est localisé spectralement à 24 eV et spatialement au centre des deux bulles (Figure 3.27.b). Les deux autres sont localisés à 23.9 eV et correspondent au signaux sondés aux bords des bulles (Figure 3.27.c et d).

3.4.4.2.c SI N°3

Le cas du SI N°3 est très instructif (Figures 3.28 et 3.29). Si on compare les résultats ICA pour cet SI (comportant plusieurs bulles) à ceux des deux précédents (SI N°1 et SI N°2) on remarque qu'avec un traitement global, la séparation des signaux a été moins efficace. Le signal de l'hélium apparait fortement mixé à d'autres signaux et est moins distinguable que dans le cas des résultats ICA des deux SI précédents.

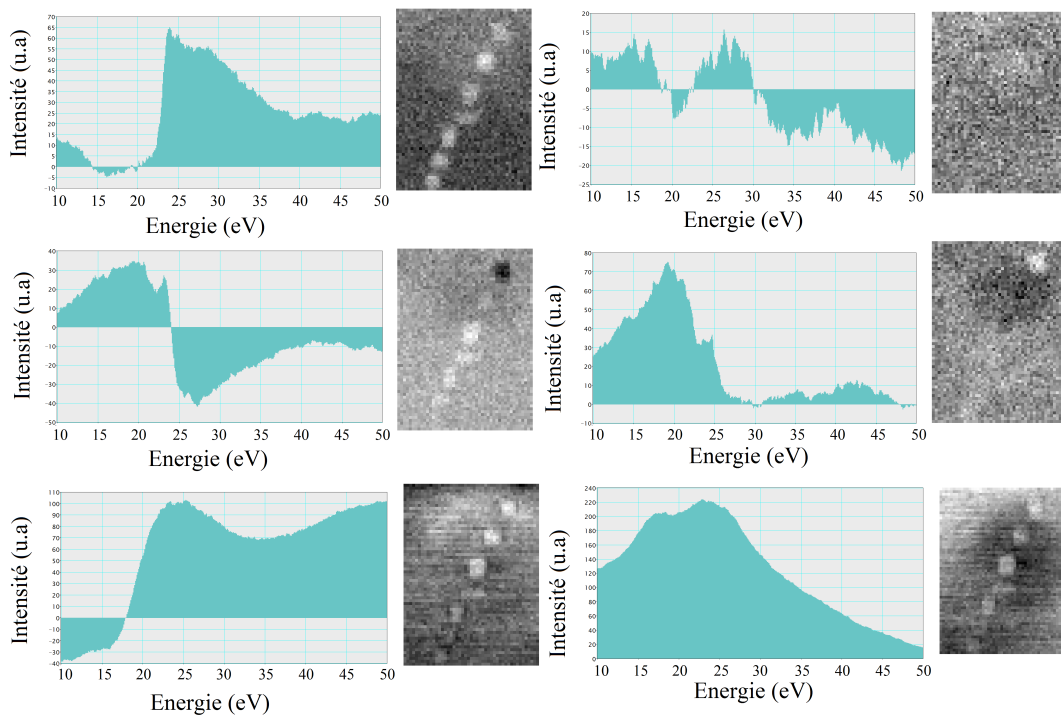


FIGURE 3.28 – Résultats des traitements ICA sur le SI N°3.

En effet, comme prévu en PCA (section 3.4.4.1.d) en effectuant un traitement sur plusieurs bulles en simultanément, on augmente la complexité du problème et on génère plus de composantes à prendre en compte dans les traitements ICA. Un autre élément limitant l'efficacité de la séparation des données vient du fait que le SI N°3 présente d'effets de contamination plus importants que pour les deux SI précédents. Or d'une part, la signature du carbone couvre approximativement la même région spectrale

que celle du plasmon du fer, englobant la transition inter-bande de l'hélium et d'autre part, le degré de contamination est variable spatialement.

En conclusion de nos observations, il semble clair qu'avec un système aussi complexe, l'ICA ne peut aboutir à une séparation de signaux acceptable qu'en traitant les bulles individuellement. La figure 3.29 montre les ICs correspondant à l'hélium retenues pour la quantification pour chacune des sept bulles du SI N°3.

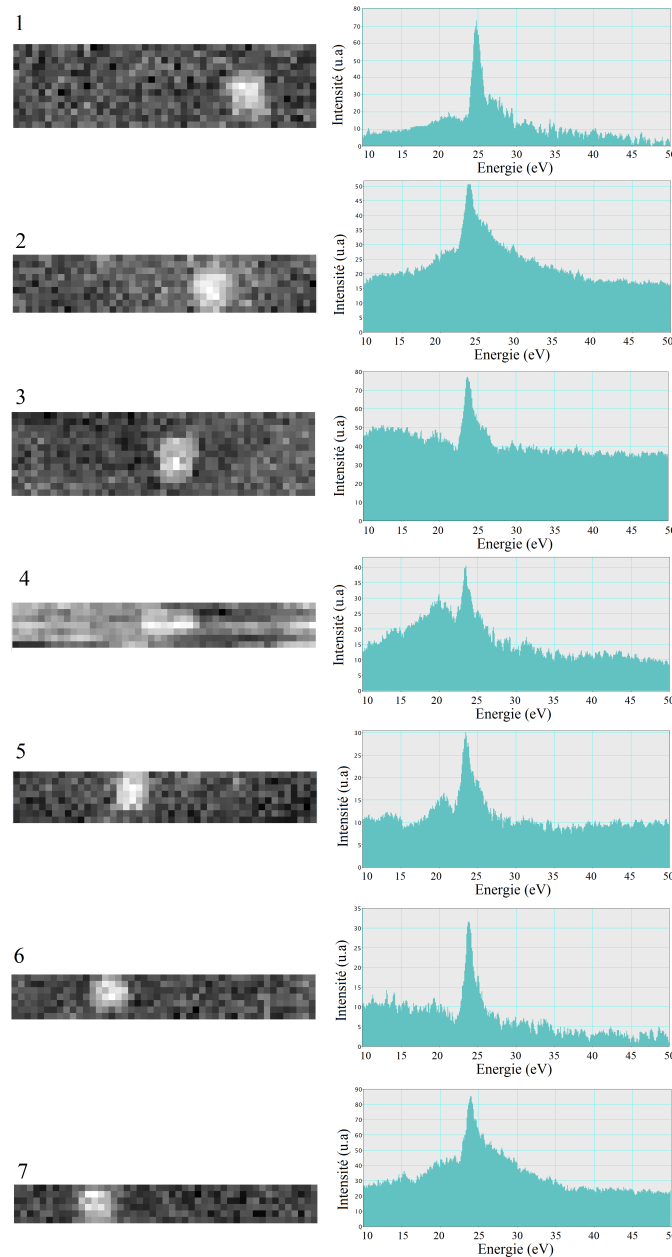


FIGURE 3.29 – Les sept signaux d'hélium extraits par ICA pour les sept bulles traitées individuellement.

3.4.4.2.d SI N°4

Le SI N°4 est à priori parmi les cas les plus favorables à l'application de l'ICA pour la séparation des signaux avec une extraction satisfaisante du signal d'hélium. En effet, en choisissant de garder six composantes pour la reconstitution par PCA, on constate que même en prenant la totalité du SI, on réalise une séparation de signaux beaucoup plus efficace que dans le cas du SI N°3. L'ICA donne trois composantes fortement liées à la signature de l'hélium à des positions spectrales distinctes à 24 eV, 23,9 eV et 23,3 eV (Figure 3.30). Nous avons étudié les localisations spatiales des

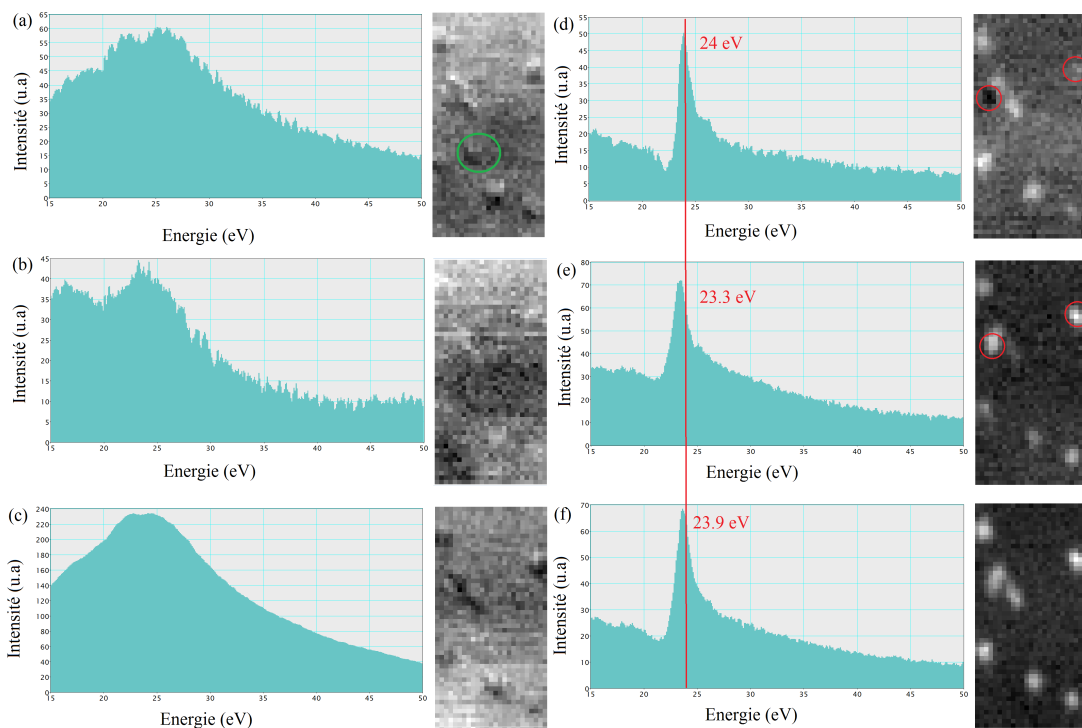


FIGURE 3.30 – Résultats ICA pour le SI N°4

signaux correspondants. On remarque que selon la composante considérée, la carte de score montre une forte intensité du signal pour quelques bulles mais aussi une intensité très faible, voire quasi nulle, pour d'autres. En comparant par exemple les deux bulles entourées en rouge (Figure 3.30) on voit que leurs signaux correspondent à des positions spectrales différentes. On peut conclure que l'ICA arrive à séparer des pics d'hélium décalés lorsque leurs positions spectrales sont très distinctes (dans ce cas précis, on avait une différence de 0,7 eV).

3.4.4.2.e SI N°5

Comme nous l'avons précisé au début de ce chapitre, nous avons voulu examiner un SI avec une très large étendue spatiale contenant plusieurs bulles de différentes tailles. Nous voulions aussi que certaines de ces bulles puissent être localisées sur

des défauts ou sur des joints de grains et d'autres en dehors (c'est le cas du SI N°5). Notre but n'était pas de remonter à des quantifications précises en hélium (vu que les mesures des diamètres seront très peu précises) mais simplement d'avoir une idée des différences de densités en comparant les positions des pics d'hélium et/ou leurs intensités relatives. Pour cela, les résultats obtenus par ICA semblent être d'une grande utilité. Pour ce SI, nous avons trois composantes ICA associées au signal d'hélium (Figure 3.31). Leurs cartes de score permettaient de mieux visualiser la localisation des bulles et de donner une idée de l'importance relative de leurs contenus en hélium. Après examen de ces cartes de score, nous avons conclu qu'il n'existe pas de différences significatives entre les densités en hélium des deux types de bulles : En examinant des bulles de tailles similaires, celles situées sur des défauts ou aux joints de grains ont des densités similaires à celles des bulles loin des défauts.

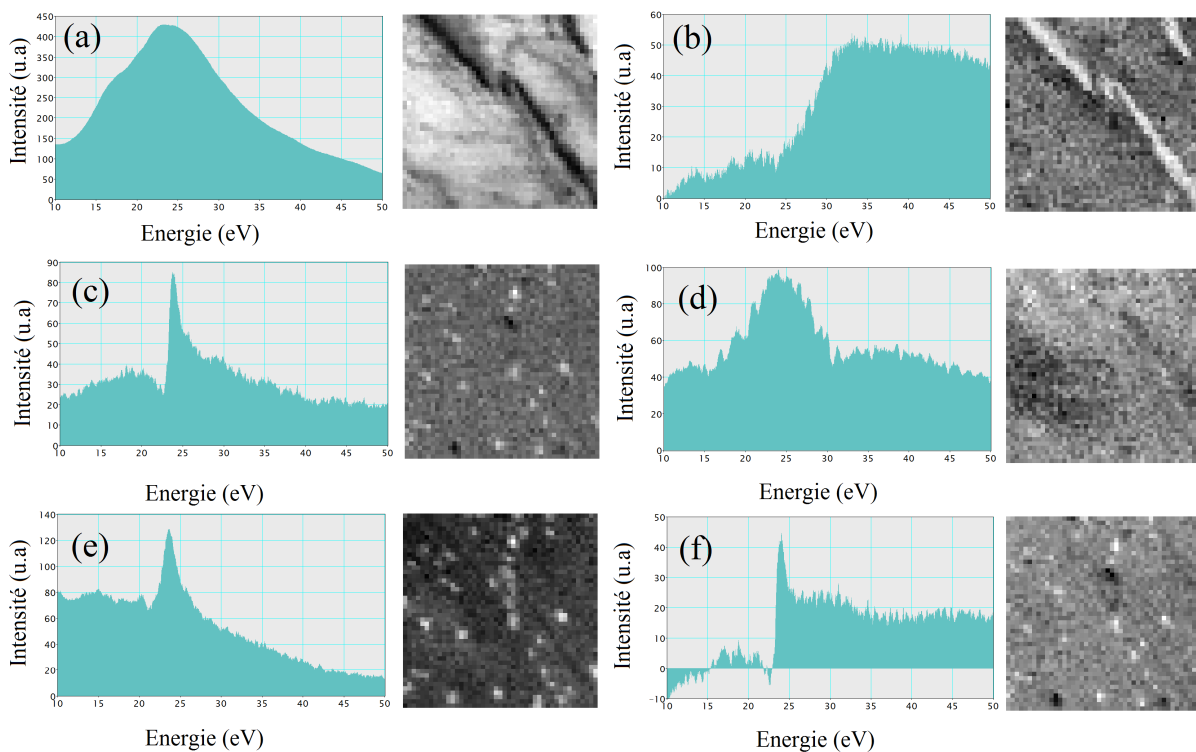


FIGURE 3.31 – Résultats ICA pour le SI N°5.

3.4.4.3 Extraction et quantification du signal d'hélium par ICA

Comme nous l'avons vu, la séparation des signaux n'est jamais totale ; le signal de l'hélium extrait par ICA reste plus au moins mélangé avec un signal de fond et parfois d'autres signatures spectrales. Son extraction devient néanmoins plus facile que sur les spectres brutes. Deux dernières étapes sont donc nécessaires pour quantifier le signal. Nous devons d'abord délimiter et extraire le signal d'hélium du fond résiduel laissé après ICA puis le quantifier en utilisant la carte de score (I_{He} de l'équation

2.18 correspond dans ce cas au signal d'hélium extrait de l'IC multiplié par la somme des scores de tous les pixels correspondant à la bulle considérée).

La figure 3.3 illustre un exemple de traitements post ICA servant à isoler et à quantifier le signal d'hélium : l'extraction du signal d'hélium de l'IC peut être faite par des méthodes "semi-manuelles" ou automatiques avec *IgorPro* ou *Hyperspy*. L'exemple traité ici correspond à l'IC contenant le signal d'hélium obtenue pour le SI N°2 sur une zone spectrale allant de 16 à 31 eV. Les trois délimitations manuelles du signal d'hélium correspondent aux différents choix de fonds possibles (du plus basique au plus compliqué) :

- un fond horizontal (en bleu)

- un fond défini à partir de la forme du signal de la matrice obtenue par ICA) (en rouge)

- un fond (en vert) défini selon la méthode de Walsh (voir section 3.3)

Cependant, nous avons préféré utiliser une quatrième méthode qui consiste à avoir recours à une procédure de détection automatique de pics. Les pics détectés sont alors directement ajustés par des gaussiennes (un pic = une gaussienne). On peut ainsi extraire le signal de l'hélium des ICs concernés sans avoir à poser d'hypothèses sur la forme de la contribution restante du fond résiduel. On récupère alors les paramètres du signal d'hélium ajusté par une gaussienne (position du centre/maximum, hauteur, largeur à mi-hauteur, intensité). Cette méthode de détection automatique du pic est plus rapide et comporte moins de subjectivité dans la délimitation du signal d'hélium. C'est ce qui explique que nous l'ayons retenue pour nos quantifications du signal. Notons que les différents choix de délimitation du signal d'hélium font qu'on récupère des intensités peuvent différer au plus de 20%. Pour comparaison, nous avons aussi décidé de rapporter dans ce chapitre les résultats obtenus suivant la méthode de Walsh⁴.

4. Les différences dans l'estimation des densités ont été prises en compte dans l'évaluation des erreurs expérimentales

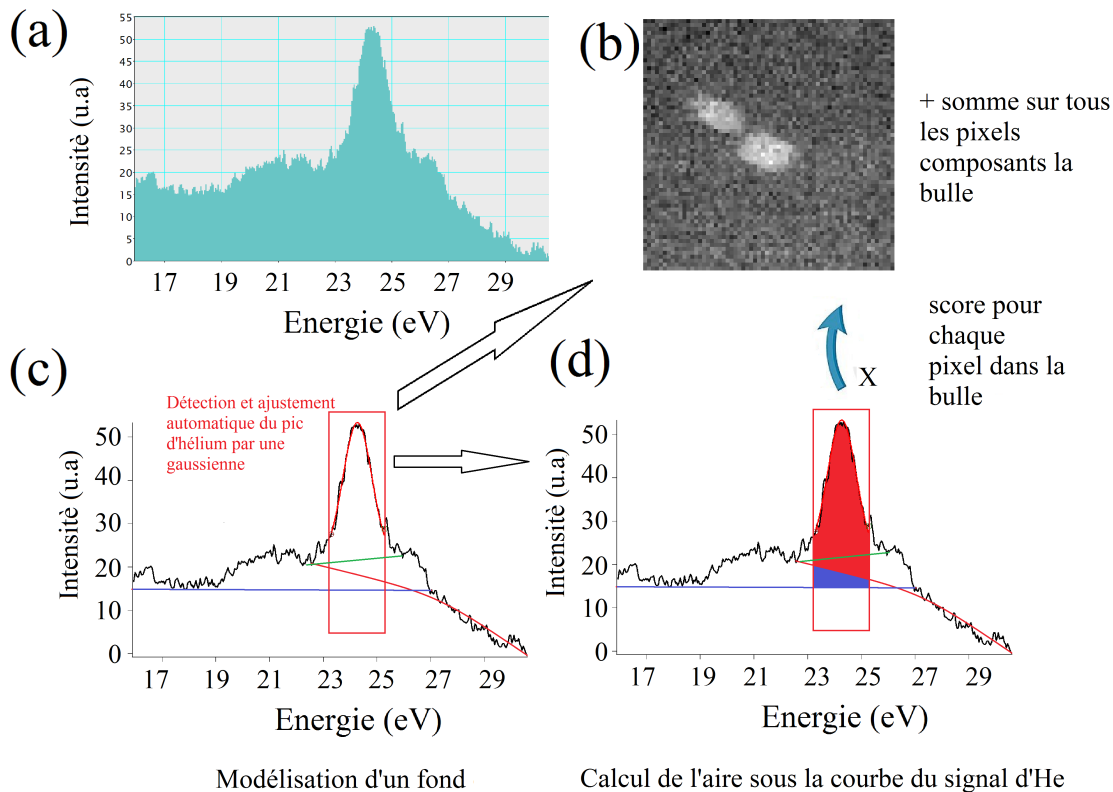


FIGURE 3.32 – Illustration des étapes de quantification du signal d'hélium après ICA (exemple avec l'IC obtenue pour le SI N°2 (a)) : Procédures d'extraction du signal : (c,d) par les différents méthodes de délimitation manuelle du fond, et par la procédure de détection automatique de pics significatifs. Une fois le pic d'hélium extrait, on doit multiplier son intensité (intégrée sur un intervalle de 2 eV) par la somme des scores des pixels correspondants(b)

3.4.4.4 Densités et pressions internes des bulles estimées après séparation des signaux par ICA

Une fois le signal d'hélium extrait et quantifié, les densités et les pressions internes des bulles sont estimées via les équations 2.18 puis 2.24 et 2.25. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 3.4⁵. Nous y rapportons deux séries de résultats obtenus par MVA. Ces deux séries de résultats diffèrent par la méthode employée pour extraire le signal d'hélium de l'IC concernée : les colonnes "Densité 1" et "Pression1" correspondent aux résultats obtenus en utilisant la méthode de Walsh pour la délimitation du fond et les colonnes "Densité 2" et "Pression2" aux résultats obtenus en employant une procédure automatique de détection et d'ajustement de pics. Les deux séries de résultats MVA donnent des estimations des densités et des pressions internes des bulles proches entre elles et supérieures à celles obtenues avec les méthodes des ajustements gaussiens sans MVA (voir section 3.4.3).

5. On rappelle que pour le SI N°4, sur les neuf bulles sondées, une ne présentait pas de pic d'hélium ni sur les spectres bruts ni après traitement MVA (bulle 6). Il s'agit probablement d'une cavité.

SI	diamètre (nm)	Position du pic d'He (eV)	Densité1 (nm ⁻³)	Densité2 (nm ⁻³)	Pression1 (GPa)	Pression2 (GPa)
SI 1						
Bulle	5,8	23,5	63,4	72,1	2,6	3,45
SI 2						
Bulle 1	9,9	23,4	61,6	70,1	2,44	3,24
Bulle 2	10,4	23,4	64,6	72,9	2,7	3,53
SI 3						
Bulle 1	8,4	24	77,9	85,1	4,11	5,06
Bulle 2	10,7	23,4	58,7	67,3	2,21	2,96
Bulle 3	10,5	23,4	65,2	71,5	2,76	3,38
Bulle 4	7,9	23,5	49,2	58,4	1,55	2,18
Bulle 5	8,4	23,8	66,4	73,9	2,87	3,64
Bulle 6	7,4	23,8	69,3	72	3,15	3,44
Bulle 7	6,3	24	72,2	80,4	3,46	4,42
SI 4						
Bulle 1	11,2	23,6	61,3	70,1	2,42	3,24
Bulle 2	9,5	23,5	67,7	75,2	2,97	3,94
Bulle 3	8,8	23,7	60,8	67,1	2,38	2,94
Bulle 4	9,3	23,2	62,3	69,1	2,50	3,13
Bulle 5	9,7	24	59,9	66,3	2,30	2,86
Bulle 6	8,8	VIDE		une cavité		
Bulle 7	10	23,9	62	71,4	2,48	3,37
Bulle 8	11,9	23,7	60,7	66,9	2,37	2,92
Bulle 9	9,2	23,5	65,3	73,2	2,77	3,57

TABLE 3.4 – Récapitulatif des résultats d'estimation de la densité en hélium et de la pression interne des bulles obtenus après traitement PCA/ICA.

3.4.4.4.a La densité en fonction de 1/r

La figure 3.33 représente les densités atomiques en hélium (estimées après traitements MVA) des bulles sondées en fonction de l'inverse de leurs rayons.

Si on compare avec les résultats obtenus par la première procédure, basée sur l'ajustement par des gaussiennes du signal de la matrice avec et sans hélium, on remarque que les densités estimées après MVA sont légèrement plus importantes pour les SI N°1,2 et 4. Dans le SI N°3, ces densités vont de 49,2 à 85,1 nm⁻³ pour des bulles de diamètres allant de 5,8 à 11,9 nm. Comparées aux valeurs rapportées dans la littérature (densités allant de 5 à 225 nm⁻³ [16, 17]) nos bulles sont considérées comme plutôt denses. Ceci s'explique par les conditions d'irradiation de nos échantillons. En effet, la dose d'hélium était de 5000 appm (comparée à celles cités dans la littérature, c'est une des plus élevées).

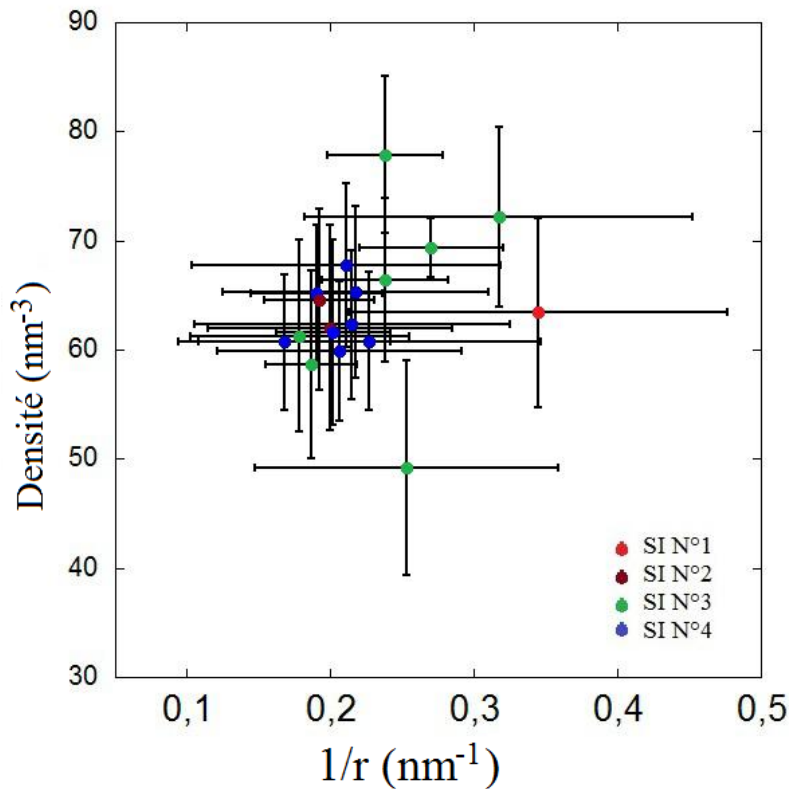


FIGURE 3.33 – Densité atomique en hélium des 18 bulles des 4 premiers SI en fonction des valeurs inverses de leur rayons.

3.4.4.4.b Décalage de la position du pic en fonction de la densité

La figure 3.34 représente le décalage de la position spectrale du pic d'hélium par rapport à la position spectrale de référence (21.28 eV). Tout comme pour les résultats obtenus par la méthode des ajustements par des gaussiennes, nous avons réalisé une estimation de la valeur de C_n , coefficient directeur de la régression linéaire entre le décalage de la position du pic E et la densité en hélium n_{He} ($E = C_n \cdot n_{He} + \delta$). Nous avons obtenu :

$C_n = 0.019789 \text{ eV} \cdot \text{nm}^3 \pm 0.0029$ et $\delta = 1.177 \text{ eV} \pm 0.19$ (avec les densités obtenues par la première méthode d'extraction du fond (méthode de Walsh))

$C_n = 0.019917 \text{ eV} \cdot \text{nm}^3 \pm 0.00303$ et $\delta = 1.0226 \text{ eV} \pm 0.22$.

Deux valeurs assez similaires qui permettent d'estimer C_n à une valeur de $0.02 \text{ eV} \cdot \text{nm}^3$, en accord avec celle trouvée par l'étude antérieure entreprise sur ces échantillons [1] et celle obtenue par Jager et al. pour une gamme de densité similaire [14](voir tableau 3.3).

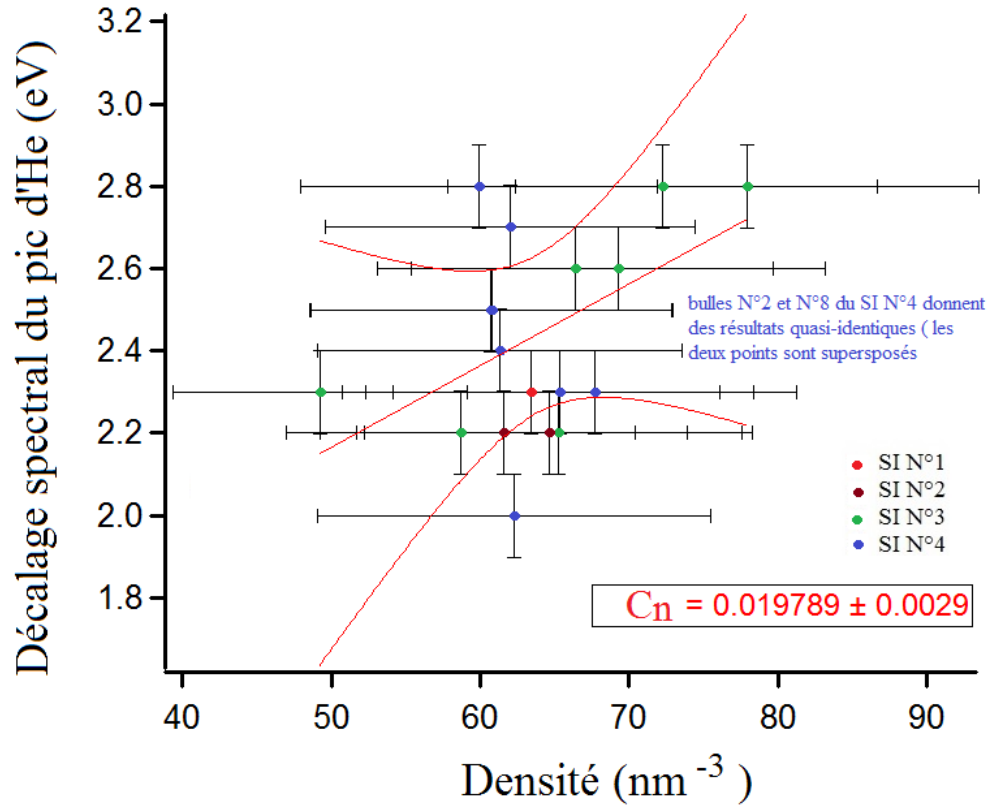


FIGURE 3.34 – Décalage des positions des pics par rapport au pic correspondant à la transition pour l'hélium atomique en fonction de la densité atomique des bulles.

3.4.4.4.c Pression en fonction de $1/r$

Nous avons examiné 18 bulles avec des diamètres allant de 5.8 à 11.9 nm. Les pressions internes de ces bulles, déduites des densités à partir de l'équation d'état proposée par Trinkaus (eq 2.42 et eq 3.5) vont de 2.18 à 5.06 GPa. Ces valeurs sont au delà des pressions correspondant à la situation d'équilibre avec la tension de surface exercée par la matrice enrobante. En effet, Stewart et al. [18] ont comparé les valeurs des pressions internes de bulles de diamètres allant de 1 à 6 nm dans les cas où on suppose un équilibre entre pression interne et tension de surface. Pour une bulle de diamètre 6 nm, la pression interne devra être d'environ 1.2 GPa (Figure 3.36). Or nos résultats indiquent des pressions deux à trois fois plus élevées.

Les pressions sont représentées en fonction de l'inverse du rayon des bulles (Figure 3.35). Les valeurs des pressions obtenues sur nos 18 bulles sont proches des valeurs prédites par des simulations récentes en dynamique moléculaire réalisées pour des bulles d'hélium dans une matrice de fer [19] où les pressions internes en fonction des rayons des bulles ont été ajustées par l'équation :

$$P(r) = P_0 + \frac{2\gamma}{r} \quad (3.7)$$

avec $P_0 = 1.05$ GPa et $\gamma = 2.62$ GPa.nm ;

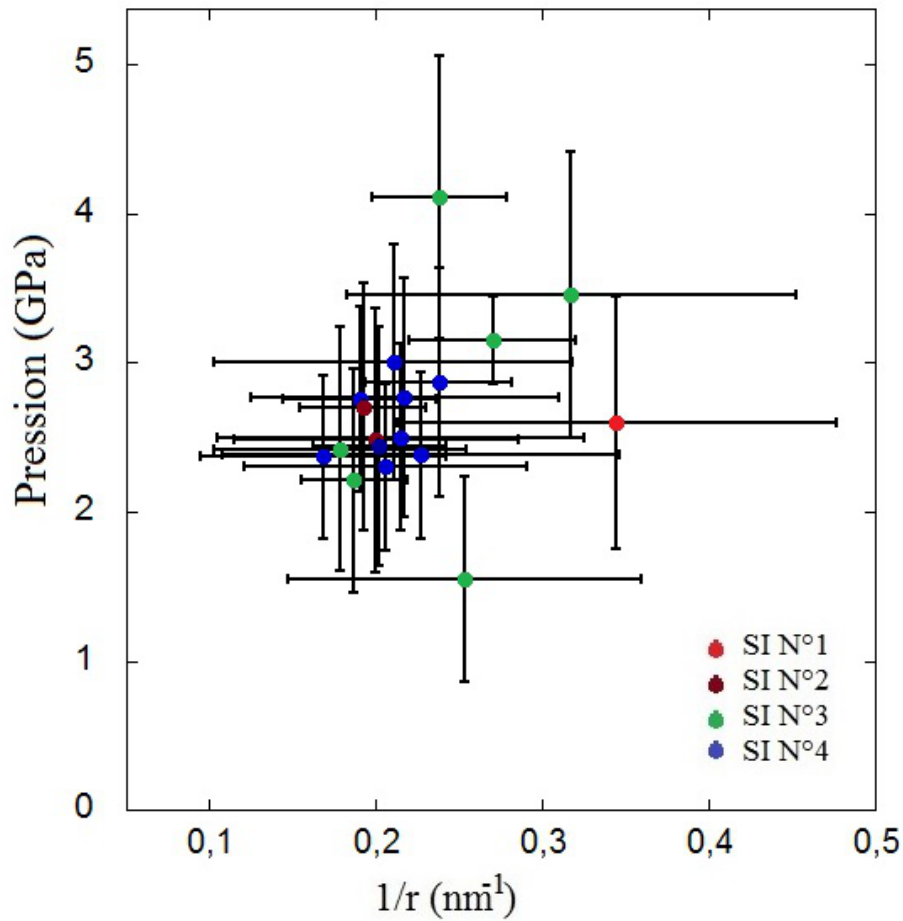


FIGURE 3.35 – Pression interne des 18 bulles des 4 premiers SIs en fonction de l'inverse du rayon

Ces simulations indiquent qu'une bulle avec un rayon de 13.4 nm devrait avoir une pression de 1.36 GPa (les simulations sont faites à une température de 0K) [19].

Avec nos résultats et des ajustements par une régression linéaire des données avec prise en compte des erreurs, on obtient :

$$P = a/r + P_0 \text{ avec } a = 7.56 \text{ GPa.nm} \pm 3.75 \text{ et } P_0 = 0.999 \pm 0.863 \text{ 5}$$

(avec les valeurs "pressions1", voir tableau 3.4).

$$\text{et : } P = a/r + P_0 \text{ avec } a = 4.3158 \pm 0.387 \text{ GPa.nm et } P_0 = 2.5118 \pm 0.0921 \text{ GPa}$$

(avec les valeurs "pressions2", voir tableau 3.4).

Rappelons que les valeurs de la tension de surface Fe-He qu'on trouve dans la littérature varient entre 1.8 et 2.41 (Fe₍₁₀₀₎-He [19]). C'est donc le deuxième ajustement qui nous semble être le plus vraisemblable avec une tension de surface Fe-He de l'ordre de 2.23 GPa.nm et P_0 de l'ordre de 2.5 GPa.

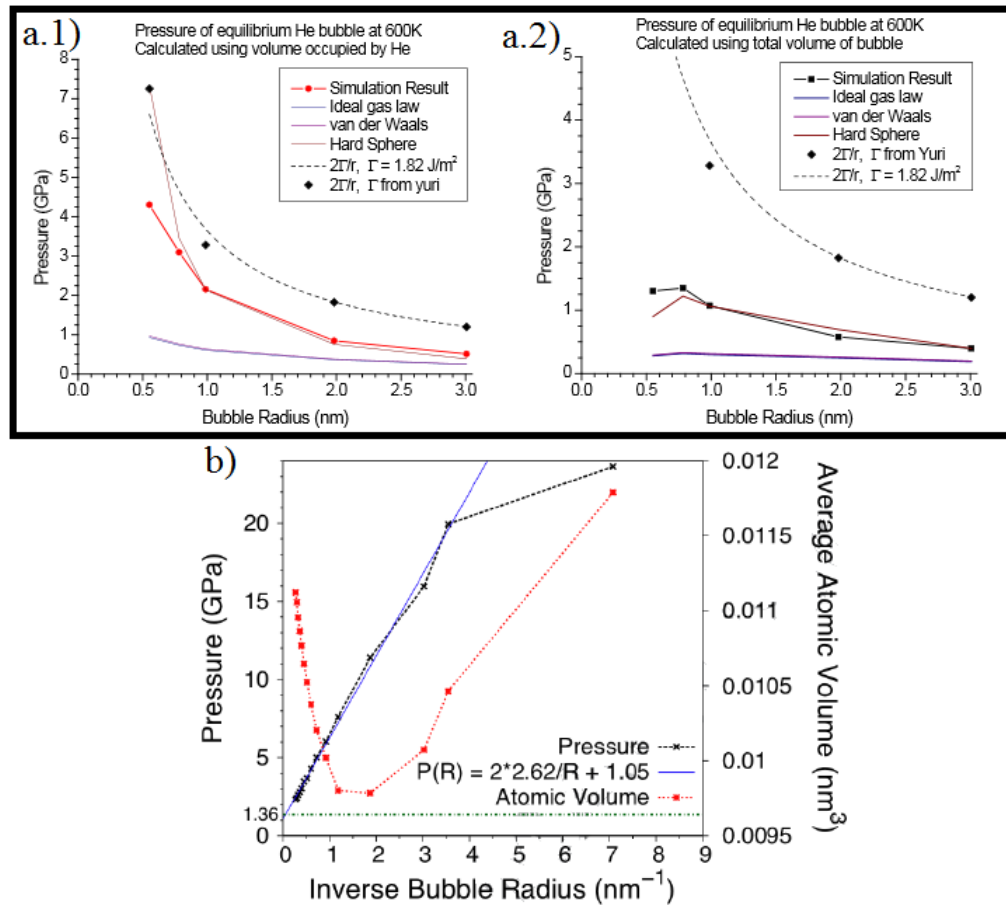


FIGURE 3.36 – Pressions internes de bulles d’hélium dans une matrice de fer : (a) pour des bulles avec des diamètres allant de 1 à 6 nm, calculées selon différents modèles en relation avec l’équilibre pression interne/tension de surface pour une température de 600K [18], (b) Pression en fonction de l’inverse du rayon de la bulle obtenus avec des simulations en dynamique moléculaire [19]

Enfin, nous nous référons à des travaux datant de 2001 [20] qui ont permis d’étudier par des simulations de dynamique moléculaire, la croissance des bulles d’hélium dans le tritium de palladium. Ces travaux consistaient à calculer les pressions internes des bulles en fonction du vieillissement. Les résultats prévoient une décroissance monotone avec une pression interne moyenne passant de 20 GPa au début du vieillissement, à 4 GPa à 10 ans de vieillissement pour des bulles qui augmentent en taille jusqu’à des rayons d’environ 3.6 nm. Nos résultats sont en accord avec un bon nombre de conclusions de cette étude. Nous en avons conclu qu’il s’agit pour ce cas d’étude de bulles sur-pressurisées avec des pressions correspondant davantage à une situation de stabilisation de la bulle par l’émission d’une boucle de dislocation puis décroissance de la pression au cours du vieillissement plutôt qu’à des pressions correspondant à un modèle simple d’un équilibre thermique pression interne/tension de surface. Enfin, un autre point important concerne la prise en compte des effets

de surface dans l'estimation des pressions [12] (un point que nous discuterons à la fin du chapitre4).

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une série d'études par STEM-EELS de bulles d'hélium obtenues par implantation ionique d'un acier martensitique. Nous avons utilisé différentes variantes d'une procédure expérimentale déjà testée sur le même type d'échantillon [1]. Ces variantes diffèrent par les méthodes d'extraction du signal d'hélium qui y sont employées.

Après une présentation de l'échantillon et des conditions d'acquisition des données, nous avons présenté les étapes de traitements, ainsi que les principaux résultats pour ces différentes méthodes d'extraction afin de les comparer en mettant en évidence les avantages et les inconvénients de chacune d'entre elles. La principale nouveauté apportée à ces études consistait alors à tester une méthode de séparation de signaux basée sur des techniques d'analyse multi-variée (MVA) qui permettrait une extraction plus efficace que les méthodes utilisées antérieurement. Il s'agissait aussi de comparer les résultats obtenus avec et sans traitement MVA en considérant un échantillon "référence" pour lequel la présence de l'hélium dans les bulles a déjà été confirmée et même quantifiée [1]. Cet échantillon a d'ailleurs été irradié dans des conditions favorisant l'apparition de bulles relativement denses en hélium (dose en hélium, température, dpa) et la majorité des bulles présentaient, sur les spectres bruts, un pic d'hélium très nettement distinguable du reste du signal. Ces études par MVA étaient donc une phase préliminaire aux études qui seront présentées au chapitre 4. Notre but était de voir, dans la pratique, le fonctionnement des traitements MVA en étudiant les influences des paramètres expérimentaux et en essayant de comprendre et d'interpréter les résultats obtenus. En effet, l'étude présentée dans ce chapitre montre que les résultats des traitements PCA/ICA dépendent fortement de la complexité des mélanges spectraux à traiter (un des points délicats de ces traitements concerne la détermination et la possible restriction du nombre de composantes principales à retenir et à considérer comme données de départ de l'ICA). Nous en avons conclu que des choix de restriction de la zone spatiale et/ou spectrale à traiter peut présenter une solution pour optimiser la séparation des signaux et donc l'extraction du signal d'hélium, en particulier, lorsqu'on considère un SI correspondant à une zone spatiale contenant plusieurs bulles avec des densités en hélium a priori différentes (présentant donc des pics d'hélium à des positions spectrales décalées les unes par rapport aux autres). Nous avons comparé deux types de traitements MVA : un traitement global et un traitement individuel (en découpant le SI selon des zones spatiales ne comportant qu'une bulle à la fois). Nous en avons conclu que pour quantifier convenablement l'hélium, il est souvent préférable de procéder à des traitements individuels. Néanmoins, les deux types de traitements peuvent être très utiles. En effet, un traitement global sur la plus large zone spatiale possible permet un meilleur débruitage par PCA. En contre partie, ne sachant pas d'avance quelles seraient les composantes indépendantes liées à chaque sous-zone, plus on augmente

le nombre de composantes à séparer par ICA et donc la complexité du mélange, moins efficace sera la séparation des signaux. De plus, les résultats obtenus avec un traitement global peuvent servir à établir une comparaison relative de la densité entre bulles alors que ceux obtenus par des traitements individuels sont plus appropriés pour estimer les quantifications absolues des densités. Dans la pratique, nous procédons par des essais systématiques pour trouver les paramètres de traitement qui permettent d'optimiser les conditions d'extraction du signal de l'hélium.

L'une des principales conclusions de ce chapitre concerne donc les grands avantages que peut présenter un traitement MVA par rapport aux méthodes antérieures. D'abord, l'avantage de faciliter l'extraction du signal d'hélium du reste du spectre EELS mais surtout la capacité de révéler pour certaines bulles, qui étaient considérées comme étant de cavités (vides d'hélium) une présence et une densité mesurable. Les traitements MVA permettraient donc de pousser un peu plus les limites de détection de l'hélium.

Cependant, vu la complexité du cas à analyser, les traitements MVA et en particulier l'analyse en composantes indépendantes ne permettent pas d'aboutir à une séparation parfaite des signaux. L'efficacité de cette séparation dépend d'un grand nombre de paramètres qu'il faut optimiser.

3.6 Erreurs et incertitudes expérimentales

Toute mesure expérimentale est sujette à des erreurs plus au moins importantes selon les statistiques des données, le protocole expérimental choisi, la qualité (précisions et conditions de réglages) des instruments de mesure et l'habileté de l'opérateur. Dans notre cas, les erreurs purement statistiques sont liées aux taux de comptage dans nos spectres. Les erreurs systématiques, qui sont plutôt liées à des méthodes ou des instruments de mesures, peuvent résulter ici de plusieurs sources ; mauvaise calibration des spectres, suppositions fausses dans les méthodes d'extraction du signal d'hélium et une mauvaise connaissance de la section efficace pour la transition en question, à cause par exemple d'incertitudes concernant les angles de convergence et de collection. Mais la plus grande source d'erreurs dans nos études réside dans l'estimation des tailles des bulles. Les erreurs en question ont un caractère hybride dans le sens qu'il a une composante statistique ; plusieurs images de la même bulle fourniront des valeurs légèrement différentes pour la valeur de son diamètre, et une composante systématique ; la dimension en Z de la bulle n'est jamais connue.

La quantité principale que nous cherchons à mesurer est la densité en hélium des bulles avec une estimation d'incertitude sous la forme :

$n = n_{exp} \pm D_n$ où n_{exp} est la densité mesurée et D_n est l'incertitude sur la mesure.

Rappelons que cette densité est obtenue via une équation reliant quatre grandeurs physiques : l'intensité du ZLP, l'intensité du signal d'hélium, la section efficace de la transition $1S \rightarrow 2P$ de l'hélium et l'épaisseur de la bulle traversée, qu'on assimile au diamètre projeté de la bulle. Il faut donc estimer les incertitudes sur chacune des ces grandeurs et les combiner de façon appropriée. Le ZLP a d'excellentes statistiques et est facilement intégrable. Mis à part des éventuelles saturations non remarquées (l'allure des spectres a été vérifiée soigneusement pour détecter tout éventuel aplatissement du pic) ses erreurs seront négligeables devant celle du signal d'hélium. Une estimation de l'ordre de grandeur des erreurs aléatoires dans ce dernier est réalisée via une simulation de données bruitées à partir de données débruitées par PCA auxquelles on injecte un bruit aléatoire. On utilise dans ce cas une méthode utilisée au préalable par plusieurs auteurs dans l'évaluation statistique de l'incertitude expérimentale [23]. Dans cette approche, on cherche à caractériser par une analyse statistique effectuée sur l'ensemble des données simulées, une distribution de probabilité des valeurs de la variable en évaluant l'écart-type de la distribution obtenue. On peut aussi se baser sur l'évaluation du bruit résiduel (bruit correspondant aux composantes non retenues) après PCA. Les erreurs aléatoires ne dépassent pas l'ordre du 3% et se trouvent majorées par les erreurs systématiques liées à la procédure d'extraction (délimitation du fond, de l'intervalle d'intégration etc). Ceci reste quelque part un peu subjectif, mais les divers façons possibles employées pour modéliser et soustraire le fond génèrent des variations typiques d'environ 10 à 20 % dans la valeur de I_{He} .

L'incertitude sur la valeur de la section efficace va dépendre des erreurs liés au paramètres expérimentaux (angles de collection et de convergence, énergies du faisceau, calibration, etc.) mais aussi au paramètres des calculs théoriques et d'ajustement des coefficients qui y interviennent. On se réfère à la réflexion de Walsh [5] pour cette erreur estimée de l'ordre de 2.5% (notons que les angles sont connus avec une précision d'environ 5% et que la section efficace n'en dépend que de façon logarithmique).

Il reste l'incertitude de mesure de l'épaisseur de bulle traversée par le faisceau. Nous commençons par examiner la forme des bulles. De nombreuses études de caractérisation des bulles d'hélium implantées dans des métaux (or, cuivre, fer) [21] indiquent que les bulles ont la forme d'octaèdres réguliers, dont les faces sont des plans 111. Les sommets sont tronqués généralement par des plans 100 mais des troncatures suivant les plans 110 ont été également observées le long des arêtes. Ces observations sont d'ailleurs en accord avec le fait que l'énergie de surface est minimale pour les plans 111 [22]. Les observations faites avec le STEM VG ne disposent pas d'une résolution spatiale suffisante pour bien distinguer la forme des petites bulles mais montrent néanmoins parfois leur facettage. L'utilisation de l'UltraSTEM200 a permis de mettre plus en évidence cette forme d'octaèdre tronqué (nous reviendrons plus en détails sur ce point au chapitre 4). Nous considérons donc que la majorité de nos bulles sont probablement des octaèdres réguliers, éventuellement tronqués et que nous ne pouvons mesurer qu'une estimation de l'épaisseur de la bulle traversée via la mesure de son diamètre projeté. Dans certains cas, notamment les toutes petites bulles, on approxime la forme de la bulle à une sphère. Or si on considère un octaèdre régulier avec une arête de mesure a , son diamètre sera égale à $\sqrt{2}a$. Selon l'orientation de l'échantillon et la taille des bulles, ces dernières vont paraître selon une forme de carré, losange, rectangle, forme mixte voir ou sphérique. En mesurant sur les images BF et HAADF, le diamètre (ou la diagonale) qu'on notera d , nous avons une première source d'incertitude mais nous pouvons encadrer la valeur exacte qu'on cherche à déterminer entre $\frac{1}{\sqrt{2}}d$ et $\sqrt{2}d$. Ce qui induit une erreur relative de 36% à laquelle il faut ajouter une erreur qui rend compte de la limite de résolution spatiale du microscope et du degré de pixellisation, $\delta_{res,p}$. Au final, on pose une incertitude sur les mesures des épaisseurs traversée comme suit : $\Delta = 0,36(d + \delta_{res,p})$. On peut essayer de réduire cette incertitude en prenant en compte la forme réelle des bulles. C'est d'ailleurs une des nos motivations pour l'utilisation du l'UltraSTEM200 et une des principales perspectives d'études.

Bibliographie

- [1] Fréchar, S, Walls, M, Kociak, M, Chevalier, J, Henry, J, Gorse, D, *Study by EELS of helium bubbles in a martensitic steel*, Journal of Nuclear Materials, **393**, 102–107 (2009).
- [2] Philippe Parmentier, Ana Alamo ; Nuria Llorca, *Optimisation de l'élaboration et de la mise en forme d'aciers renforcés par dispersion d'oxydes (ODS).*, matériaux (2002) http://pem.utbm.fr/materiaux_2002/file/pdf/CM01059.PDF
- [3] J Henry, M.H. Mathon, P. Yung, *Microstructural analysis of 9%Cr Microstructural analysis of 9%Cr martensitic steels containing 0.5 at% helium* Journal of Nuclear Materials, 318, 249-259 (2003).
- [4] Qiangmin Wei et al, *The shape of bubbles in He-implanted Cu and Au*, scripta materilia (2010).
- [5] C.A. Walsh, J. Yuan, L.M. Brown, *A procedure for measuring the helium density and pressure in nanometer -sized bubbles in irradiated materials using energy electron loss sepectroscopy*, Philos. Mag. A 80-1507 (2000).
- [6] R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, second edition (Plenum Press, New York, 1996).
- [7] T Suzudo H Kaburaki, M Itakura and E Wakai, *A three-dimensional meso-scale computer modeling for bubble growth in metals*, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng (2008).
- [8] H. Trinkaus, Radiat. Eff. 78 (1983) 189.
- [9] C.M. Surko, G.J. Dick, F. Reif, and W.C. Walker, *Spectroscopic study of liquid helium in the vacuum ultravioler*, Phys.s Rev. Lett., 23(15) :842–845 (1969).
- [10] Chan et al., Phys. Rev. A 44, 186 (1991)
- [11] site : <http://lgsun.grc.nia.nih.gov/ANOVA/>
- [12] D. Taverna, M. Kociak, O. Stéphan, A. Fabre, E. Finot, B. Décamps, and C. Colliex, Phys. Rev. Lett. 100, 035301 (2008).
- [13] A.A. Lucas, J.P. Vigneron, S.E. Donnelly, J.C. Rife, Phys. Rev. B 28, 2485 (1983) .
- [14] W. Jäger, R. Manzke, H. Trinkaus, R. Zeller, J. Fink, G. Crecelius, Radiat. Eff. 78, 315 (1983) .
- [15] McGibboni, Inst. Phys. ConJ Ser., 119, 109 (1991).
- [16] Donnelly, *The Density and Pressure of Helium in Bubbles in Implanted Metals : A Critical Review*, Radiation Effects 90, 1-47 (1985).

- [17] Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids, edited by S. E. Donnelly and J. H. Evans (Plenum Press, New York, 1991).
- [18] Stoller, Roger E. et Stewart, David M, *Atomistic studies of helium defect properties in bcc iron : Comparison of He-Fe potentials*, Journal of Nuclear Materials vol. 417, no 1, p. 1106-1109 (2011). http://web.ornl.gov/sci/physical_sciences_directorate/mst/fusionreactor/pdf/dec2008/9_RADIATION/9.2.Stewart_092-096.pdf
- [19] J. Hetherly, E. Martinez, A. Caro, M. Nastasi, *Helium Bubble Growth at BCC Twist Grain Boundaries*, Journal of Nuclear Materials (2011) doi : 10.1016/j.jnucmat.2011.08.009
- [20] Foiles and Hoyt, Sandia National Laboratories Report, Sand2001-0661(2001)
- [21] Qiangmin Wei, Nan Li, Kai Sun, and L.M. Wang, *The shape of bubbles in He-implanted Cu and Au*, SCRIPTA MATERIALIA, 63(4) :430-433 (2010).
- [22] P.J. Goodhew, S.K. Tyler, Proc. R.Soc. Lond. A 377,151 (1981).
- [23] *Cours sur les incertitudes* <http://www-physique.u-strasbg.fr/~udp/articles/Courssurlesincertitudes.pdf>

Chapitre 4

Caractérisation par STEM-EELS de bulles d'hélium obtenues par irradiation/implantation double faisceau fer/hélium dans des matrices de fer pur et d'alliages fer-chrome

4.1 Introduction

La caractérisation expérimentale des bulles d'hélium créées dans des métaux suite à des implantations ioniques ainsi que la modélisation de leurs processus de formation et d'évolution font l'objet d'un bon nombre d'études scientifiques (voir chapitre 1). Ces études s'inscrivent dans des programmes de recherches visant le développement de matériaux de structures des réacteurs nucléaires innovants. Des caractérisations expérimentales permettent de valider et d'améliorer les méthodes de calcul utilisées pour la prédiction du vieillissement des matériaux, en particulier les mécanismes de gonflement sous irradiation liés à la germination de bulles d'hélium (voir chapitre 1, section 1.6).

D'un point de vue expérimental, le vieillissement des matériaux sous irradiation est reproduit assez fidèlement à l'aide de faisceaux d'ions délivrés par des accélérateurs de particules. En France, la plateforme JANNuS, du CSNSM (CNRS et Université Paris-Sud) à Orsay, permet de réaliser des irradiations ioniques à l'aide d'ions lourds de quelques MeV [1]. Elle permet en particulier de réaliser des expériences de co-irradiations/implantations (on parle aussi d'irradiation en double faisceau, exemple : irradiation avec des ions de fer avec implantation simultanée par des ions d'hélium dans le matériau). L'utilité de telles irradiations est de reproduire à la fois l'endommagement induit par les neutrons et les effets liés à l'implantation de l'hélium produit par des réactions nucléaires. Le matériau est aussi porté à haute température pendant les irradiations, de façon à reproduire au plus près les conditions de

fonctionnement du réacteur. Les évolutions structurales du matériau sont suivies en direct pendant la phase d'irradiation/implantation, à l'aide d'un microscope électronique en transmission couplé aux deux accélérateurs de particules [1]. Des études supplémentaires post-irradiation peuvent aussi apporter des compléments d'informations pour la compréhension du problème

La complexité des matériaux industriels impose l'étude de matériaux modèles. Le chrome étant l'élément ajouté majoritaire des aciers ODS, les études actuelles se font sur des matériaux modèles de fer pur et d'alliage fer-chrome [2]. Une part essentielle de ce travail de thèse a été consacrée à des expériences de caractérisation par STEM-EELS, entreprises pour la première fois sur des échantillons de fer pur et d'alliages fer-chrome implantés en double faisceau Fe/He [3, 4].

Dans le cadre du projet européen pour la fusion EFDA (European Fusion Development Agreement) [5], des échantillons de fer de haute pureté ainsi que des alliages binaires de type Fe-Cr (5, 10, 14 % Cr en poids) ont été élaborés à l'École des Mines de Saint-Etienne. L'élaboration commence par une fusion par induction des métaux de haute pureté. Ensuite il y a un forgeage à chaud, puis un martelage à froid. L'étape finale est un recuit pendant une heure à 700°C pour le fer pur et à 750°C pour le fer 5,4% Cr. Le recuit se fait sous atmosphère d'argon et est suivi d'une trempe à l'air [3, 4]. Des lames minces de microscopie et des lames massives (90 μm d'épaisseur) de ces échantillons ont été irradiées en mono (Fe) et double (Fe/He) faisceau en faisant varier les paramètres d'irradiation tels que la dose, la teneur en hélium et le rapport taux de dommages/taux d'implantation d'hélium [3, 4]. Les irradiations ont été effectuées à une température de 500°C. Cette température est choisie pour deux raisons : d'une part elle est proche de la température maximale d'utilisation des aciers ferromagnétiques dans les réacteurs de fusion [3], et d'autre part, 500°C est la température pour laquelle le gonflement d'aciers ferrito-martensitiques est maximal pour des irradiations aux ions [3]. Les irradiations/implantations ont été faites dans le cadre de la thèse de Brimbal, dont les travaux consistaient à fournir les premières analyses MET (in situ et ex situ) des microstructures observées dans ces matériaux irradiés [3, 4]. Nous avons donc travaillé en collaboration entre les deux équipes (LPS et CEA Saclay) : notre part consistait à effectuer les analyses STEM-EELS pour la caractérisation des cavités et des bulles d'hélium pour les échantillons irradiés en double faisceau.

4.2 Échantillons examinés

Nous avons disposé de quatre échantillons de fer pur et d'un échantillon d'alliage fer-chrome avec 5,4% de chrome. Nous présentons, dans un premier temps, leurs conditions de préparation avant et après irradiation, ainsi que leurs différentes conditions d'irradiations. Les conditions des expériences STEM-EELS les plus réussies sont ensuite résumées. Enfin, les principales observations MET effectuées par Brimbal sont présentées comme données préliminaires à nos études en STEM-EELS. Nous avons

en effet effectué des comparaisons entre ses observations MET et nos observations en STEM afin de mieux cibler les bulles à sonder (leur localisation, les régions où l'hélium est le plus susceptible de s'y implanter et d'être donc piégé dans des bulles).

4.2.1 Préparation des échantillons avant irradiation

Avant les irradiations, un polissage mécanique destiné à réduire l'épaisseur des échantillons (typiquement entre 60 et 90 μm) est effectué. Puis des disques de diamètre 3 mm sont poinçonnés. Ces disques sont irradiés soit sous forme massive soit sous forme de lame mince de MET. Dans les deux cas, les lames à irradier subissent un polissage électrolytique préalable de la face avant, de manière à supprimer la couche écrouie en surface induite par le polissage mécanique. Pour les lames minces avant irradiation, un perçage par polissage électrolytique permet de produire un bord de trou avec des zones minces permettant la transparence aux électrons pour les observations MET in situ. Nous avons disposé d'un échantillon de ce type pour nos premières expériences mais le volume de matière magnétique été encore trop important pour permettre de l'examiner avec l'UltraSTEM 200. Il a été nécessaire de réduire leur volume pour ces examens.

4.2.1.1 Préparation des échantillons après irradiation pour les examens en UltraSTEM

Une préparation par faisceau d'ion focalisé (Focused Ion Beam : FIB) des échantillons irradiés sous forme massive a été décidée pour les expériences STEM-EELS entreprises avec l'UltraSTEM 200.

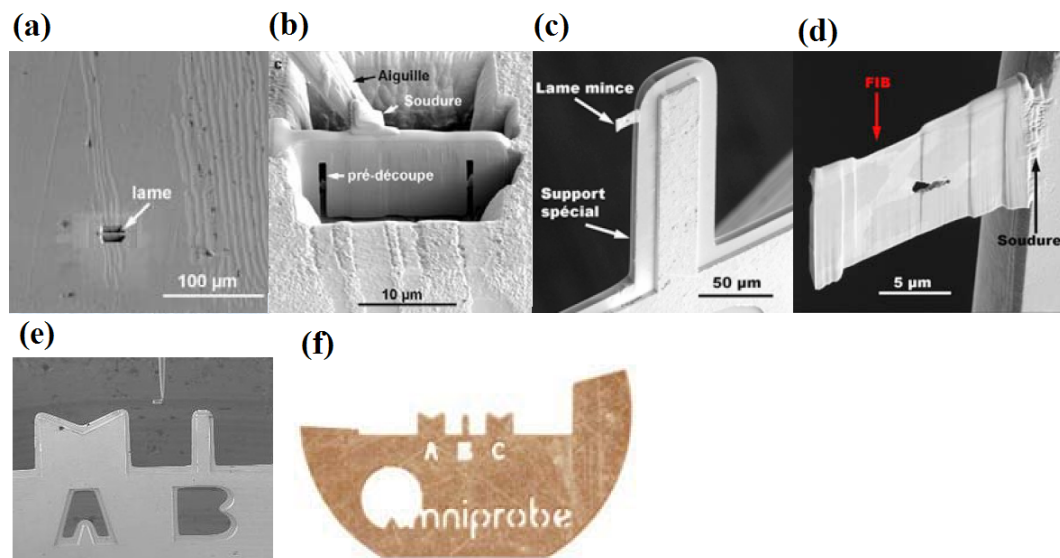


FIGURE 4.1 – Les principales étapes de préparation par FIB d'une lame mince en section transverse.

Les appareils FIB Dual Beam [6] sont équipés de deux canons : un canon à électrons et un canon à ions (en général des ions Ga). Le premier canon sert comme source pour la microscopie électronique à balayage conventionnelle. Le second émet un faisceau d'ions Ga dont il est possible de faire varier l'énergie (5 - 30 kV) et l'intensité (1 pA - 20 nA) [6]. Ce faisceau permet une préparation efficace de coupes ultraminces pour la microscopie électronique en particulier grâce à la possibilité d'effectuer une localisation et un prélèvement précis d'une zone d'intérêt (Figure 4.1). La figure 4.1 montre les principales étapes de préparation par FIB d'une lame pour MET en section transverse :

D'abord, on repère une zone d'intérêt. On dépose sur la surface du matériau un film de protection d'environ un micron d'épaisseur pour la protéger pendant l'amincissement.

On effectue un premier amincissement servant au prélèvement de la zone d'intérêt avec un faisceau d'ions de 20 à 30 kV en incidence normale par rapport à la surface de l'échantillon (On creuse deux tranchées qui déterminent les faces extérieures de part et d'autre de la zone d'intérêt, jusqu'à ne laisser entre elles qu'une lamelle d'épaisseur nanométrique à l'endroit désiré). La largeur et la profondeur de ces tranchées sont généralement d'une dizaine de microns (a).

La lame devra être prélevée et déplacée par un micro-manipulateur. Pour cela, on soude la lame à une aiguille du micro-manipulateur, puis pour libérer la lame, on la découpe sur ses côtés et sa base par le faisceau d'ions (b).

La lame est ensuite soudée à un emplacement sur le support (c) puis on incline le tout de 0.5 à 1° pour procéder à un amincissement final, à faible tension, de la zone pré usinée (d). Cette étape permet de remédier aux imperfections de l'attaque à haute tension et éliminer la couche d'amorphe créée pendant l'usinage.

Ce type de préparation permet de réduire considérablement le volume des échantillons et donc de s'affranchir des problèmes de magnétisme. Pour visualiser l'avantage en termes de réduction de matière à introduire dans le porte objet, on montre une partie d'une grille de microscopie servant de support aux échantillons préparés par FIB (e) (voir aussi en (c)) et la grille qui fait 3 mm de diamètre (f).

4.2.2 Conditions d'irradiation des échantillons

On peut classer les échantillons selon la dose d'irradiation en deux catégories : irradiations à forte et à faible dose.

4.2.2.1 Irradiations à forte dose (Fe/He : Fe²⁺ 2 MeV et He⁺ 2 MeV)

Le tableau 4.1 résume les conditions d'irradiation de ces échantillons qu'on désignera désormais sous les appellations "FIB1", "FIB2" et "FIB3"¹.

Comme on peut le voir sur le profil d'implantation obtenu par le logiciel SRIM,

échantillon	Composition de la matrice	Dose (dpa)	Taux de dommages (dpa/s)	Quantité finale d'He (appm He)	appm He/dpa	Remarques
FIB1, FIB2	Fer pur	95	$1.5 \cdot 10^{-3}$	2500	26	Épaisseur + importante que FIB1
FIB3	Fe-5,4 pds % Cr	95	$1.5 \cdot 10^{-3}$	2500	26	

TABLE 4.1 – Conditions d'irradiation des trois premiers échantillons (voir thèse Brimbal) [3] .

le taux d'endommagement et la dose en hélium sont variables dans la zone d'observation (Figure 4.2). Ce qui voudrait dire que la répartition de l'hélium n'est pas homogène dans la lame.

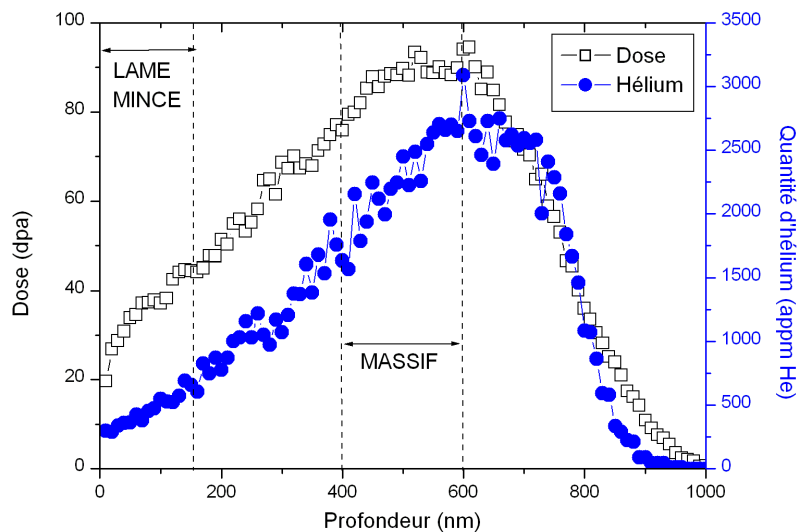


FIGURE 4.2 – Profil en profondeur du taux de dommages et d'implantation d'hélium, obtenu par SRIM, pour l'irradiation en double faisceau, atteignant jusqu'à 95 dpa / 2500 appm He, avec des ions Fe²⁺ 2 MeV et He⁺ 2 MeV (faisceau d'ions He⁺ dégradé en énergie).

Au pic de dommages, on atteint 95 dpa / 2500 appm He. Ce pic se situe vers les 600 nm de profondeur de pénétration à partir de la surface de la lame. C'est donc, à priori, dans cette zone qu'on a la plus forte probabilité de sonder la présence de

1. Les deux premiers échantillons préparés par FIB correspondent aux mêmes conditions d'irradiation/implantation. Le premier était plus mince mais aussi plus fragile et a été cassé au bout de quelques examens (voir Figure 4.4).

l'hélium dans les bulles. La zone marquée "LAME MINCE" correspond à l'irradiation de lames minces directement observables après irradiation, la zone "MASSIF" correspond à la zone atteinte après le polissage électrolytique face avant. Les deux zones peuvent être analysées dans le cas d'une lame transverse fabriquée par FIB [3].

4.2.2.2 Irradiations à faible dose

Il s'agit d'un échantillon de fer pur qui a subi une double irradiation (1 MeV Fe/15 keV He) à la même température (500°C) que les échantillons précédents [3]. Les doses finales des ions et les taux de dommages sont donnés dans le tableau 4.2.

Dose finale des ions	Dommages moyen sur 160 nm (l'épaisseur de la lame)	Dommages au pic
$3,1.10^{18} \text{ Fe}^+/\text{m}^2$	0,92 dpa	1 dpa
$6,9.10^{18} \text{ He}^+/\text{m}^2$	540 appm He	940 appm He

TABLE 4.2 – Conditions d'irradiation des échantillons à faible dose (échantillon "FIB4")

Les profils de dommage et d'implantation en hélium (Figure 4.3) indiquent que les cavités sont généralement présentes entre 20 et 170 nm de profondeur et les bulles (avec hélium) entre 20 et 100 nm. Une section transverse est prélevée par FIB dans l'échantillon irradié jusqu'à 1dpa/940 appm He (FIB4).

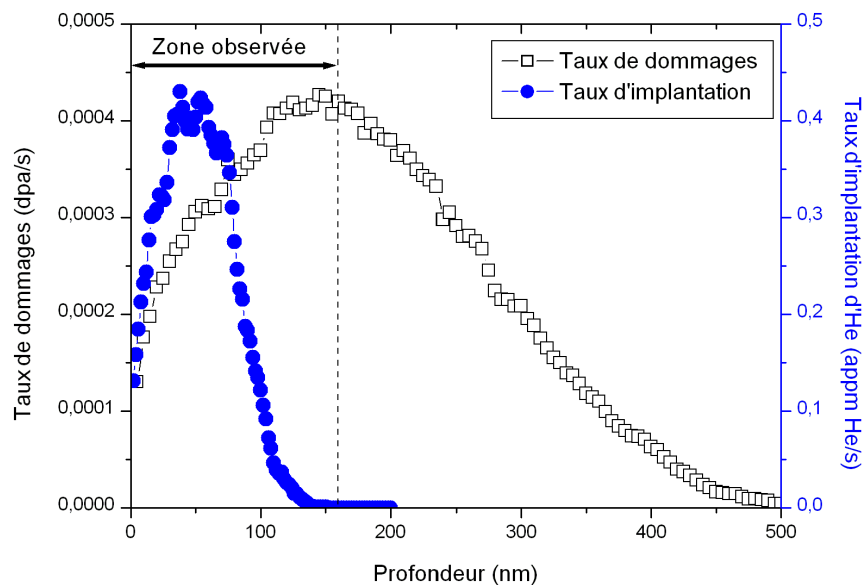


FIGURE 4.3 – Profil des dommages superposé au profil de l'implantation d'ions He^+ pour une irradiation bi-faisceau visant un taux d'implantation d'hélium de 1000 appm He/dpa [3]

4.3 Présentation générale des conditions expérimentales des expériences STEM-EELS

4.3.1 Acquisition des données

Les images BF et HAADF permettent de repérer les bulles et de mesurer leurs diamètres. Pour les SIs, nous avons utilisé la méthode de double-acquisition (décrite au chapitre 2 section 2.6.6.2). Les conditions d'acquisition des SIs pour chacun des quatre échantillons examinés sont résumés dans les tableaux 4.3 à 4.6. On y reporte les principaux paramètres des expériences les plus réussies.

FIB1 : 9 séances expérimentales réalisées sur cet échantillon (2 avec le STEM-VG501, 4 sur l'UltraSTEM 100 et 3 sur l'UltraSTEM 200)	
Tension accélératrice des électrons	100 kV
Courant de sonde	70-80 pA
Taille de sonde	80-90 pm
Angle de convergence	32 mrad
Angle de collection	50 mrad
Dispersion en énergie pour la spectroscopie de perte d'énergie	0.05/canal
Résolution spectrale ²	0.45-0.50 eV
Remarques particulières : L'échantillon, préparé par FIB, était fragile et il s'est cassé au cours d'une manipulation. Lors des séances d'observations de cet échantillon, les bulles ou cavités ont été facilement imagées en haute résolution avec une tension de 100 kV, l'épaisseur de l'échantillon semble être convenable mais la majorité des bulles sondées ne présentaient pas de signal d'hélium.	

TABLE 4.3 – Résumé des conditions expérimentales des expériences effectuées sur l'échantillon FIB1.

FIB 2 (4 séances sur l'UltraSTEM 200)	
Tension accélératrice des électrons	200 kV
Courant de sonde	80-120 pA
Taille de sonde	80-90 pm
Angle de convergence	32 mrad
Angle de collection	50 mrad
Dispersion en énergie	0.05/canal
Résolution spectrale	0.45-0.50 eV
Remarques particulières : L'échantillon était trop épais pour travailler à 100 kV. Il n'y pas eu de détection évidente de la présence de l'hélium dans les bulles sondées. On soupçonne un certain effet de faisceau à 200 kV.	

TABLE 4.4 – Résumé des conditions expérimentales des expériences effectuées sur l'échantillon FIB2.

FIB3 Fer-chrome implanté dans les mêmes conditions que les 2 précédents échantillons (7 séances expérimentales réalisées avec UltraSTEM 200)	
Tension accélératrice des électrons	4 séances à 200 kV et 3 séances à 100 kV
Courant de sonde	Environ 100 pA
Taille de sonde	80-90 pm
Angle de convergence	32 mrad
Angle de collection	50 mrad
Dispersion en énergie	0.05/canal et 0,1 /ca- nal
Résolution spectrale	0.60-0.80 eV
Remarques particulières : Imagerie avec une très bonne résolution spatiale lors des 3 expériences à une tension de 200 kV mais soupçon d'un effet de faisceau (une éventuelle désorption). Nous avons donc préféré travailler à une tension de 100 kV. Contamination gênante lors de quelques séances. Pas de détection évidente de l'hélium.	

TABLE 4.5 – Résumé des conditions expérimentales des expériences effectuées sur l'échantillon FIB3.

FIB4 (Fer pur) (7 séances sur l'UltraSTEM 200)	
Tension accélératrice des électrons	100 kV
Courant de sonde	30-50 pA
Taille de sonde	80-90 pm
Angle de convergence	32 mrad
Angle de collection	50 mrad
Dispersion en énergie	0.05/canal et 0,033 /canal
Résolution spectrale	0.45-0.50 eV
Remarques particulières : Bulles présentes en grand nombre avec une dispersion en taille très importante. Contamination gênante lors de quelques séances Pas de détection évidente de l'hélium.	

TABLE 4.6 – Résumé des conditions expérimentales des expériences effectuées sur l'échantillon FIB4.

Les résultats qui seront présentés dans la suite de ce chapitre viennent essentiellement du premier échantillon. En ce qui concerne les trois autres, il n'y a pas eu de détection claire de l'hélium dans les données brutes. Cependant, quelques cas montrent après traitements MVA des signaux qu'on peut supposer liés à la présence de l'hélium.

4.3.2 Caractérisation globale MET/STEM : imagerie haute résolution, localisation et estimation de l'épaisseur de la zone sondée

4.3.2.1 Échantillons FIB1 (matrice de fer pur)

Le premier échantillon a été préparé par FIB chez FEI. Il présentait une épaisseur idéale pour l'EELS (environ 30-40 nm) [3] (Figure 4.4).

Le deuxième a été préparé au CP2M de Marseille et était plus épais (environ 70 nm) [3, 4]. L'échantillon FIB2 était exactement de même nature et avec les mêmes conditions d'irradiation que l'échantillon FIB1 mais plus épais. Nous n'avons pas pu obtenir de meilleurs résultats qu'avec le précédent.

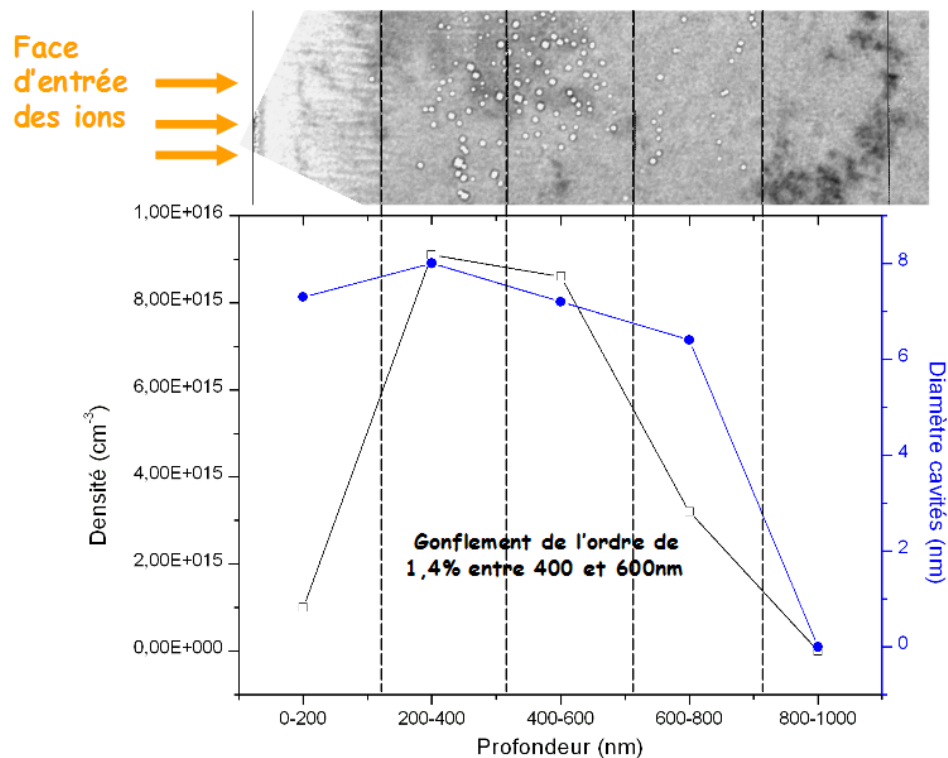


FIGURE 4.4 – Caractérisation par MET de la densité numérique des bulles en fonction de la profondeur de l'échantillon [3].

Une forte densité numérique de bulles est observable à une profondeur entre 300-500 nm (Figure 4.4). C'est cette zone (indiquée sur la figure 4.5 (c) par le rectangle noir) qui était choisie en premier pour les examens en STEM-EELS mais nous n'avons pas détecté de façon claire de l'hélium dans les bulles de cette région (pas de signal visible sur les spectres EELS bruts). L'échantillon était fragile et s'est cassé lors d'une de nos expériences mais une zone est restée observable (zone indiquée sur la figure 4.5(c) par le rectangle rouge). Une première détection concluante du signal d'hélium a été faite lors d'une expérience sur cette zone restante. Cela pourrait s'expliquer par le

fait que la zone sondée lors de cette expérience était plus en profondeur que les zones sondées au préalable. Mais signalons aussi que lors de cette même expérience, pour la majeure part des bulles sondées, il n'y apparaît pas de signal d'hélium visible sur les données brutes : sur une trentaine de bulles sondées, il n'y a eu que cinq où le signal est présent sans ambiguïté. Très souvent, la détection de l'hélium ne devient évidente qu'après traitement des données.

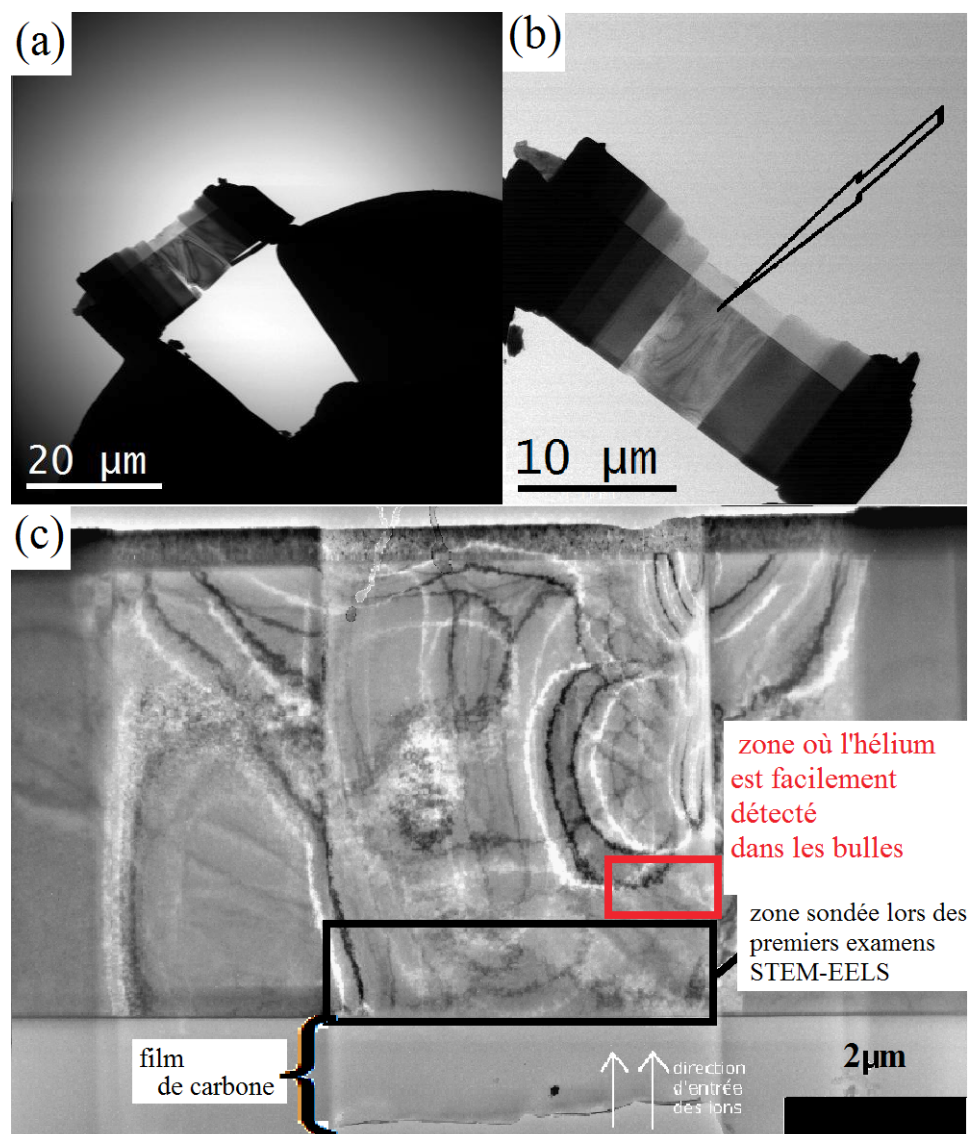


FIGURE 4.5 – Images prises en mode "Low Mag" avec le STEM VG 501 montrant la forme globale de l'échantillon FIB1 : on peut voir en (a) la zone fragilisée de l'échantillon, (b) la flèche indique le sens d'introduction des ions lors des irradiations et en (c) une image TEM de l'échantillon (voir thèse de D.Brimbal [3]) avec la localisation des zones sondées.

Les observations en MET et en STEM montrent des bulles facettées avec une forme s'approchant d'un octaèdre tronqué et une dispersion en taille allant de 1 à 30 nm

(Figures 4.5 et 4.6). On discutera la forme des bulles à la section 4.6 .

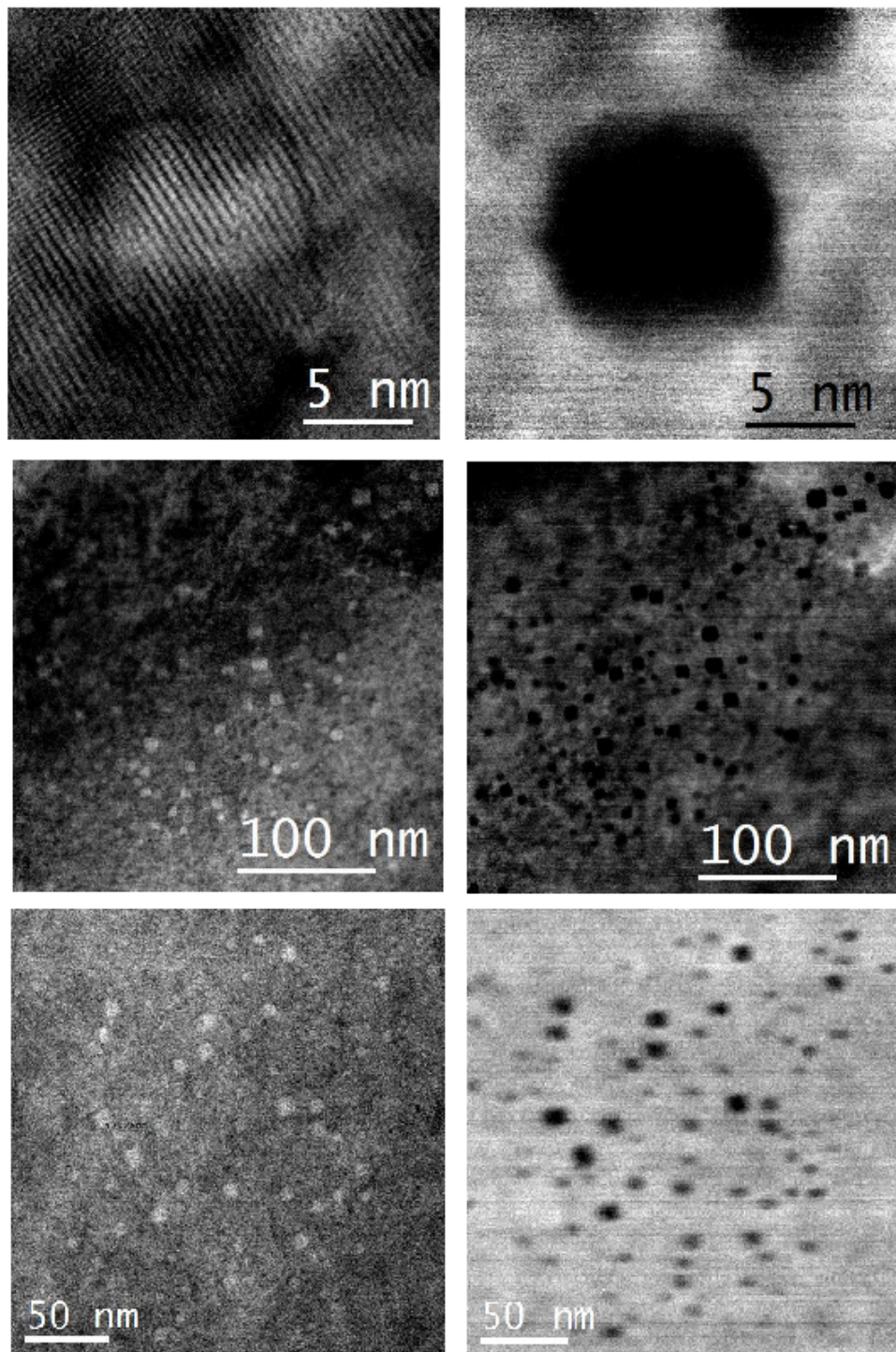


FIGURE 4.6 – Images à moyenne et à haute résolution en champ clair (BF, à gauche) et images correspondantes en champ sombre à grand angle (HAADF, à droite) prises avec l'UltraSTEM200 (STEM corrigé en aberration avec une tension d'accélération de 100 kV)(échantillon FIB1).

4.3.2.2 Échantillon FIB3 (matrice d'alliage Fe-5% Cr)

La lame FIB de cet échantillon présentait une forme moins fragile et une épaisseur convenable (estimée à 50-70 nm [3]) pour des observations à une tension de 100 kV (Figure 4.7).

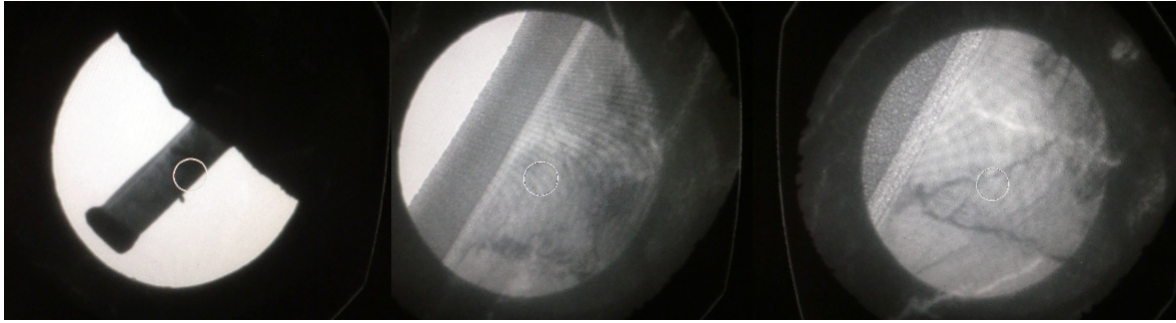


FIGURE 4.7 – Observations avec l'UltraSTEM 200 montrant la forme de la lame mince FIB3.

Pour avoir une première idée de la localisation et des caractéristiques des cavités ou bulles d'hélium (pour l'instant on les nommera cavités), nous avons disposé des images MET réalisées par Brimbal et al. [4]. Ces images montrent une localisation de boucles de dislocations qui s'étend à environ 700 nm de la surface (Figure 4.8). Quant aux cavités, elles présentent des distributions en taille et des concentrations spatiales hétérogènes (Figure 4.9). Elles sont situées préférentiellement sur les boucles de dislocations et sur des joints de grains (Figures 4.9 et 4.9). On peut voir aussi des rayures dues à la préparation par FIB (Figures 4.8 et 4.10).

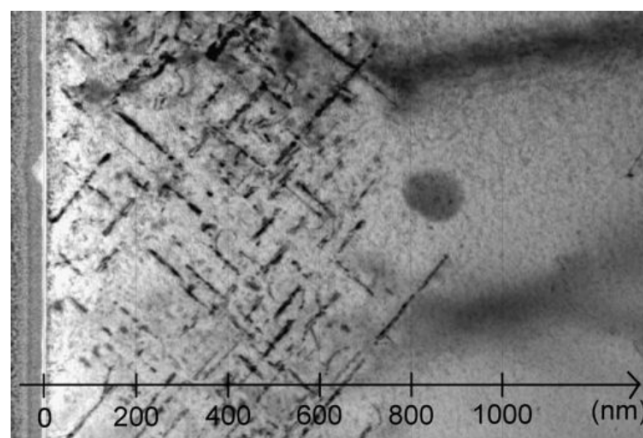


FIGURE 4.8 – Image MET en champ clair d'une section transverse préparée par FIB de l'échantillon Fe-5%Cr irradié jusqu'à 95 dpa/ 2500 appm He (échantillon FIB3) montrant la répartition des boucles de dislocations en fonction de la profondeur [3].

La répartition et la taille moyenne des cavités varient en fonction de la profondeur :

- Entre 0 et 100 nm de profondeur, on observe une distribution plutôt homogène avec des petites bulles (Figure 4.10).
- Entre 100 et 500 nm, on observe des très petites cavités/bulles (diamètre < 2 nm) réparties de manière hétérogène dans la matrice, et des cavités un peu plus grandes et plus nombreuses (diamètres entre 2 et 5 nm pour la majorité) situées sur les plans de type 100 définis par les boucles de dislocations (Figure 4.12). On observe aussi de plus grande cavités/bulles avec des diamètres de 10 à 20 nm.

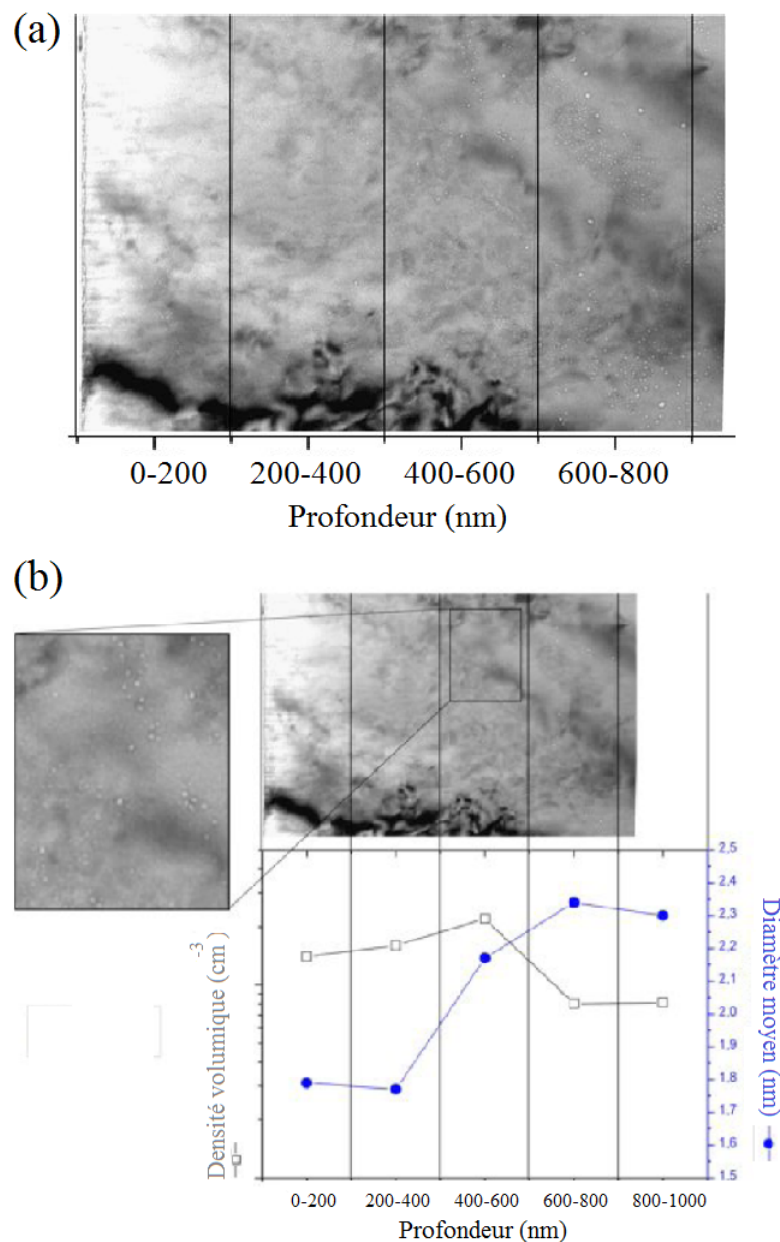


FIGURE 4.9 – Image MET montrant la répartition en fonction de la profondeur des cavités (échantillon FIB3)(champ clair, sous-focalisation = $-4 \mu\text{m}$) [3].

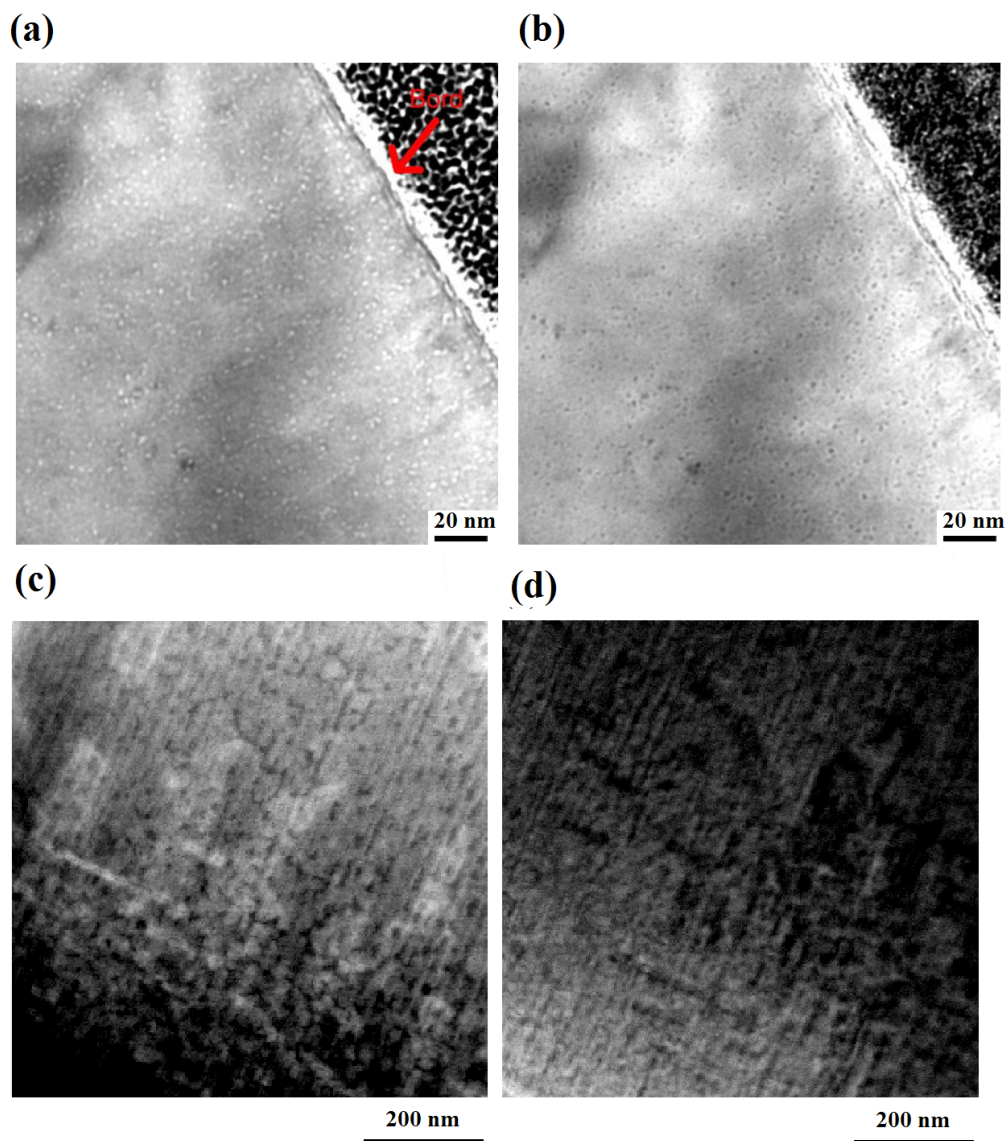


FIGURE 4.10 – Imagerie MET et STEM de la lame échantillon FIB3 : Images MET en champ clair ((a) Sous-focalisation : -800 nm ; (b) Sur-focalisation : +800 nm) [3]. Images prises avec l’UltraSTEM 200 (c) HAADF ; (d) BF

Nous avons d’abord examiné la zone près de la surface. On peut voir, sur la figure 4.10, les images MET et STEM de cette zone montrant des boucles de dislocations et des petites cavités. Nous n’avons pas détecté de signal de l’hélium dans les cavités situées dans cette zone. Nous avons ensuite étudié la région comprise entre 300 et 800 nm de la surface. Cette zone présente de plus grandes bulles facettées (figure 4.11).

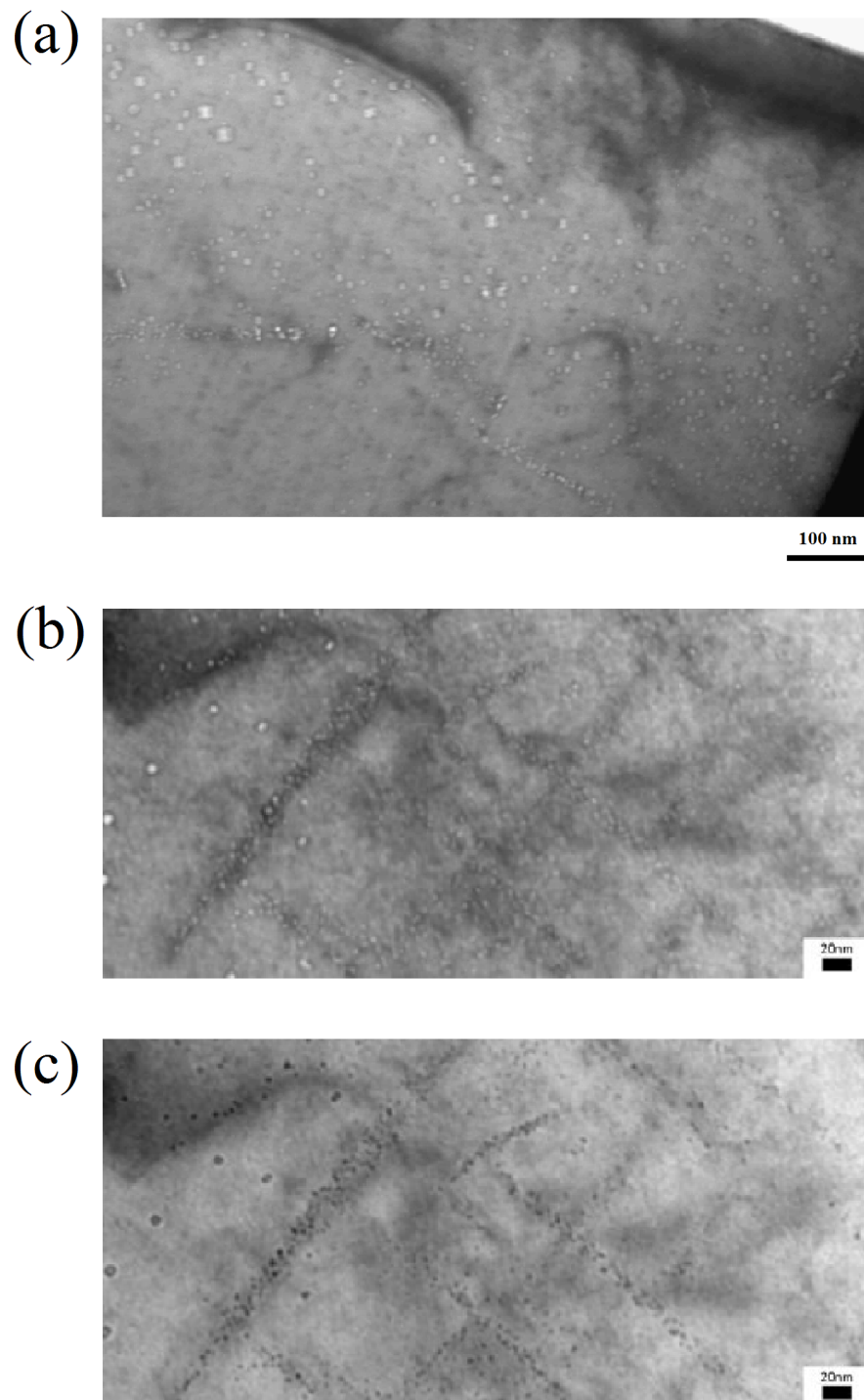


FIGURE 4.11 – Image STEM sous focalisée (a) et images MET ; (b) Sous-focalisation : $-4 \mu\text{m}$; (c) Sur-focalisation : $+4 \mu\text{m}$) des grandes cavités observées dans l'échantillon FIB3. La zone imagée se trouvait entre 300 et 800 nm de profondeur.

Nous avons pu imager des cavités/bulles situées sur les disques de dislocations avec des diamètres inférieurs à 3 nm (Figure 4.12) et aux joints de grains avec un diamètre moyenne de 5 nm (Figure 4.13).

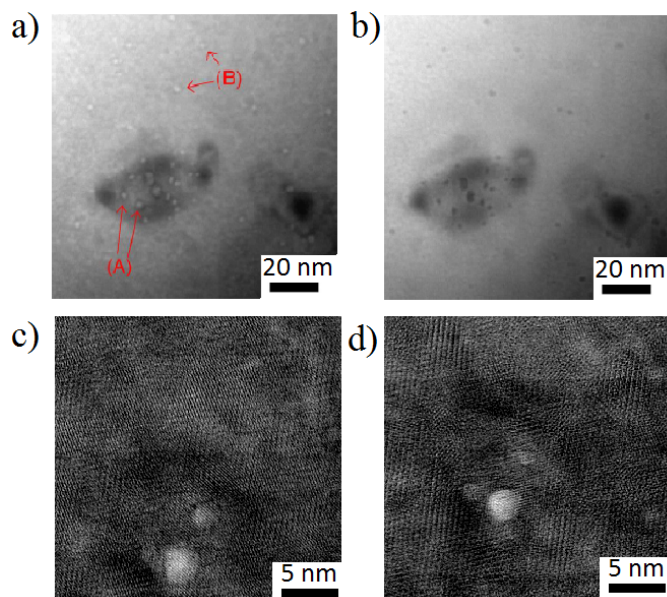


FIGURE 4.12 – Images MET (champ clair, grain (111)) de cavités observées dans l'échantillon FIB3 : (a) Sous-focalisation : -750 nm ; (b) Sur-focalisation : $+750$ nm. Dans l'image sous-focalisée, les flèches (A) indiquent des cavités situées sur le disque défini par une boucle de dislocation et les flèches (B) indiquent des cavités qui sont dans la matrice. (c) et (d) Images STEM en champ clair haute résolution de bulles avec un diamètre de moins de 3 nm.

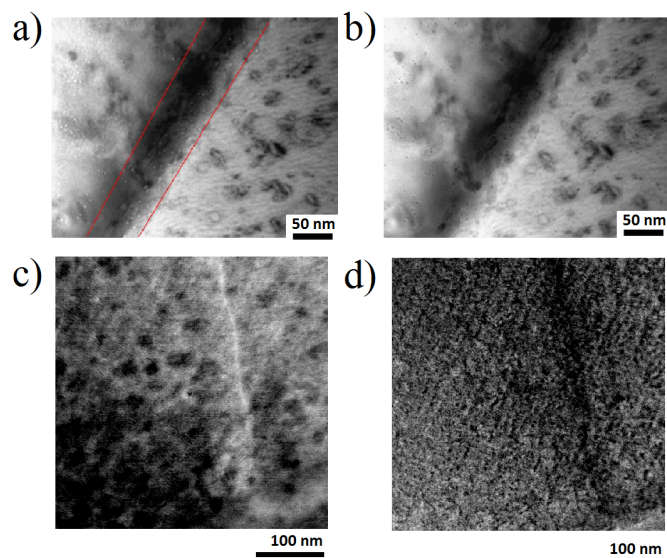


FIGURE 4.13 – Images MET montrant des cavités sur un joint de grain dans l'échantillon FIB 3. (a) Sous-focalisation : $-1,5$ μm , les traits rouges indiquent l'emplacement du joint de grain ; (b) Sur-focalisation : $+1,5$ μm [3]. Images HAADF (c) et BF (d) (obtenues avec l'Utra STEM 200 de bulles sur ce joint de grains).

4.3.2.3 Échantillon FIB 4 (matrice de fer pur)

Les images TEM et STEM permettent de voir la répartition des cavités en fonction de la profondeur. Ces cavités sont essentiellement localisées entre 20 et 170 nm de profondeur (voir figure 4.14). La majorité de cavités observées sont localisées sur ou dans des boucles de dislocation. Une variation de la taille des cavités selon l'éloignement du centre de la boucle a été observée : des cavités situées à proximité des coeurs des boucles (entourées en rouge sur la figure 4.14) sont généralement plus petites que celles présentes dans le centre de la boucle. Une distinction en trois différentes zones des boucles a été établie afin de rendre compte de la différence de taille de bulles observées selon l. Le diamètre moyen des bulles varie selon la zone de 3,7 à 4,5 nm. En imagerie STEM, il est un peu plus délicat d'imager à la fois les cavités et les boucles de dislocation (voir figure 4.15).

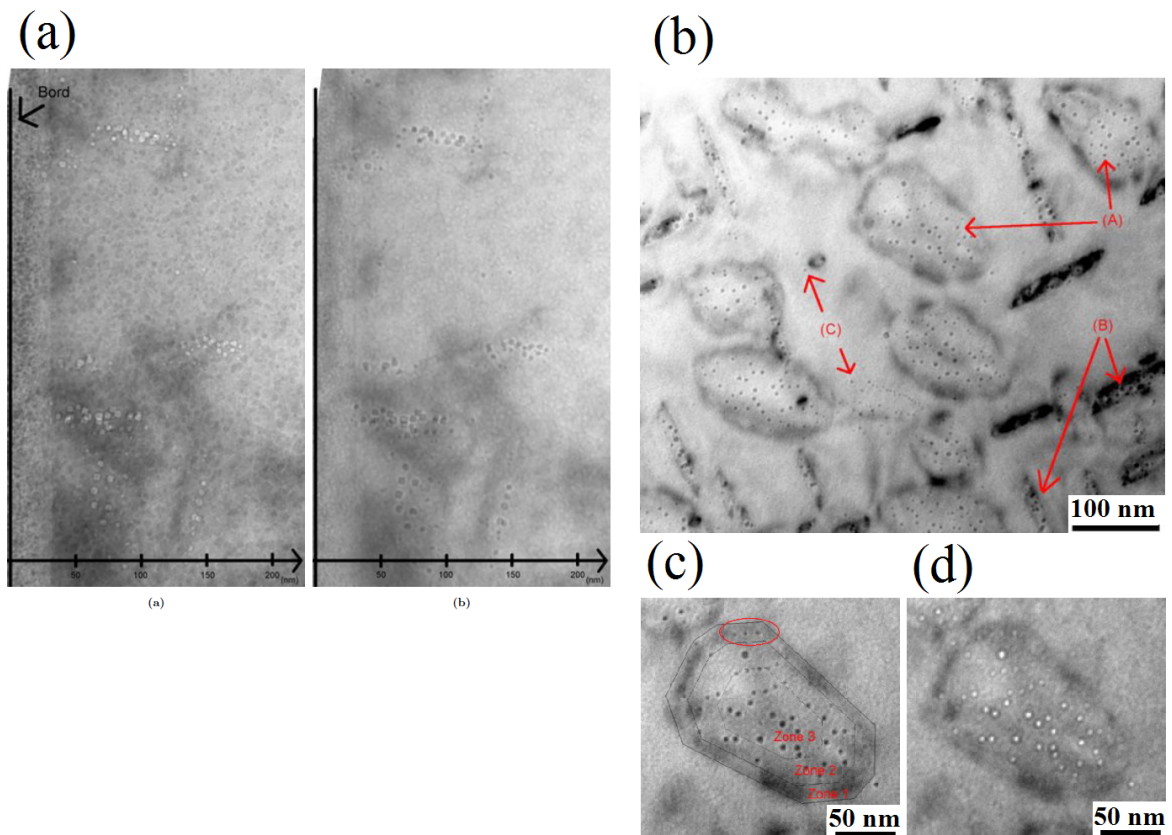


FIGURE 4.14 – Image MET de l'échantillon FIB4 montrant la localisation des cavités (champ clair, (a) Sous-focalisation : $-1,5 \mu\text{m}$ et Sur-focalisation : $+1,5 \mu\text{m}$. (b et c) Sur-focalisation : $+6 \mu\text{m}$ et (d) Sous-focalisation : $-6 \mu\text{m}$) [3]. Les traits noirs en (b) indiquent les domaines concentriques utilisés pour rendre compte de la variation de la taille des cavités en fonction de l'éloignement des bords de la boucle.

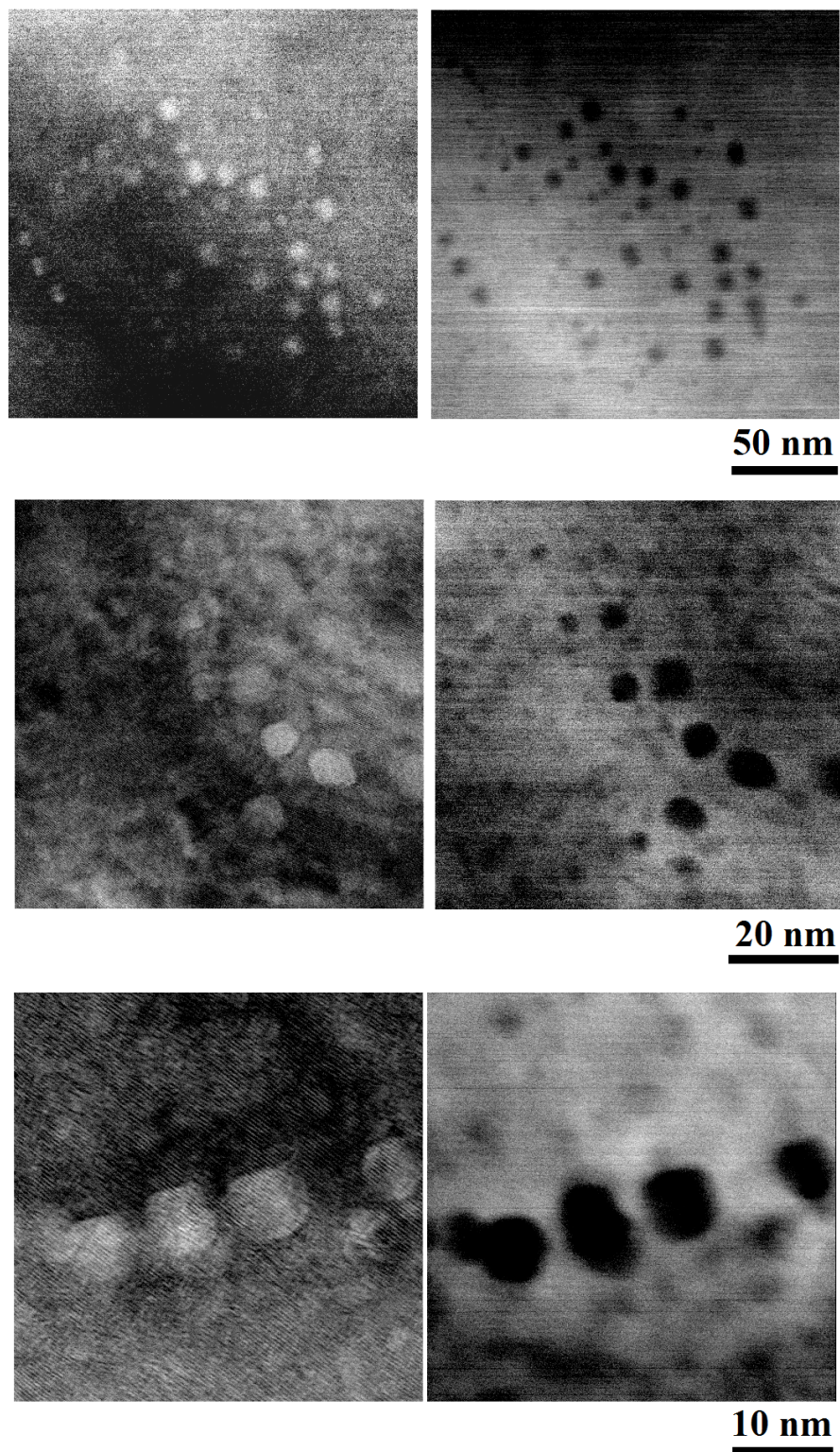


FIGURE 4.15 – Images BF (à gauche) et HAADF (à droite) de différentes bulles sondées dans l'échantillon FIB4 lors des examens en STEM-EELS en utilisant l'UltraSTEM 200.

4.3.3 Présentation des SI

Cinq SIs, représentatifs des études entreprises sur les différents échantillons présentés précédemment, ont été sélectionnés pour être présentés et discutés. Ces SIs ont été obtenus selon la procédure de la double acquisition (nous avons donc en réalité 5 SIs avec ZLP, qu'on notera dans la suite SI_{ZLP} , et 5 SIs sans ZLP, notés $SI_{sansZLP}$, voir section 2.5.A.b). Le tableau 4.7 résume les conditions d'acquisition pour chacun de ces cinq SIs. Pour plus de précision, nous rappelons que :

- La taille du SI indiquée dans le tableau correspond à celle du SI reconstruit après les alignements et la sauvegarde d'une zone spatiale commune entre les deux SIs (avec et sans ZLP).
- Les temps d'acquisition des SI_{ZLP} ont été choisis de sorte à avoir le meilleur rapport signal sur bruit tout en évitant de saturer la CCD. Puis lors des acquisitions sans ZLP, nous avons enlevé le blanc et augmenté les temps d'exposition de sorte à compter le plus de coups possibles sans avoir une forte dérive de l'échantillon.
- La taille du pixel variait selon les SIs entre 0.2 à 0.5 nm.
- La résolution spectrale, estimée à partir de la mesure de la largeur à mi-hauteur du ZLP, était comprise entre 0.4 et 0.5 eV (selon les conditions de réglages du spectromètre).

SI	Échantillon	Taille du SI en pixels	Taille du pixel (nm)	Temps d'acquisition par spectre (en secondes) (avec ZLP/sans ZLP)	Dispersion en énergie (eV/canal)	Résolution spectrale (eV)
1	FIB 1	158 × 158	0.5	0.008/ 0.05	0,05	0.4
2	FIB 1	178 × 64	0.5	0.008/0.05	0,05	0.4
3	FIB2	98 × 94	0.4	0.035/0.08	0.03	0.45
4	FIB3	186 × 76	0.4	0.006/0.05	0.03	0.4
4 bis	FIB3	124 × 200	0,2	0.006/0.05	0.03	0.4
5	FIB4	136 × 84	0.4	0.006/0.05	0.03	0.5

TABLE 4.7 – Résumé des conditions d'acquisition des données pour les cinq SI présentés dans ce chapitre. Le SI 4Bis est un SI acquis sur les mêmes bulles que le SI4 mais en "zoomant".

Nous avons observé des cas avec une détection évidente de l'hélium (SI N°1), d'autres ou aucun signal n'a pu être détecté (SI N°1) et enfin des cas présentant des éléments (à peine visibles sur les données brutes ou/et révélés par les traitements MVA) qui nous ont permis de conclure à la forte probabilité de la présence de l'hélium dans les bulles. Les SIs présentés sont classés par échantillon étudié. Un à trois SIs sont présentés pour chaque échantillon.

4.4 Résultats avec détection et quantification de l'hélium (SI N°1, échantillon FIB1)

4.4.1 Examens préliminaires des données

Le SI N°1 correspond à une zone spatiale contenant plusieurs bulles (Figure 4.16). Les données brutes présentent un pic à la position spectrale correspondant à celle de l'hélium et des localisations spatiales correspondant à des bulles. La présence de l'hélium dans les bulles est donc détectable pour ce SI avant d'avoir recours aux traitements MVA.

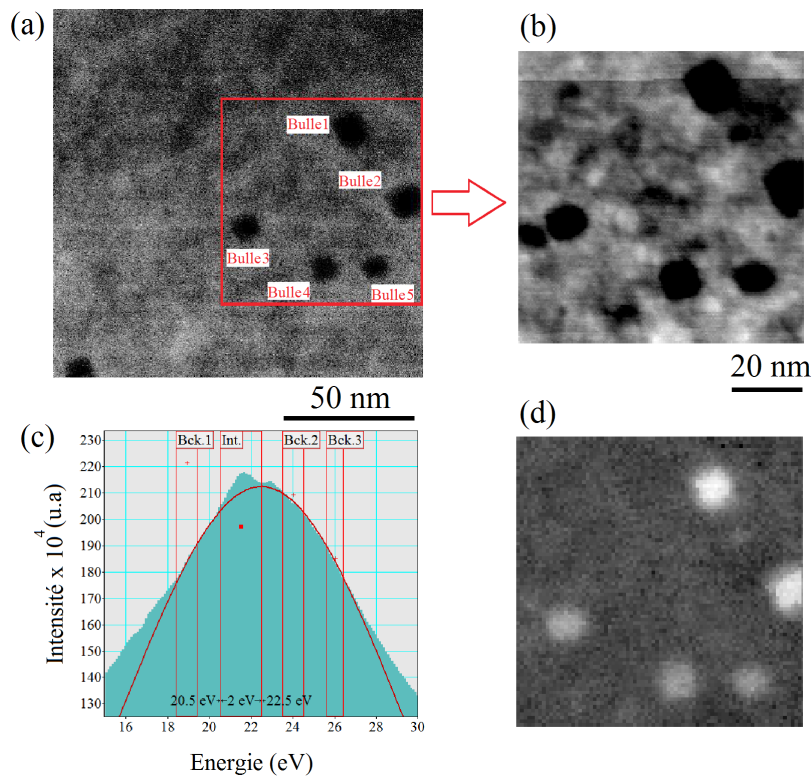


FIGURE 4.16 – (a) Image HAADF, prise avec un champ de vue large, montrant la zone spatiale correspondant au SI N°1 : On voit un contraste indiquant la présence de cinq bulles, bien séparées, que nous avons numérotées de 1 à 5. (b) Image HAADF de la zone commune aux deux SI acquise juste à la fin de la double acquisition. (c) Somme de spectres correspondant à une zone spatiale de 8×8 pixels, extraite au centre de la bulle N°1 : Le signal de l'hélium (en vert) est extrait en utilisant une modélisation de la délimitation des signaux hélium/matrice où on utilise un ajustement par une gaussienne réalisé avec trois fenêtres encadrant le signal d'hélium et permettant de reproduire approximativement le signal de la matrice sans hélium. (d) Carte d'intensité correspondant au signal d'hélium extrait.

La présence de cinq bulles ou cavités bien distinctes est suggérée dès l'observation du contraste HAADF (voir figure 4.16.a). L'examen des données spectrales du SI

confirme qu'il s'agit bien de bulles (présence d'un signal d'hélium spatialement localisé dans ces cinq bulles). Nous avons effectué une première visualisation du signal de l'hélium avec une procédure fonctionnant sous DM récemment développée au sein de notre groupe³. Cette procédure permet d'ajuster la matrice par une gaussienne puis d'obtenir une carte d'intensité du signal d'hélium extrait. Pour le cas montré sur la figure 4.16, nous avons commencé par faire un binnig $\times 2$ du SI, le binnig servant seulement à mieux définir visuellement le signal d'hélium lors des examens préliminaires des SIs (la taille de pixel pour le SI initial était de 0,5 nm, elle devient le double (1 nm) après un binning $\times 2$ et les intensités des spectres correspondants se retrouvent sommées). Puis nous avons extrait du SI, un spectre sommé sur 4×4 pixels correspondant au centre de la bulle N°1. La carte d'intensité (Figure 4.16) renseigne sur la localisation spatiale du signal d'hélium et donne une idée de l'importance relative de la présence (densité) d'hélium dans les bulles. Les bulles N°1 et 2 semblent donc être les plus denses en hélium. Nous allons dans la suite vérifier si ce résultat se confirme avec des examens plus approfondis du SI.

Comme nous l'avons déjà vu au chapitre précédent, pour extraire le signal d'hélium, Nous avons retenu deux méthodes : la méthode des ajustements mathématique du signal (ajustements par combinaison linéaire de gaussiennes) et la méthode employant les traitements statistiques (MVA).

4.4.2 Extraction du signal de l'hélium avec la méthode d'ajustement par des gaussiennes

L'échantillon examiné ici est une matrice de fer pur qui, comme l'acier EM10, présente un plasmon de volume localisé spectralement dans la gamme des pertes d'énergie confondue avec la zone d'apparition de la raie K de l'hélium (à noter que comparé au cas de l'acier EM10, le maximum du plasmon de volume du fer pur était situé légèrement plus bas en énergie, environ 0.2 eV de différence). A ce plasmon de volume, s'ajoutent un fond lié au ZLP et des signatures spectrales variables liées à d'autres effets physiques (contamination, oxydation, effets de surface). La figure 4.17 illustre l'extraction du signal d'hélium en utilisant un ajustement, avec une somme de trois gaussiennes, sur le signal hélium+matrice. Nous n'avons pas pu utiliser la méthode des ajustements par les gaussiennes aux cas des deux dernières bulles car le pic d'hélium était extrêmement faible (à peine distinguable) et ni les traitements de détection automatiques des pics ni les essais manuels d'extraction n'ont permis de l'isoler du signal de la matrice.

3. DM : Digital Micrograph, le script de cette procédure a été développée par Marcel Tencé, Mathieu kociak et Michael Walls

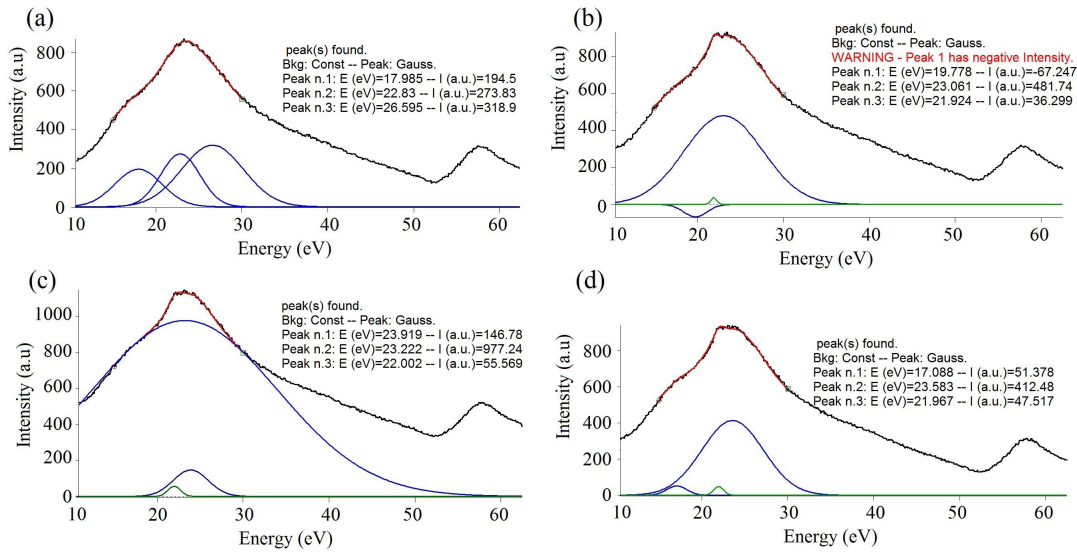


FIGURE 4.17 – Ajustements du signal de la matrice et de celui de (matrice + hélium) dans la gamme d'énergie allant de 15 à 30 eV : (a) un ajustement du signal de la matrice seule (en rouge) par la somme de trois gaussiennes (en bleu) et (b, c et d) trois cas d'ajustement du signal (matrice + hélium). Le signal de l'hélium (en vert) est extrait via une décomposition linéaire, en gaussiennes, du signal total.

4.4.3 Extraction du signal de l'hélium en employant les traitements statistiques

Comme pour le chapitre 3, nous avons effectué deux types de traitements MVA : un traitement global et un traitement individuel (voir conclusion chapitre 3).

4.4.3.1 Résultats PCA sur les SI incluant plusieurs bulles (traitement global)

Examen du scree plot et des composantes principales

Nous avons commencé par effectuer un traitement par PCA sur le SI total contenant plusieurs bulles avec une zone spectrale allant de 5 à 55 eV. En se basant sur le scree plot (Fig 4.18.a), on voit qu'au minimum six composantes sont à retenir afin de reconstruire un SI débruité sans perte de l'information utile. Les six composantes retenues et leurs cartes de score sont montrées sur la figure 4.18.b.

La première CP est liée au signal dominant de la matrice en fer. Le contraste sur sa carte de score monte une intensité plus forte aux positions des bulles que sur le reste de la zone sondée. Or, à épaisseur égale, il devrait y avoir moins de fer dans ces zones que dans le reste de la matrice. L'effet est peut-être dû à une forte condition de diffraction opérant pendant cette acquisition, enlevant de l'intensité entrant au spectromètre. Le phénomène ayant été constaté bien après l'acquisition des données, on ne peut pas en être sûr. Néanmoins cette hypothèse est appuyée par le fait que

l'intensité totale du spectre augmente aussi dans les données brutes correspondant à ces mêmes zones contenant les bulles.

La deuxième et la sixième composante traduisant la présence de l'hélium :

CP2 : Si on considère que le signal d'hélium est inversé ainsi que le contraste sur la carte de score correspondante, on constate la présence d'un pic à une position de 21,7 eV. La carte de score montre un contraste qui indique la présence de sept à huit bulles contenant de l'hélium et non pas seulement les cinq repérées lors des examens préliminaires de ce SI (voir section 4.4.1).

CP6 : On observe un pic d'hélium localisé spectralement à 21,7eV et spatialement dans la zone correspondant à la bulle N°1.

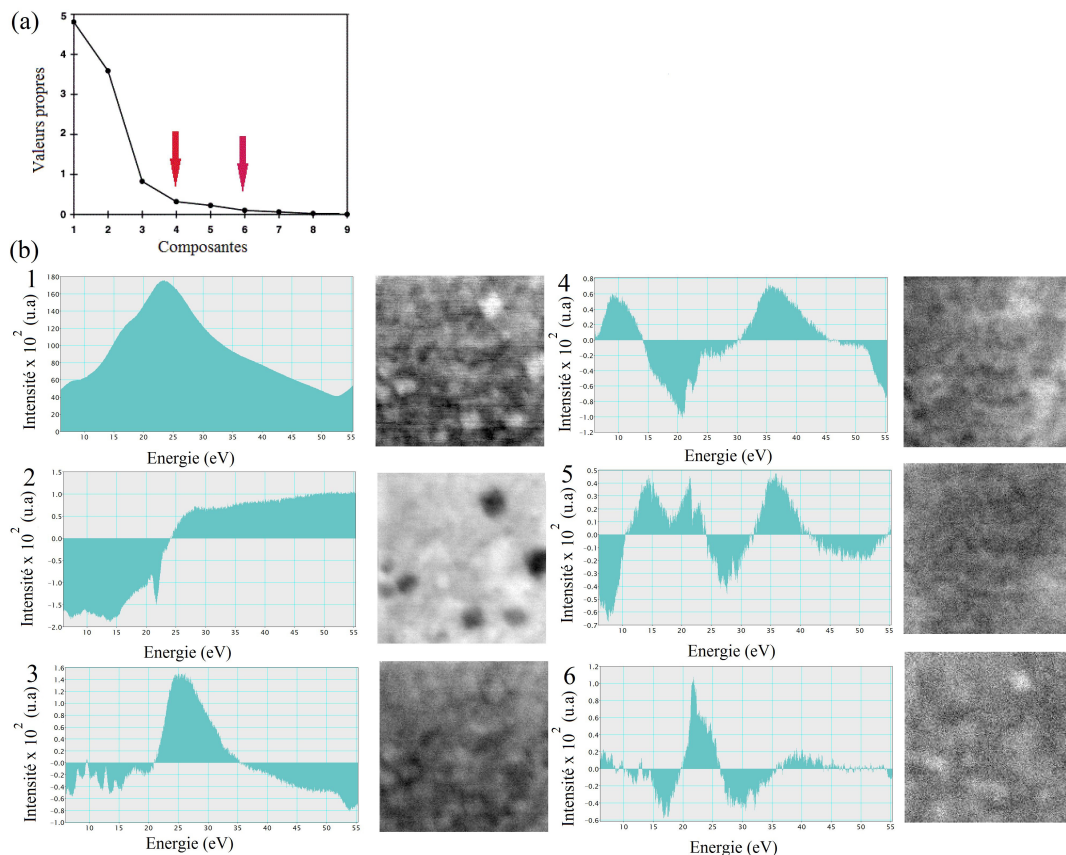


FIGURE 4.18 – Résultats PCA sur le SI N°1 : (a) scree plot, (b) les six CPs retenues et leurs cartes de scores présentées selon leur l'ordre d'extraction de la PCA.

Remarque : La CP2 peut être interprétée comme le mélange d'un signal d'hélium et d'un signal dérivée reflétant un changement de la position spectrale et de l'intensité du plasmon du fer (différences entre dans et en dehors de la bulle). La forme de la CP6 traduit un changement de la position spectrale et d'intensité du pic d'hélium. (voir chapitre 3, section 3.4.4.1.d).

Les autres composantes représentent des mélanges des autres signaux éventuellement présentes (oxydation, variations d'épaisseur, contamination, effets de surface...)

Débruitage du signal par PCA

Pour la reconstitution d'un SI débruité, si on se base sur le critère stricte de la méthode du scree plot on ne devra dans ce cas retenir que les quatre premières CPs. Nous avons effectué deux reconstructions du SI : une avec les six composantes principales et l'autre en ne gardant que quatre des six. Les résultats de la reconstruction sont montrés sur la figure 4.19. On y présente : (a) la somme de spectres acquis sur une zone au centre de la bulle N°1 avant traitement MVA, (b) la même somme après reconstruction PCA en gardant les quatre premières composantes principales (CP) et (c) en gardant six. En ne gardant que quatre CPs, le débruitage par PCA donne un SI reconstruit avec un signal d'hélium d'environ 20 % moins important (en termes d'aire sous la courbe) que le SI initial. En gardant six CPs, le signal obtenu est moins bien débruité mais semble mieux reproduire l'intensité relative du signal d'hélium par rapport au signal du plasmon de fer. On peut donc conclure, qu'en ne gardant que quatre composantes, on enlève du bruit mais aussi une part du signal de l'hélium. Il y a donc un risque de sous-estimation de l'intensité du signal, voire de non détection de l'hélium (cas des très faibles signaux à peine distinguables du bruit) si on ne fixe pas le bon nombre de CPs à retenir. Pour procéder à une quantification correcte de l'hélium, nous devons donc porter une attention particulier à l'examen des allures spectrales et des cartes de score associées aux composantes obtenues par PCA pour avoir une reconstruction d'un SI débruité, mais contenant l'essentiel des informations, avant le passage à la phase de séparation des signaux par ICA. La dé-

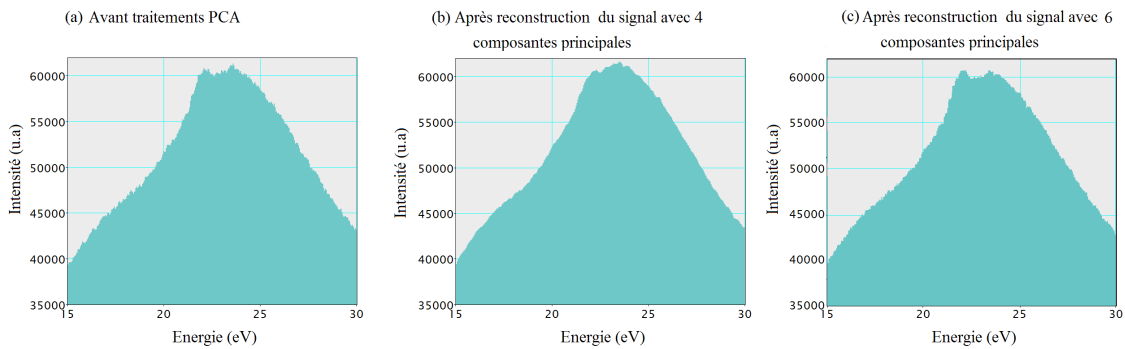


FIGURE 4.19 – Somme de huit spectres au centre d'une bulle après corrections des artéfacts expérimentaux (corrections des variations du gain canal à canal, bruit de lecture, courant d'obscurité, alignement des spectres) : (a) données avant PCA, (b) résultats obtenus après reconstruction de SI en ne gardant que quatre composantes, (c) résultats obtenus après reconstruction de SI en gardant six composantes).

termination du nombre de composantes principales à retenir et les choix de l'étendue spectrale et spatiale des traitements MVA sont reliés. En effet, en vue des résultats obtenus au chapitre précédent, nous avons conclu qu'il est possible d'optimiser la séparation des signaux par ICA en diminuant le nombre d'informations spectrales à prendre en compte. On peut choisir de restreindre la zone spectrale ou/et spatiale de sorte à obtenir le moins de CPs nécessaires à une bonne reconstitution du SI. Mais en réduisant, par exemple, la zone spatiale, on réduit le nombre de pixels

utilisés en PCA, ce qui peut nuire à l'efficacité du débruitage puisque le débruitage se base sur l'exploitation de la redondance entre les signaux mesurés dans un ensemble de spectres. On doit donc trouver un compromis qui permet d'optimiser nos traitements. Nous exposons, dans ce qui suit, un peu plus en détails cette phase d'optimisation des traitements, déjà évoquée au chapitre 3.

4.4.3.2 Les traitements ICA

4.4.3.2.a ICA sur un SI incluant plusieurs bulles avec une restriction de la zone spectrale à traiter

Les premiers tests de l'ICA concernent la restriction de la zone spectrale. On commence avec une zone excluant le seuil M du fer qui apparaît vers 57.8 eV. Ce choix a été justifié au chapitre 3. Nous examinons ensuite les effets de réduction de l'étendue spectrale en comparant trois gammes :

- Test N°1 : entre 5 et 55 eV
- Test N°2 : entre 10 et 45 eV
- Test N°3 : entre 15 et 30 eV

Nous nous sommes basés sur les résultats de ces tests afin de choisir une étendue spectrale convenable permettant de réduire les informations spectrales à traiter tout en conservant celles dont nous avons besoin pour effectuer une séparation optimale du signal de l'hélium de celui de la matrice. Nous montrons directement les résultats obtenus après ICA.

Test N°1

Pour ce premier test, parmi les six ICs obtenues, trois présentent un signal attribuable à l'hélium (Figure 4.20). On distingue des pics d'hélium sur quatre des ICs obtenues (Figure 4.20, (a) à (d)) dont deux plus nettes que les autres (a et b). Les deux ICs (c) et (d) sont inversées et présentent des signaux moins intenses et moins bien définis. Ces pics localisés spectralement (pour les 4 ICs) à 21.6-21.7 eV, restent cependant fortement mixés avec d'autres signaux. On observe en particulier un important fond lié à la matrice et d'autres signaux que nous avons interprété comme étant liés à des effets de contamination (présence de carbone) et à des effets d'interfaces bulle/matrice (l'idée est d'essayer d'exclure ou du moins diminuer ces contributions autre que l'hélium en réduisant la zone spectrale). Nous remarquons aussi que la carte de score de l'IC (a) traduit une présence de l'hélium dans les cinq bulles repérées au préalable sur les images BF/HAADF avec une forte intensité essentiellement sur les deux premières bulles alors que celle de l'IC (b) montre un contraste donnant plus d'intensité de signal pour la bulle N°1. Nous attribuons l'IC (e) au signal de la matrice sans hélium. l'IC (f) reste difficile à interpréter.

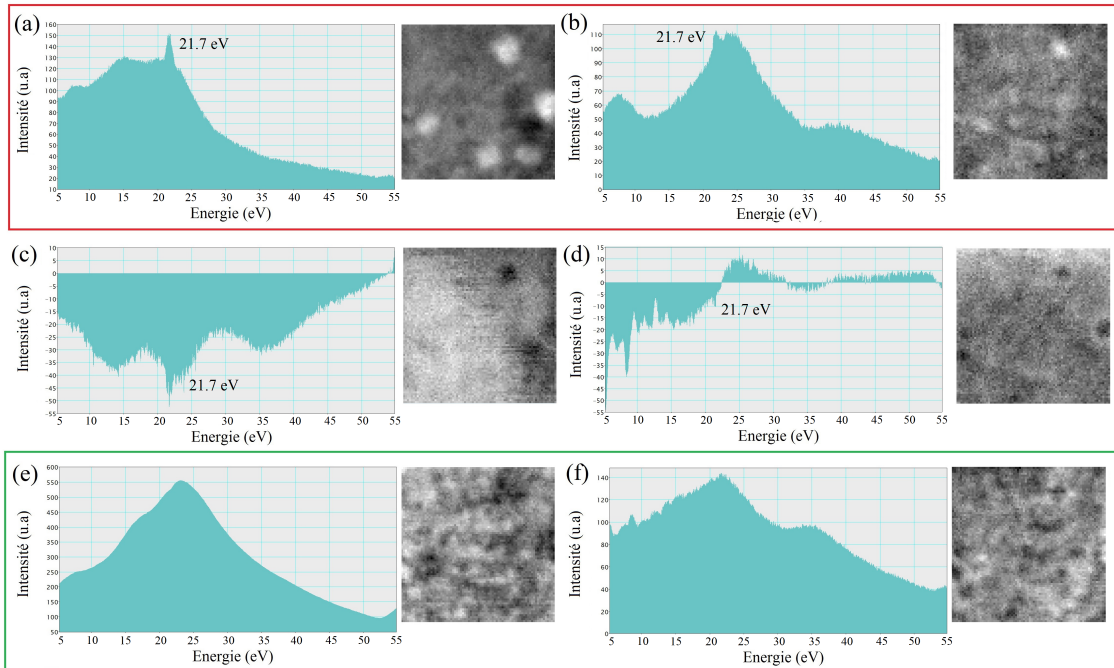


FIGURE 4.20 – Résultats ICA (test N° 1 : zone spectrale de 5 à 55 eV)

Test N°2

Ici la zone spectrale est restreinte entre 10 et 45 eV. On montre (Figure 4.21) les six composantes indépendantes obtenues. Trois de ces ICs présentent une signature de l'hélium ((a),(b) et (c)) avec cette fois des pics qui se distinguent plus nettement que ceux obtenus lors du test N°1. Les pics observés sur les composantes (a) et (b) sont à la même position spectrale de 21,7 eV alors que celui de la composante (c) est localisé à 22 eV.

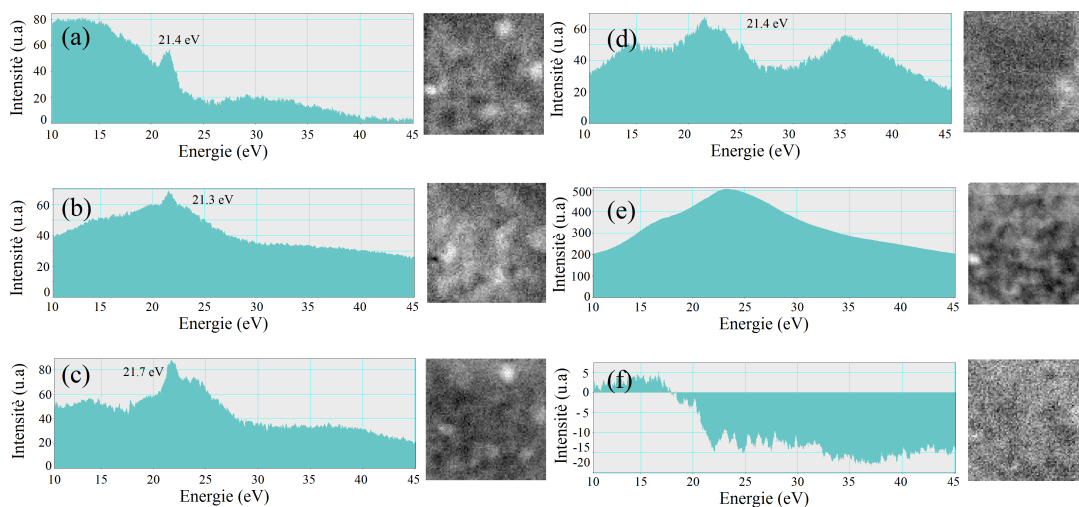


FIGURE 4.21 – Résultats ICA (testN°2 : zone spectrale de 10 à 45 eV).

Test N°3

On restreint encore davantage la zone spectrale : de 15 à 30 eV. On récupère, dans ce cas, quatre composantes principales significatives au lieu des six d'avant (Figure 4.22). Le signal de l'hélium n'apparaît cette fois que sur une de ces composantes.

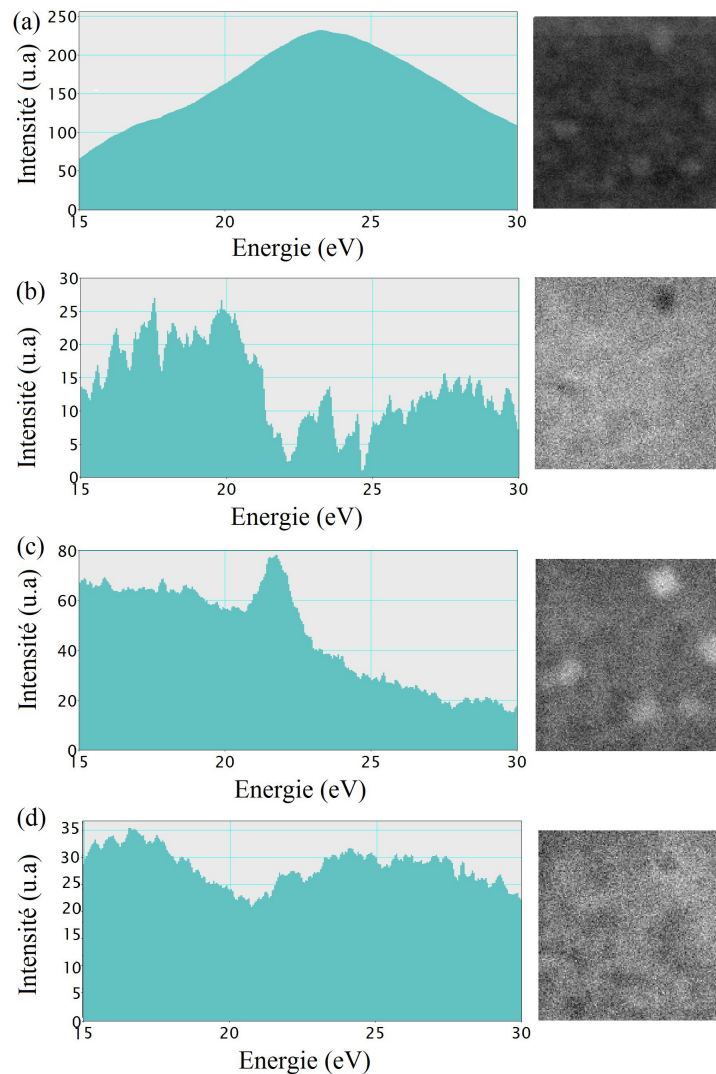


FIGURE 4.22 – Résultats ICA (test N°3 : zone spectrale de 15 à 30 eV).

Nous avons constaté que la restriction de la zone spectrale des SIs à traiter en ICA induit une petite amélioration de l'extraction du signal d'hélium. Nous avons donc décidé que pour quantifier le signal d'hélium, nous exploiterons les résultats obtenus avec des traitements sur une zone spectrale allant de 15 à 30 eV. Mais avant de procéder aux quantifications bulle par bulle, nous avons essayé de voir séparément les effets des restrictions spatiales et spectrales. En effet, comme il est peut être utile de faire des traitements PCA sur une grande zone spatiale afin d'avoir une première idée de variabilité spatiale des signaux et d'avoir la contribution de la matrice la moins bruitée possible, il est aussi utile de faire des traitements avec une

large étendue spectrale. Avec une gamme d'énergie allant de 5 à 55 eV, nous pouvons mieux visualiser le signal de la matrice (en particulier la forme du plasmon du fer entier et non en partie). Cela permet d'avoir une idée des origines du fond résiduel qui reste mélangé au signal d'hélium. Rappelons aussi que le but des restrictions spatiale et/ou spectrale est de pouvoir réduire la complexité des mélanges de signaux à traiter en ICA en cherchant essentiellement à réduire le nombre de composantes principales du signal total débruité. Nous n'avons donc pas forcément besoin de procéder dans tous les cas aux deux restrictions à la fois (voir chapitre3).

4.4.3.2.b Restriction "intermédiaire" de la zone spatiale à traiter en ICA

Avant de recourir aux traitements bulle par bulle, il est utile de commencer par des traitements MVA sur des zones spatiales larges pouvant d'ailleurs contenir deux à trois bulles de caractéristiques proches (tailles et réponses spectrales sur les données brutes assez similaires). Cela permettrait un meilleur débruitage des données tout en maintenant l'efficacité de l'ICA à bien extraire le signal d'hélium (cas pour le SI N° 2 présenté au chapitre 3). Ceci suppose que :

le signal d'hélium varie spatialement en intensité mais avec une variation spectrale négligeable de sorte qu'il n'existe pas de fort décalage spectral des pics d'hélium détectés (ce qui n'est vrai que si on suppose que les bulles similaires en tailles seraient similaires en densités et qu'elles présenteraient des pics d'hélium à des positions spectrales très proches).

comparés au pic d'hélium, les autres signaux (contamination, effet d'épaisseur, d'oxydation, plasmon de surface) restent moins importants ou moins bien statistiquement séparable du plasmon (nous supposons que c'est le cas lorsque le pic d'hélium apparaît dès la deuxième CP)

Il faut donc concevoir les restrictions spatiales et spectrales comme des étapes de traitement MVA progressif des SIs permettant en quelque sorte d'abord un repérage global des données importantes à explorer⁴ puis un "zoom" sur les éléments qu'on souhaite identifier (dans notre cas, c'est le pic d'hélium propre à chaque bulle que nous essayons de détecter et d'isoler).

Dans le cas traité ici, sur les images BF/HAADF acquises juste après l'acquisition du SI_{sansZLP} (Figure 4.23) on voit cinq bulles clairement distinguables mais on voit aussi d'autres contrastes montrant des formes qui pourraient être attribuées à la présence de bulles. Nous avons donc fait un second traitement du SI en sélectionnant des zones réduites regroupant les bulles proches.

4. Nous avons souvent détecté, suite aux traitements MAV sur des zones spatiales larges, de l'hélium à des zones où les images BF et HAADF ne permettaient pas ou difficilement de voir des bulles (cas du SI N°1 du chapitre 3).

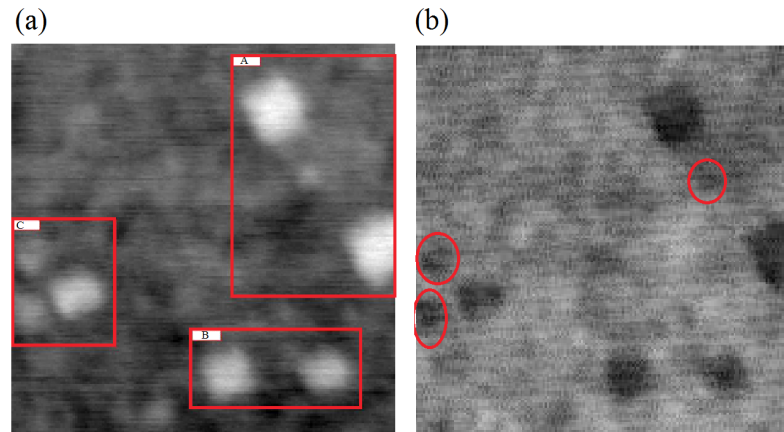


FIGURE 4.23 – Repérage des bulles et cavités sur l'image BF (a) et HAADF (b), acquises juste après la double acquisition. Les rectangles rouges sur l'image BF indiquent les trois régions extraites de cet SI pour des traitements ICA localisés et les cercles rouges sur l'image HAADF indiquent des régions présentant un contraste qui pourrait correspondre à la présence de cavités ou de bulles.

Les composantes indépendantes pour la zone (A)

La zone A (Figure 4.23 a) contient à priori deux à trois bulles : deux grandes, facilement visibles sur les images BF et HAADF et une petite entre les deux. Nous avons effectué des tests MVA en fixant la zone spectrale à une étendue allant de 5 à 55 eV. Le scree plot obtenu lors de ce test, indique quatre à six composantes principales à retenir. L'examen des CPs a permis d'identifier une signature spectrale attribuable à l'hélium apparaissant dès la deuxième CP. Nous avons donc effectué une séparation de signaux par ICA en six et en deux composantes (Figures 4.24 et 4.25). Avec six CPs retenues, on remarque qu'un signal d'hélium apparaît sur quatre des six ICs à trois positions spectrales : 21.2, 21.4 et 21.7 (Figure 4.24 (c) à (f)). Les cartes de scores des ces quatre ICs indiquent qu'une seule d'entre elles présente un signal clairement localisé sur la bulle N°1 (Figure 4.24.f). Les trois autres présentent des intensités plus importantes sur les bulles mais le contraste est moins nette entre "dans" et "en dehors" des bulles. On remarque aussi d'autres variations de forme entre les ICs. En ne retenant que deux CPs, l'ICA produit une composante liée à la matrice et une deuxième où on observe un mélange fond lié à la matrice et pic d'hélium plus distinguable que dans les ICs récupérées précédemment présentant une intensité plus importante pour les deux grandes bulles N°1 et 2 (Figure 4.24).

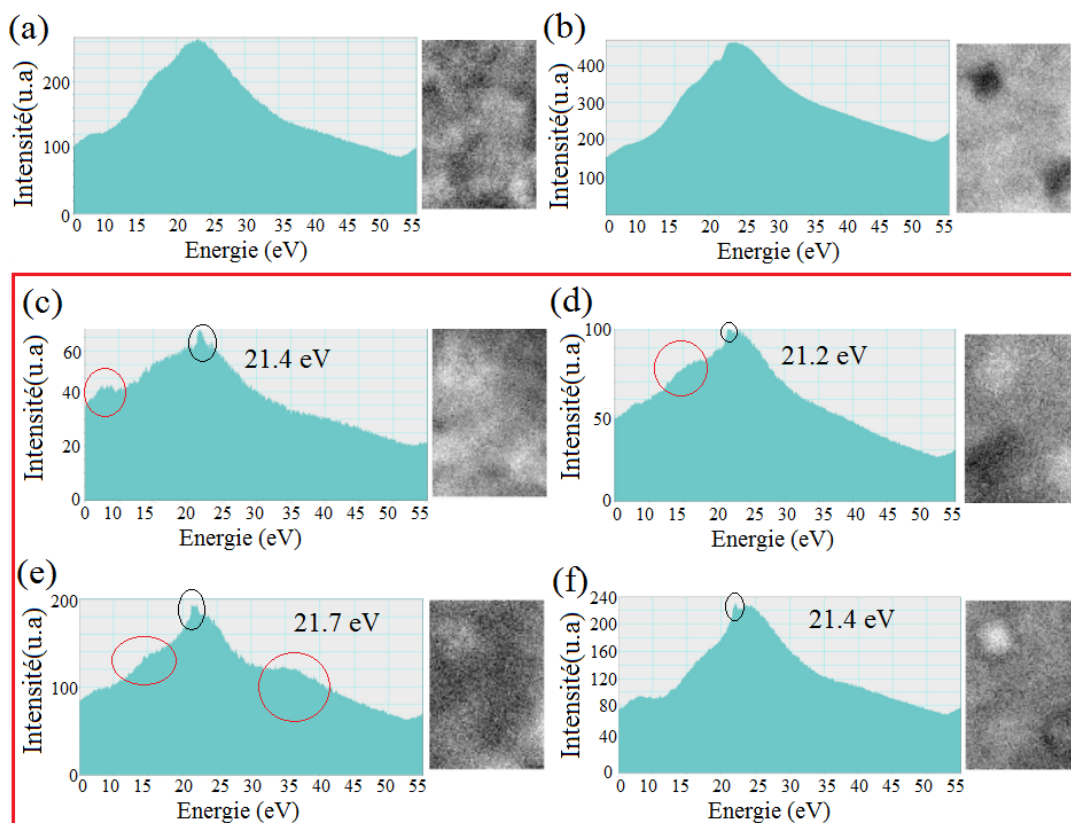


FIGURE 4.24 – Composantes indépendantes obtenues pour la zone A (voir Figure 4.23) à partir des six composantes principales retenues : Les pics d'hélium observés sur quatre de ces ICs sont entourés en noir. D'autres zones spectrales montrant des variations de formes entre les ICs sont entourés en rouge.

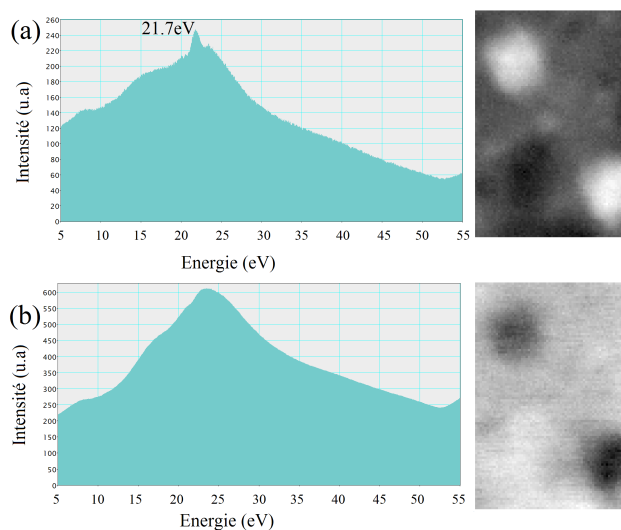


FIGURE 4.25 – Composantes indépendantes obtenues pour la zone A, en ne retenant que deux composantes principales.

Les composantes indépendantes pour la zone (B)

Cette zone correspond aux bulles N°4 et 5 pour lesquelles le signal était difficilement visible sur les données brutes et donc non exploitable pour la quantification de l'hélium. Trois CPs ont été retenues puis un signal attribuable à l'hélium a pu être extrait, grâce aux traitements en ICA, à une position de 21.5 eV. En vue de ces résultats (en particulier la carte de score de l'IC contenant le pic d'hélium), les deux bulles semblent être très proches en intensité de signal donc en densité d'hélium aussi.

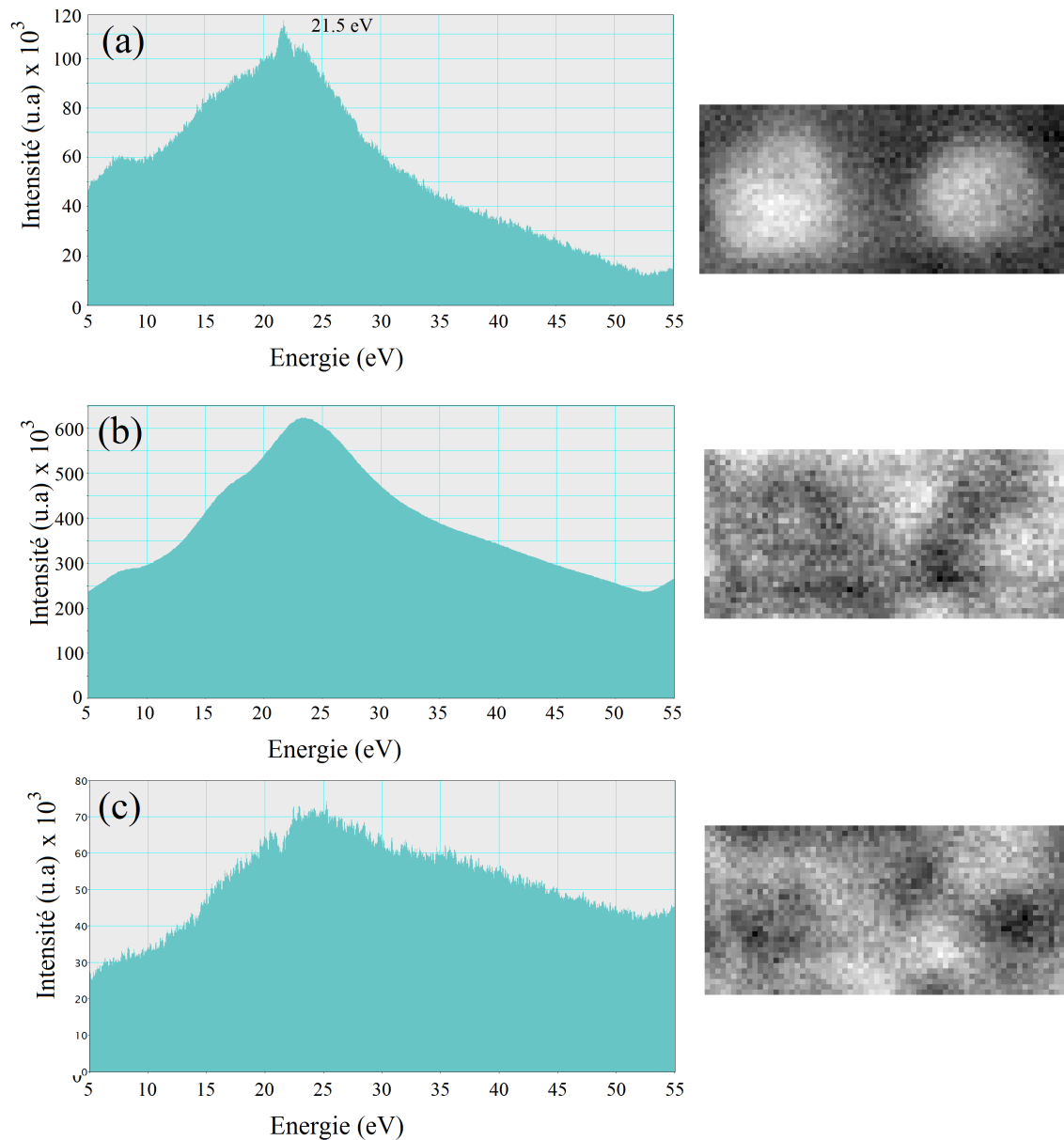


FIGURE 4.26 – Composantes indépendantes obtenues pour la zone B en ne retenant que trois composantes principales.

Les composantes indépendantes pour la zone (C)

Trois composantes principales ont été retenues pour la reconstitution des données à traiter par l'ICA. Une des trois ICs (Figure 4.27) montre un pic d'hélium très nette à 21.7 eV. La carte de score de cette IC présente des intensités qui permettent d'affirmer que la zone traitée contient en fait trois bulles et non une seule. Sur les images HAADF acquise avant le SI, on ne distinguait pas la présence de ces deux petites bulles.

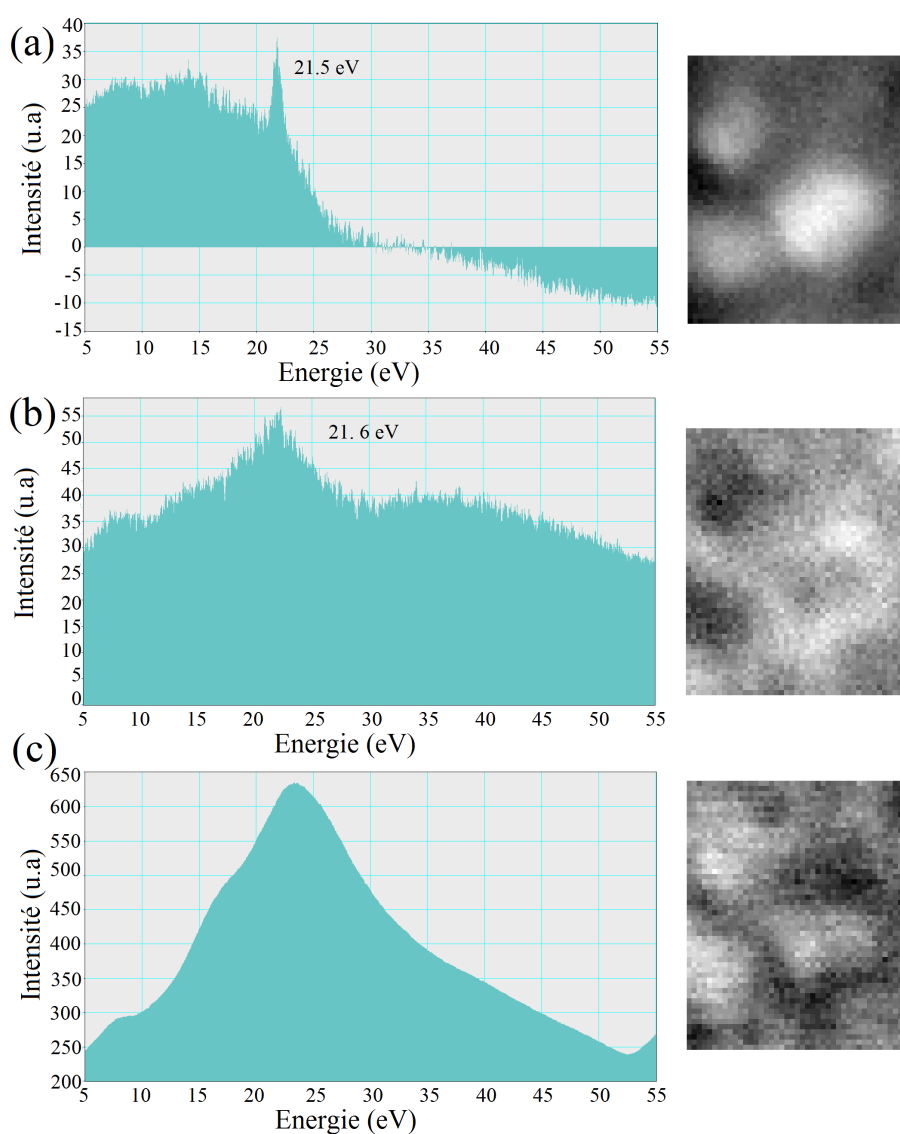


FIGURE 4.27 – Composantes indépendantes obtenues pour la zone C en ne retenant que trois composantes principales.

4.4.3.2.c Traitement individuel des bulles contenant de l'hélium

Enfin comme préconisé au chapitre 3, pour la quantification de l'hélium, nous avons effectué des analyses PCA/ICA sur des étendues spatiales restreintes aux zones correspondant aux bulles prises individuellement. Nous avons aussi décidé de restreindre la zone spectrale à une étendue allant de 15 à 30 eV. Les figures 4.28 à 4.32 montrent les résultats des traitements par ICA pour chacune des cinq bulles : le nombre de CPs retenues pour la reconstitution des données à traiter par l'ICA varie de 2 à 3 selon les bulles (on récupère toujours une IC clairement liée à la matrice et une à deux ICs nettement moins importantes en intensité). Nous présentons donc pour chaque bulle les ICs et leurs cartes de score avec un zoom sur les ICs correspondant à l'hélium.

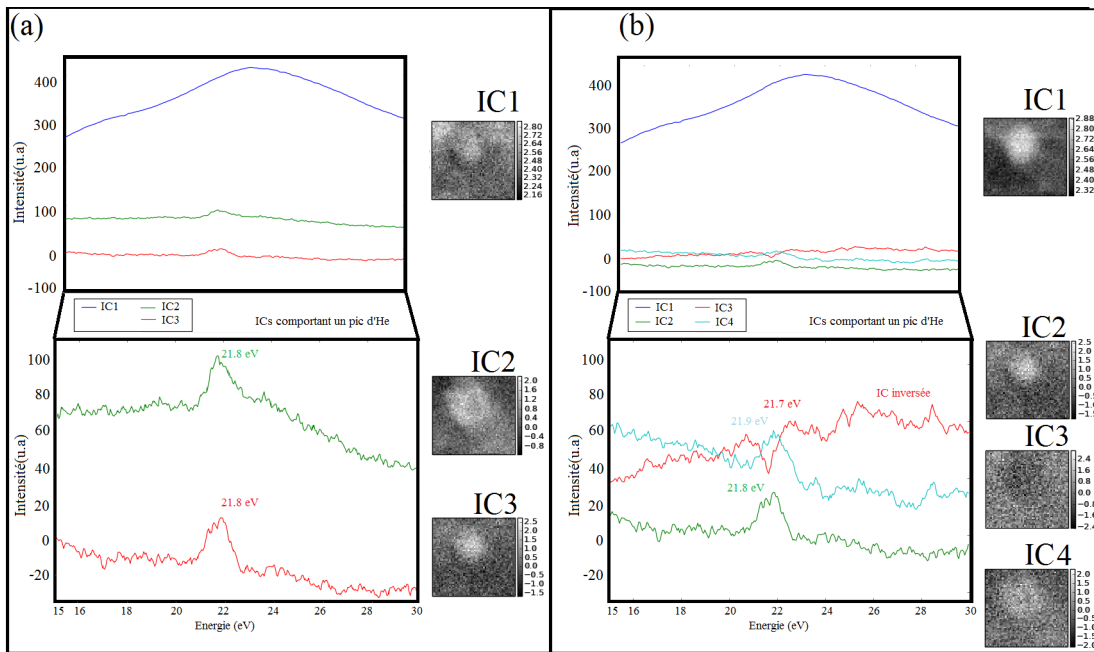


FIGURE 4.28 – Résultats des traitements ICA pour la bulle N°1 (ICs et cartes des scores avec un zoom sur les ICs contenant le signal de l'hélium : (a) avec 3 ICs, (b) avec 4.

Pour la bulle N°1, après avoir examiné le scree plot et les premières CPs, nous avons décidé de garder 3 composantes mais pour avoir une idée de la différence des résultats qui auraient été obtenus si on avait décidé de garder une en plus, nous montrons deux cas de traitements ICA : le premier avec 3 CPs retenues (Figure 4.28.a) et le deuxième avec 4 CPs (Figure 4.28.b). Nous estimons que retenir 4 composantes a pour conséquence de sur-décomposer le signal d'hélium. En comparant les intensités des signaux récupérés, nous remarquons que l'intensité totale d'hélium diffère de moins de 10 % entre les deux cas. La quantification a donc été faite sur la base des résultats de la séparation par ICA en trois composantes, dont deux comportent des pics d'hélium situés à une énergie de 21.8 eV. Ces pics ont été extraits des ICs par la procédure de détection et d'extraction automatiques des pics (voir chapitre 3, section 3.4.4). Pour la bulle N°2, deux ICs ont été récupérées (Figure 4.29) : une

pour le signal de la matrice et une comportant un très net pic d'hélium à 21.4 eV. Pour cette bulle, la forme du fond résiduel diffère de celles obtenues pour les autres. Pour la bulle N°3, l'ICA donne des résultats assez proches de ceux obtenus pour la bulle N°1 (trois ICs récupérées dont deux comportent un pic d'hélium à la même position spectrale, 21.7 eV, voir figure 4.30) les différences entre les deux étant la position spectrale du pic (une différence de 0.1 eV) et l'intensité du signal (plus importante pour la bulle N°1). Les bulles N°4 et 5 donnent elles aussi des résultats proches (trois ICs récupérées dont deux comportent un pic d'hélium à des positions spectrales de 21.5 eV pour la bulle N°4 et 21.4 et 21.2 pour la bulle N°5, voir figures 4.31 et 4.32). La bulle N°5 est donc celle qui montre le pic le plus bas en énergie et le moins important en intensité.

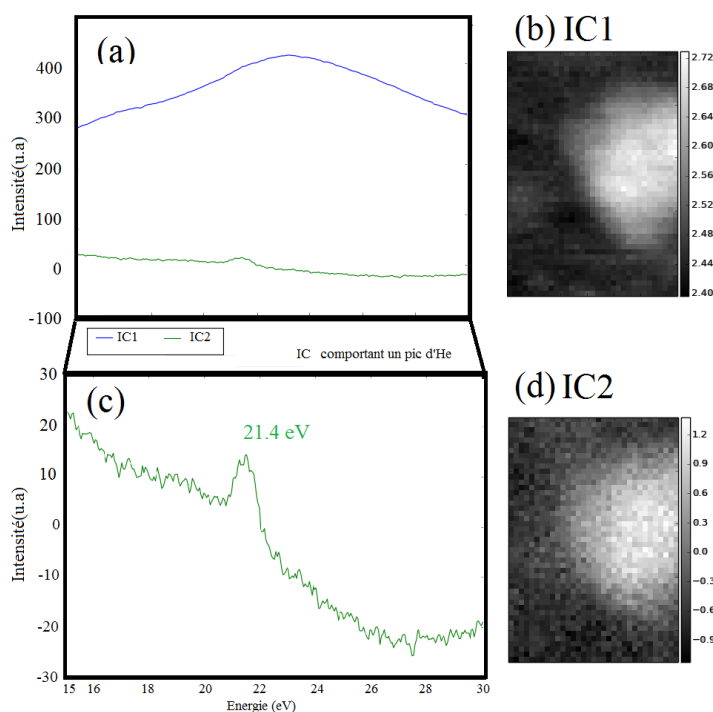


FIGURE 4.29 – Résultats des traitements ICA pour la bulle N°2 (ICs et cartes des scores avec un zoom sur les ICs contenant le signal de l'hélium).

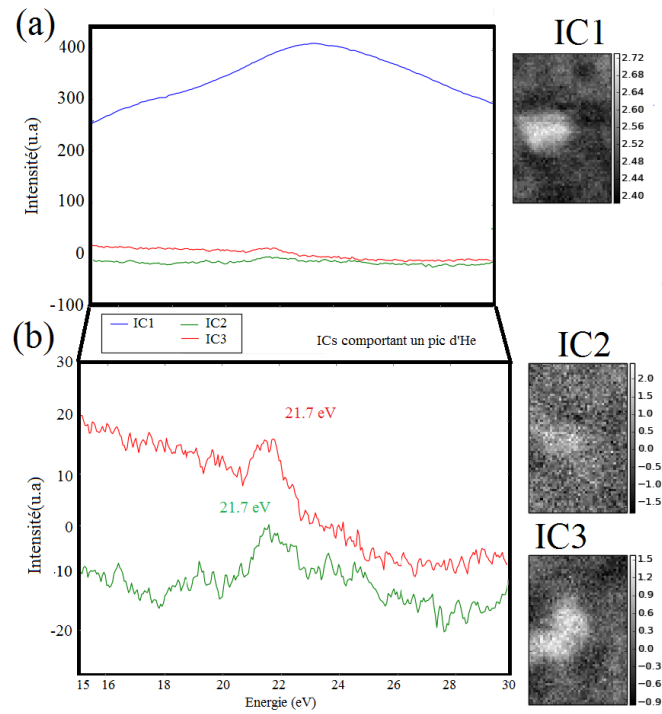


FIGURE 4.30 – Résultats des traitements ICA pour la bulle N°3 (ICs et cartes des scores avec un zoom sur les ICs contenant le signal de l'hélium).

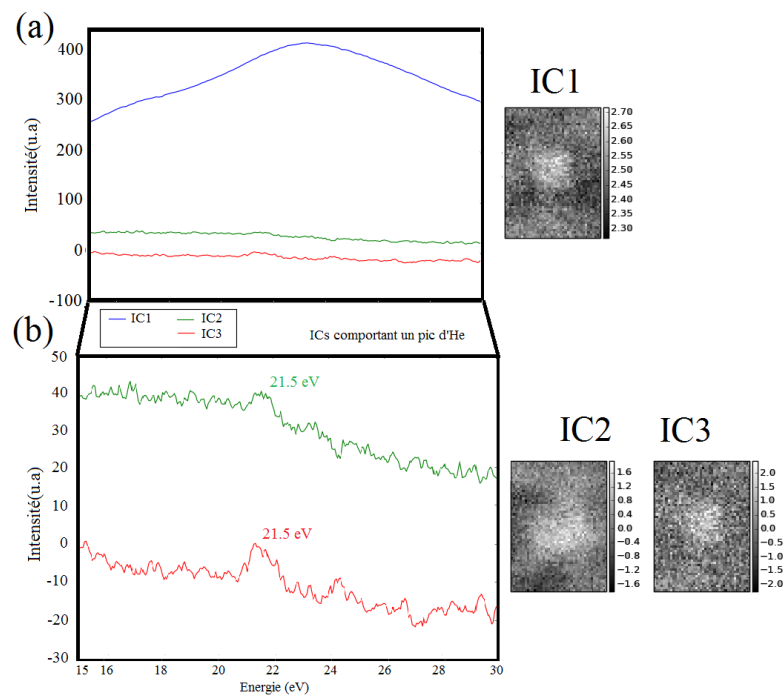


FIGURE 4.31 – Résultats des traitements ICA pour la bulle N°4 (ICs et cartes des scores avec un zoom sur les ICs contenant le signal de l'hélium).

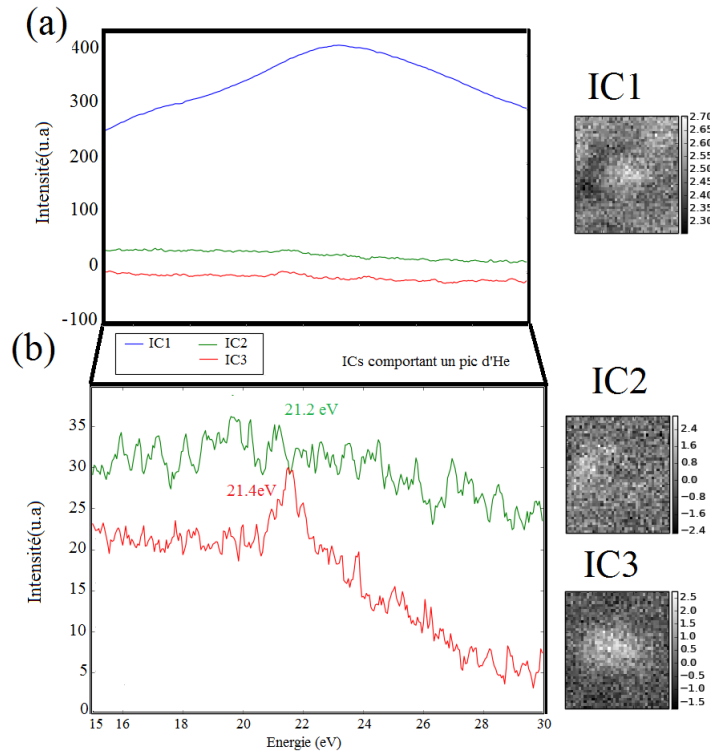


FIGURE 4.32 – Résultats des traitements ICA pour la bulle N°5 (ICs et cartes des scores avec un zoom sur les ICs contenant le signal de l'hélium).

4.4.3.3 Bilan des traitements MVA effectués sur le SI N°1

Un traitement MVA sur plusieurs bulles a pour effet de produire des composantes indépendantes qui ne rendent pas toujours compte des signaux propres à chaque bulle. Comme nous l'avons déjà vu au chapitre 3, les positions spectrales des pics obtenus reflètent une moyenne de leurs vraies positions spectrales. Plus le décalage spectral entre les signaux est important, moins sera l'efficacité de l'ICA à reproduire les pics propres à chaque bulle. Pour procéder à des quantifications plus précises, il semble donc préférable d'effectuer des traitements bulle par bulle. Avec ce type de traitement, nous avons pu clairement conclure à une détection de l'hélium pour les cinq bulles et procéder ensuite à la quantification du signal. Rappelons que sans les traitements MVA, on distingue difficilement le pic de l'hélium pour les trois dernières bulles, ce qui rendait impossible l'extraction et la quantification du signal (voir Figure 4.18 section 4.4.1). De plus, les traitements MVA ont permis de mettre en évidence la présence d'autres petites bulles contenant de l'hélium.

Toutefois, la séparation des signaux par ICA n'est jamais totale. On récupère toujours des ICs contenant à la fois une contribution liée à la présence de l'hélium et une autre (résiduelle) liée à celle de la couche en fer enrobant la bulle. Ces deux signaux interviennent simultanément (mêmes localisations spatiales et spectrales) et leur mélange n'est pas tout suffisamment linéaire pour permettre une séparation complète par ICA. Il faut donc trouver un moyen d'extraire au mieux le signal de l'hélium du reste. Nous avons déjà discuté au chapitre précédent de la délimitation

du fond résiduel. Les résultats obtenus ici par ICA permettent de procéder ensuite facilement à la détection, l'extraction et la paramétrisation automatique des pics d'hélium dans les ICs (voir chapitre 3 section 3.4.4.3).

Par ailleurs, dans le cas où on se retrouve avec plusieurs composantes comportant un signal attribuable à l'hélium, on doit prendre en compte leurs différentes contributions dans la quantification de l'hélium, ce qui peut induire des erreurs de sur-estimation. Il est cependant rassurant de constater que, si on effectue une analyse MVA sur une seule bulle à la fois et en restreignant l'entendue spectrale (la restriction spectrale n'est pas toujours nécessaire mais peut parfois être utile) on récupéré essentiellement une seule IC avec un signal attribuable à l'hélium (au plus deux : cas où la bulle montre une forte différence de densité entre son centre et ses bords, donc un important décalage spectral).

Enfin, comme nous l'avons signalé un bon nombre de fois, la détermination du bon nombre de composantes à retenir est le point délicat des traitements mais l'indétermination est à une composante près pour des traitements optimisées (simplification des cas à traiter avec un bon choix de la zone spectrale et spatiale des traitements). Pour les cas où le choix du nombre de composantes à retenir fait l'objet d'une hésitation par rapport à l'examen du scree plot et des CPs, nous avons comparé les intensités totales d'hélium obtenues après ICA dans les deux cas (ICA avec le nombre de CPs estimé à retenir et avec une CP de plus). Nous avons constaté que la différence ne dépasse jamais 10 %.

4.4.4 Mesures des diamètres des bulles

Pour pouvoir quantifier l'hélium contenu dans une bulle, on doit connaître la distance traversée par le faisceau d'électrons dans cette dernière (voir chapitre 2, Eq 2.17). Cette distance correspond donc à la dimension de la bulle dans la direction du faisceau. Elle est, dans la pratique, approximée à la valeur du diamètre projeté de la bulle. L'estimation de ce diamètre se fait alors soit par des mesures directes sur les images BF/HAADF soit par l'utilisation de lignes de profil sur les images HAADF. Faute de résolution spatiale suffisante et/ou par simplification du problème (cas du chapitre 3), on approxime généralement la forme des bulles à une sphère (forme isotrope). Or, les bulles montrent un aspect facetté plus ou moins visible selon la taille de la bulle et la résolution spatiale du microscope utilisé. La résolution spatiale de l'Ultra STEM 200 permet de visualiser très bien cette forme facettée même pour les très petites bulles de diamètres inférieurs à 2 nm. Selon l'orientation locale de l'échantillon, on observe des projections soit en formes de carrés soit en forme de losanges, avec des troncatures aux bords. La figure 4.33 montre une image BF haute résolution des bulles sondées dans l'échantillon FIB1 (Figure 4.33.a et e) et, pour comparaison, trois projections 2D d'un octaèdre régulier (Figure 4.33.b). On montre aussi les projections 2D des octaèdres tronquées selon différents degrés. Nos observations confirment le fait que les bulles aient une forme 3D d'octaèdre

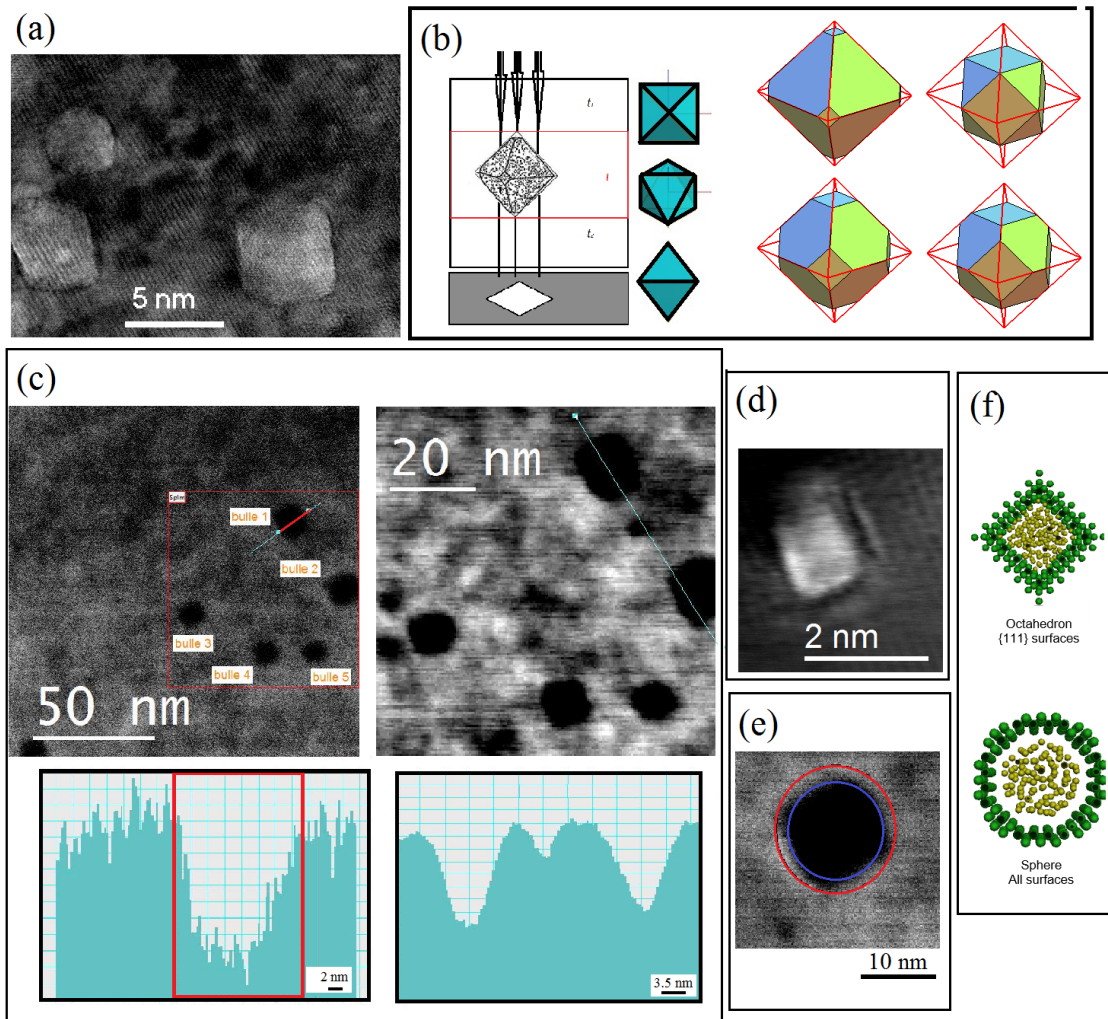


FIGURE 4.33 – Forme supposée et forme approximée de la bulle : (a) image BF haute résolution acquise avec l'UltraSTEM 200 des bulles observées sur l'échantillon FIB1, (b) projections 2D d'un octaèdre et différents degrés de troncature d'un octaèdre. (c) illustration des différentes méthodes permettant l'estimation du diamètre de la bulle (mesures directes, ou avec ligne de profil). (d) Observation de franges de contraste aux contours de la bulles, (e) sur et sous-estimations du diamètre projeté de la bulle lors de l'approximation de sa forme par une sphère, (f) illustration de l'hypothèse de l'existence d'un "gap" quasi-vide en hélium entre la localisation dans la bulle des atomes d'hélium symbolisés par les points jaunes et les atomes de fer symbolisés par les points verts [8]

tronqué (cette forme a d'ailleurs été observée par d'autres équipes [7]). Il est donc évident que la mesure du diamètre "traversé" d'une bulle s'accompagne d'une erreur non négligeable d'abord lors de l'estimation du diamètre projeté (résolution spatiale, différence entre la délimitation des contours entre images BF/HAADF ou avec lignes de profils, sur/sous estimation du diamètre sphérique projeté, Figure 4.33.d, e et f) puis encore davantage lorsqu'on ne prend pas en compte la forme réelle de la bulle et son orientation (cas dans de nombreuses études, voir le chapitre précédent). Dans

ce chapitre, afin de limiter les erreurs de mesures, on propose d'essayer de prendre en compte la forme réelle de la bulle en s'appuyant sur les observations haute résolution faites avec l'Ultra STEM 200. Les diamètres des bulles sont mesurés selon différentes procédures et une moyenne est retenue à la fin. Les résultats sont résumés dans le tableau 4.8. Enfin nous rapportons (Figure 4.33.f), un résultat intéressant cité dans des études sur les volumes et les pressions des bulles d'hélium simulées par dynamique moléculaire [8] concernant l'existence d'un "gap" près de la surface de bulle (interface bulle/matrice) une zone "vide" liée à l'interaction répulsive Fe-He. On peut donc voir la bulle comme une sorte de structure coeur-coquille où l'hélium occupe une zone centrale de la bulle avec une densité qui diminue en s'approchant de l'interface bulle-matrice (diminution progressive puis brutale au niveau de ce gap). Ces effets, qui ont d'ailleurs été observés et discutés dans les travaux de thèse de Taverna [9], peuvent expliquer en partie les différences dans les délimitations des bords de la bulle selon qu'on utilise les images BF ou HAADF. On résume, dans

méthode de mesure du diamètre	Avec image BF (acquise avant acquisition des SIs)		Avec image HAADF (acquise avant le SI_{ZLP})	Avec image HAADF (acquise simultanément avec le $SI_{sansZLP}$)	Avec traçage de ligne profil en HAADF	Moyenne
	Approx sphère ⁵	Forme réelle facettée				
Bulle	Approx sphère ⁵	Forme réelle facettée	Approx sphère		Moyenne	
Bulle 1	14.9	13.9	15.2	15.2	14.6	14.7
Bulle 2	16.9	13.8	15.8	15.8	16.9	15.8
Bulle 3	10.3	9.8	9.4	9.4	13.1	10.4
Bulle 4	12.9	12.7	12.8	12.8	13.4	12.9
Bulle 5	10.2	9.3	9.2	10	10.3	9.8

TABLE 4.8 – Mesures des diamètres des bulles (en nm) par quatre méthodes et moyennes de ces mesures.

le tableau 4.9, les résultats obtenus pour les cinq bulles sondées dans le SI N°1. On donne d'abord les diamètres des bulles estimés par une moyenne des différentes valeurs obtenues par les cinq méthodes utilisées (Tableau 4.8) puis les positions des maximums des pics et les densités estimées selon deux des méthodes dont nous avons parlé au préalable (voir chapitre 3). Nous précisons que la méthode d'ajustement par des gaussiennes donne, dans le cas des trois premières bulles, des résultats assez similaires avec ou sans PCA. Nous n'avons donc rapporté dans le tableau 4.9 que ceux obtenus après PCA. D'autre part, pour les deux dernières bulles, seul un traitement de séparation de composantes par ICA permet de repérer nettement le signal d'hélium et de l'extraire efficacement.

Bulle	Diamètre (nm) ⁶	Position du pic (eV)	PCA/ICA		ajustement par des gaussiennes après débruitage par PCA	
			Densité (nm ⁻³)	Pression (GPa)	Densité (nm ⁻³)	Pression (GPa)
Bulle1	14.7	21.8	26.9	0.46	19.4	0.3
Bulle2	15.8	21.4	15.2	0.22	11.8	0.16
Bulle3	10.4	21.7	12.6	0.17	10	0.13
Bulle4	12.9	21.5	11.8	0.16	pas effi- cace	pas effi- cace
Bulle5	9.8	21.2-21.5	7.4	0.09	pas effi- cace	pas effi- cace

TABLE 4.9 – Résumé des résultats obtenus pour les cinq bulles du SI N°1

Pour ces cinq bulles, les pics d'hélium apparaissent sur les spectres brutes (uniquement pour les trois premières) et dans certaines ICs obtenues lors de différents traitements ICA à des positions spectrales allant de 21.3 ± 0.1 eV à 21.8 ± 0.1 eV. Les densités atomiques en hélium des bulles ont été estimées à partir des mesures des diamètres des bulles et des intensités des pics extraits soit après un simple débruitage par PCA soit des ICs obtenues lors des ajustements MVA individuels (bulle par bulle) et restreints à une zone spectrale allant de 15 à 30 eV. Les valeurs obtenues vont de 7.4 ± 2.8 à 26.9 ± 4.2 nm⁻³. Les pressions internes des bulles calculées à partir de ces densités vont de 0,09 à 0,46 GPa. Il s'agit donc pour cet échantillon, de bulles très peu denses en hélium.

La figure 4.34 montre en (a) le décalage de la position du pic d'hélium en fonction de la densité atomique des bulles et en (b) la pression interne de cinq bulles en fonction de l'inverse de leur rayon. Nous montrons à la fois, les résultats obtenus avec des ajustements par des gaussiennes et extraction du signal d'hélium des SIs débruitées par PCA (en noire) et les résultats obtenus après une séparation des signaux par ICA suivie d'une extraction du signal d'hélium des ICs concernés (en rouge). Comme expliqué au chapitre 2 et 3, nous pouvons à partir de ces résultats donner des estimations des coefficients de linéarité d'une part entre le décalage spectral du pic d'hélium et la densité atomique des bulles et d'autre part, entre la pression interne des bulles et l'inverse de leur rayon. Nous obtenons dans ce cas :

$$E = C_n \cdot n_{He} + \delta \text{ avec } C_n = 0.02096 \pm 0.00992 \text{ et } \delta = 0.0734 \pm 00$$

La valeur obtenue par C_n est en accord avec celles trouvées lors des études sur de bulles très peu denses en hélium : des calculs *ab initio* ont permis d'estimer C_n pour des densités de bulles allant de 10 à 25 nm⁻³ à une valeur de de l'ordre de 0.022 eV nm³ [10]. Cette valeur se trouve d'ailleurs confirmée par des travaux de Jager [11].

Par contre, nous n'avons pas pu établir une tendance claire d'évolution de la pression interne liée à la présence de l'hélium en fonction de l'inverse du rayon des bulles.

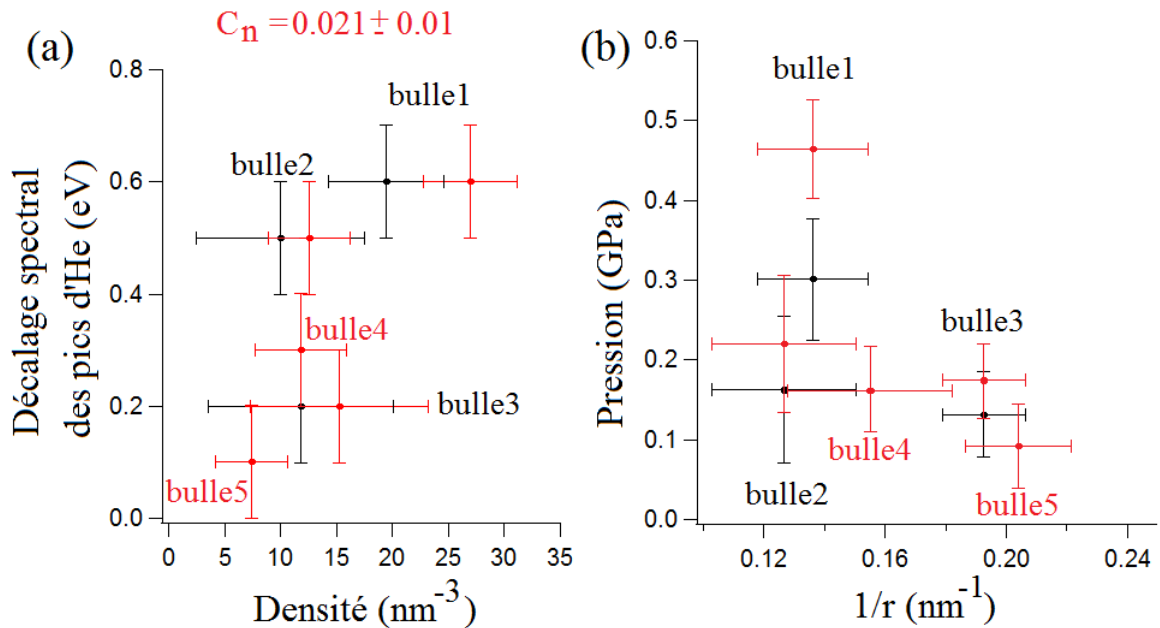


FIGURE 4.34 – (a) Décalage en énergie en fonction de la densité des bulles, (b) Pression interne en fonction de l'inverse du rayon des bulles.

4.5 SIs ne présentant pas de signal d'hélium évident sur données brutes

4.5.1 SI N°2 (cas de non détection évidente de l'hélium dans les bulles même après les traitements MVA)

Il s'agit d'un SI reconstruit avec la procédure de la double acquisition à partir de deux SIs acquis dans des conditions expérimentales proches de celles du SI N°1 (même séance d'acquisition, même zone d'échantillon). Le SI est réalisé sur une zone spatiale contenant trois bulles de tailles assez similaires (Figure 4.35.a). Il n'y a pas eu de détection probante de l'hélium pour ces bulles même après différentes tentatives d'optimisation des traitements MVA (restriction spatiale et/ou spectrale des données à traiter en ICA). Nous avons cependant remarqué qu'avec un débruitage moins important, des variations d'intensité légèrement supérieures au niveau de bruit résiduel apparaissant à une position spectrale et spatiale identique à celles associées à un signal d'hélium (nous avons observé des résultats similaires sur un bon nombre d'autres SIs). Ceci reconforte notre hypothèse d'une présence d'hélium dans les bulles voir dans la matrice même⁷ à de très faibles doses en dessous de notre limite de

7. hypothèse déjà évoquée dans la thèse de Taverna [9] d'une légère solubilité de l'hélium dans la matrice

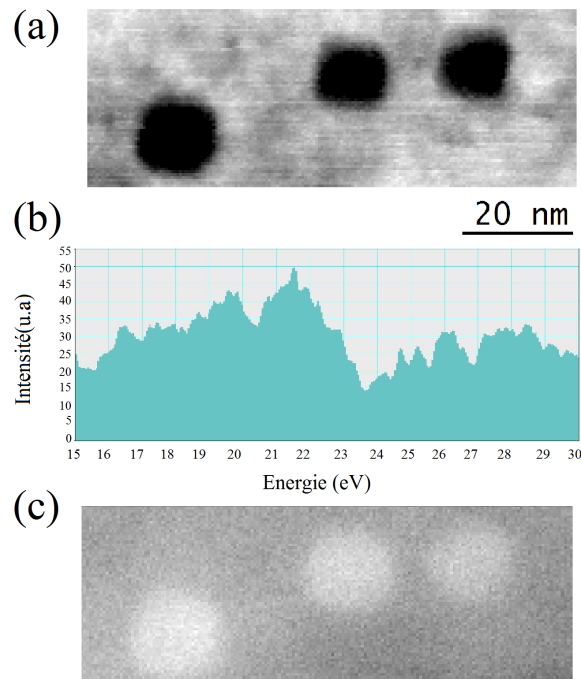


FIGURE 4.35 – (a) Image HAADF correspondant au SI N°2 faite sur l'échantillon FIB1. (b) Allure de la composante indépendante qui semble contenir un éventuel signal d'hélium (obtenue en gardant 9 composantes) (c) Carte de score de cette IC

détection, même après des traitements statistiques du signal.

4.5.2 SI N°3

Il s'agit d'un SI réalisé sur l'échantillon FIB2 élaboré dans les mêmes conditions que l'échantillon FIB1 mais préparé par FIB avec une épaisseur plus importante. Ceci explique le fait qu'on observe souvent des superpositions de bulles (Figure 4.36.a). Nous avons examiné une série de 8 bulles (4 petites avec de diamètres inférieurs à 3 nm et 4 grandes avec des diamètres allant de 7,2 à 11.4 nm). Les résultats concernant la détection de l'hélium sur les données brutes pour les bulles sondées dans cet échantillon sont similaires au cas du SI N°2 : Nous n'avons pas observé de signal d'hélium distinguable. Mais après un premier traitement MVA sur une zone avec plusieurs bulles, nous avons remarqué là encore que dans le cas où on conserve un nombre de composantes beaucoup plus élevé que celui préconisé lors du traitement par PCA (plus de 5 composantes retenues), une ou plusieurs ICs exhibent un pic possiblement attribuable à l'hélium (voir figure 4.36). Ce qui nous laisse supposer qu'il puisse s'agir, comme pour le SI N°2 d'un très faible signal d'hélium qui se distingue à peine du bruit). Nous avons essayé d'optimiser l'extraction du signal d'hélium par les restrictions spatiales et spectrales mais nous n'avons pas observé de nette amélioration des résultats. Nous ne présentons donc au final que les résultats obtenus avec le SI contenant plusieurs bulles pour une gamme spectrale allant de 15 à 30 eV.

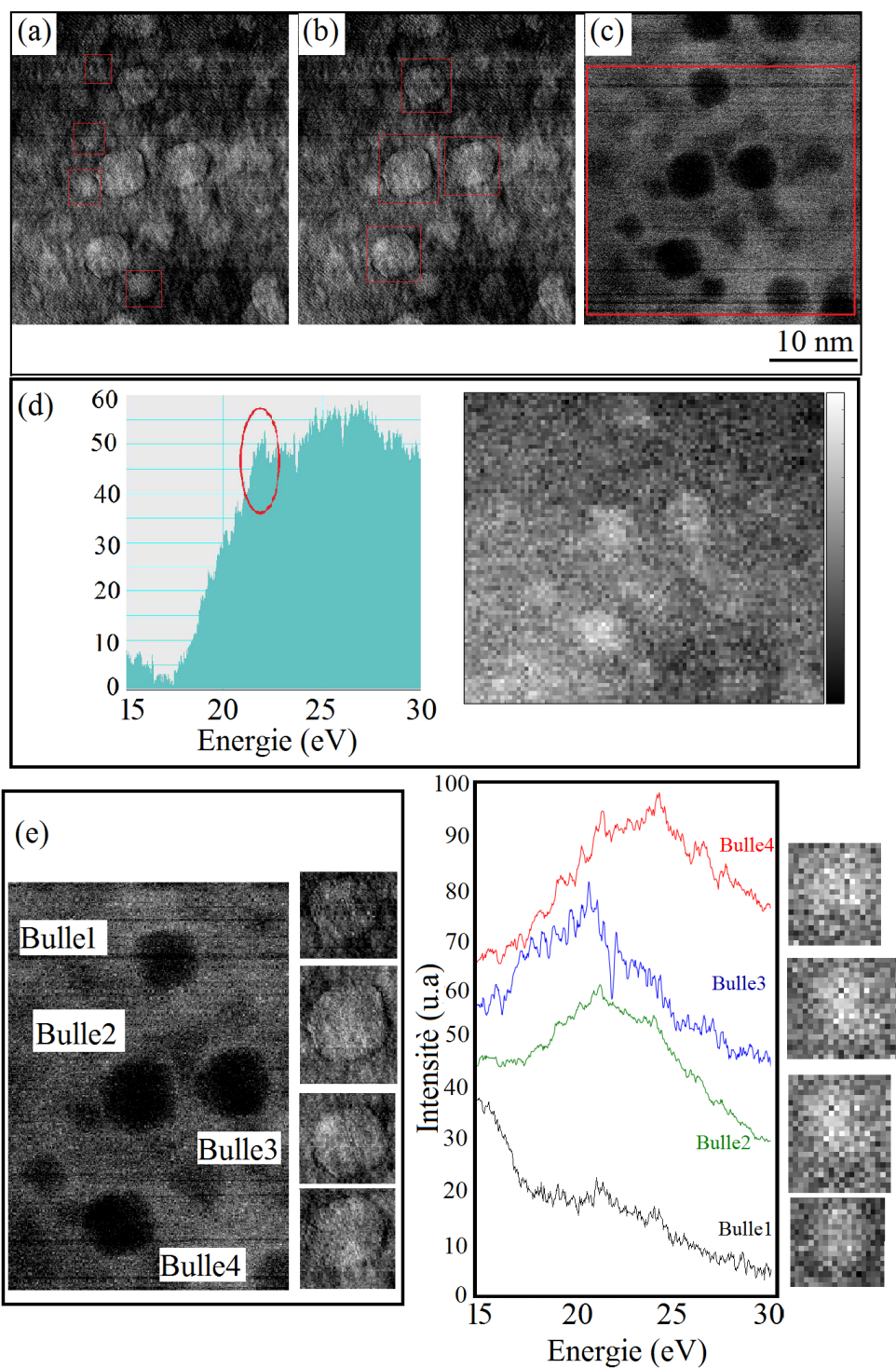


FIGURE 4.36 – Images BF avec repérage des petites (a) puis des grandes bulles(b), image HAADF correspondant au SI N°3 et ICs montrant un éventuel signal d'hélium pour les grandes bulles : (c) obtenue avec un traitement sur une zone spatiale contenant plusieurs bulles (c). (f) obtenues par un traitement bulle par bulle. (pour les 4 bulles numérotés en (e)).

4.5.3 SI N°4 (échantillon FIB3 : Fe-5%Cr)

Pour les SIS obtenus sur l'échantillon FIB3, nous n'avons pas clairement identifié la présence de l'hélium sur les données brutes. Après des traitements par PCA, une légère signature spectrale située à 21.6-21.7 eV se distingue sur quelques composantes avec des cartes de score indiquant une localisation spatiale du signal au niveau de certaines cavités (bulles). Comme dans les deux cas précédents, ce résultat laisse soupçonner qu'il peut s'agir d'un pic attribuable à l'hélium mais les résultats ICA ont rarement permis de confirmer cette hypothèse et d'aboutir à une quantification absolue de l'hélium.

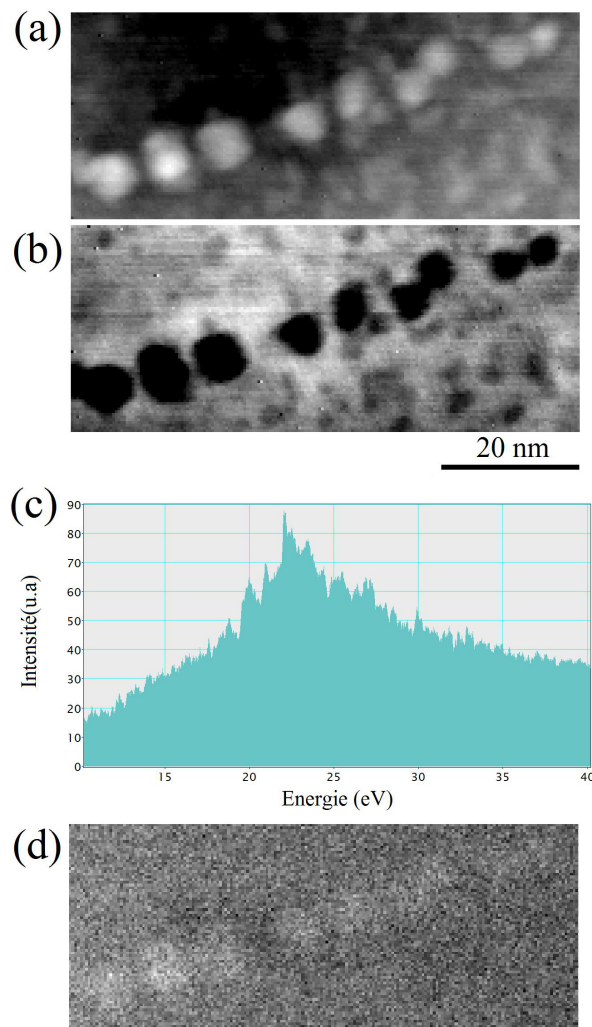


FIGURE 4.37 – Images HAADF et BF des bulles examinées pour le SI N°5 et résultats ICA avec la composante portant une signature de l'hélium.

Un exemple de ce qu'on obtient avec un SI acquis sur une large zone spatiale comportant plusieurs bulles est présenté (Figure 4.37). Ce n'est qu'en gardant 15 composantes principales pour la reconstruction du SI, qu'on on peut voir, sur une des

15 composantes indépendantes, un pic à peine distinguable du bruit apparaissant à une énergie de 21.7 eV (Figure 4.37). La localisation du signal observé sur la carte de score correspondant à cette composante constituait pour nous, un premier argument qui viendrait soutenir l'hypothèse qu'il s'agit bien de signal d'hélium.

Nous avons examiné de plus près la région spatiale où il semble avoir une détection d'un signal d'hélium (Figure 4.37). Nous avons refait un deuxième traitement MVA, cette fois en zoomant sur la zone où il semble y avoir eu une détection d'un signal d'hélium. Les résultats obtenus, notamment ceux après ICA (Figure 4.38), confirment qu'il s'agit bien du signal d'hélium. Mais il ne s'agit pas là d'une seule bulle mais de bulles superposées d'où la difficulté de quantifier l'hélium propre à chaque bulle.

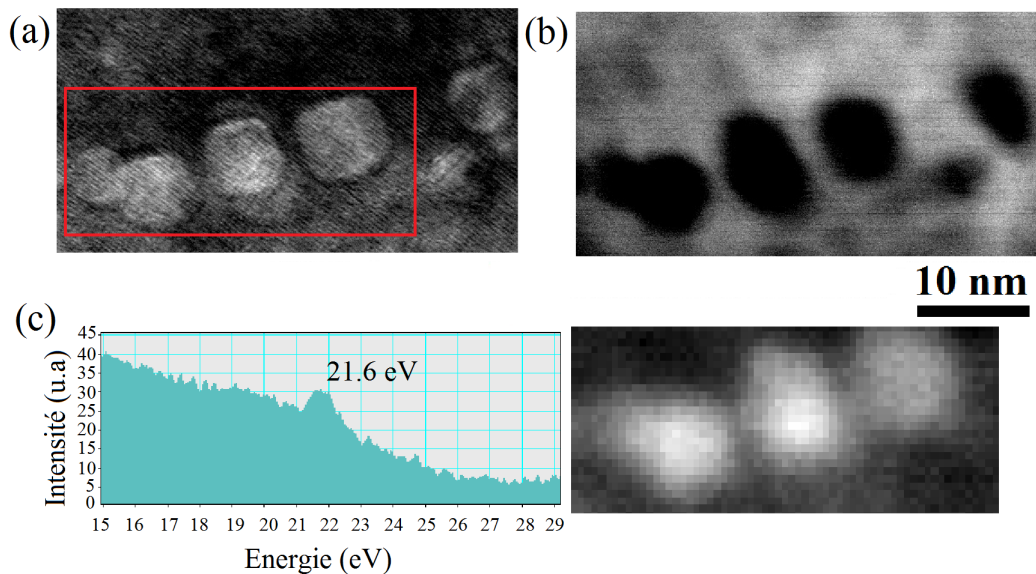


FIGURE 4.38 – Résultats ICA réalisés sur le SI N°4 bis (échantillon FIB3).

4.5.4 SI N°5 (échantillon FIB4)

Rappelons tout d'abord qu'il s'agit ici de l'échantillon avec la plus faible dose en hélium. Les résultats des traitements ICA, effectués sur ce SI comportant plusieurs bulles, montrent une composante avec un léger signal vers les 21.4-21.7 eV (Figure 4.39). Nous avons essayé de quantifier ce signal pour deux bulles de ce SI (Figure 4.39) et nous avons obtenu une estimation de $6,4 \text{ nm}^{-3} \pm 2.9$ pour la bulle N°1 et de $5,9 \text{ nm}^{-3}$ pour la bulle N°2.

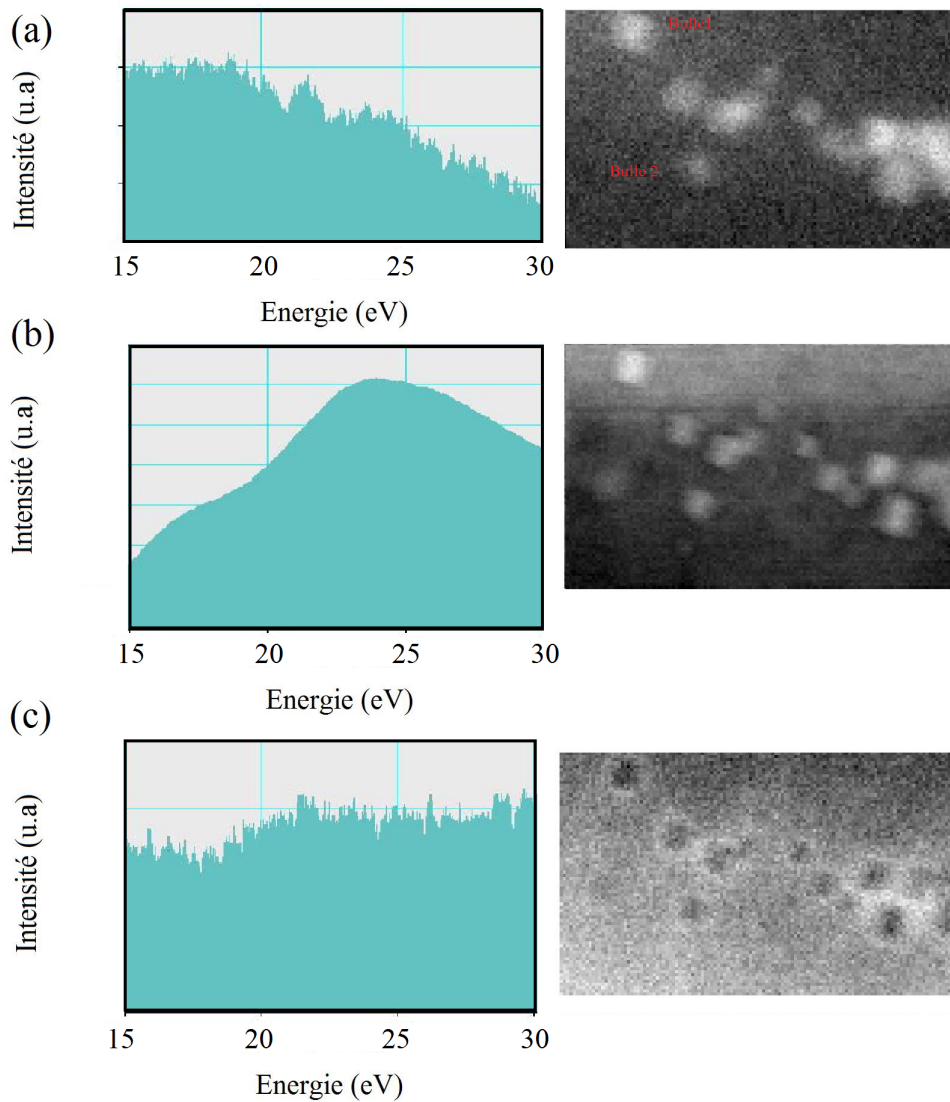


FIGURE 4.39 – Résultats ICA réalisés sur le SI N°5 (échantillon FIB4).

4.6 Conclusion

Nous avons présenté cinq SIs représentatifs des résultats obtenus pour les quatre échantillons étudiés. Pour résumer, les résultats peuvent être classés selon trois cas :

Cas d'une détection de l'hélium sur les données brutes

Le SI N°1 était le seul correspondant à une détection évidente d'hélium sur des données brutes. Nous avons pu extraire le signal d'hélium des spectres bruts et des spectres ayant subi uniquement un débruitage par PCA, par la méthode des ajustements par des gaussiennes pour trois des bulles de ce SI puis des traitements par ICA ont permis l'extraction du signal pour les cinq bulles. Les densités en hélium

des bulles, estimées par les deux méthodes, vont de 7.4 ± 2.6 à $26,9 \pm 5,3 \text{ nm}^{-3}$ (la méthode employant l'ICA donnant généralement des valeurs de densités légèrement plus élevées).

Cas d'un signal d'hélium invisible sur les données brutes mais détectable après traitement par MVA

Les traitements MVA ont souvent révélé des pics plus ou moins nettes localisés spatialement sur des bulles. avec des positions spectrales proche de celle correspondante à la transition d'un atome unique d'hélium de l'état 1S à l'état excité 2P (21.22 eV) : les positions des pics détectés vont de 21.2 à 21.8 eV (21.7 eV correspondant à la position la plus répondue que nous avons observé). Rappelons que l'augmentation de la densité atomique en hélium d'une bulle se traduit par un décalage spectral de la position du pic vers les hautes énergies. On peut donc émettre l'hypothèse qu'il s'agit pour la plupart des bulles sondées de cavités (bulles très très peu denses en hélium) avec des densités à la limite de détection du signal de l'hélium par la technique EELS. Les traitements MVA ont permis donc de pousser un peu plus loin cette limite de détection et de révéler la présence de l'hélium dans ces bulles. En effet, une faible densité en hélium proche de celle du seuil de détection se traduirait sur les spectres par la présence d'un pic peu intense (cas étudié dans ce chapitre). Ce pic peut néanmoins être plus au moins bien détecté et isolé par ICA selon la complexité des cas. Nous avons donc essayé d'estimer des densités dans des cas limites (exemple du SI N°5). Ces résultats indiquent des densités relativement fiables inférieures à 6.2 nm^{-3} .

Comparé aux bulles sondées au chapitre 3, les deux études présentent deux cas extrêmes concernant la densité des bulles (cavités avec de très faibles densités en hélium (étudiées au chapitre 4) et bulles sur-pressurisées avec des densités atomiques en hélium allant jusqu'à 85 nm^{-3} (étudiées au chapitre 3). En effet, en vu des doses d'hélium injectées lors des irradiations, on s'attendait à des densités moins importantes que pour le cas des bulles examinées au chapitre 3. Comparées à la dose en hélium des irradiations des échantillons présentés au chapitre 3 (5000 appm), les doses d'irradiations pour ces échantillons sont deux à cinq fois moins importantes.

Cas sans détection probante de l'hélium dans les bulles même après MVA

Pour la quasi totalité des toutes petites bulles, nous n'avons pas observé de pics d'hélium même après traitement MVA. Le fait qu'il peut s'agir des cavités induites par la préparation par FIB a déjà été évoqué dans la thèse de Brimbal [3](voir Figure 4.). Pour les autres, parmi les explications possibles à la non détection de l'hélium, autre les conditions d'implantations (faible dose en hélium), on peut envisager l'éventuelle désorption de l'hélium sous le faisceau électronique [13] et le fait que lors des préparations des échantillons, les bulles peuvent être coupées et ne plus contenir de l'hélium [9].

Existence d'un lien éventuel entre la taille et la pression interne des bulles

Concernant les premiers résultats d'estimation des densités et des pressions internes des bulles, obtenus avec le SI N°1, nous avons pu les comparer aux résultats d'autres travaux dans la littérature et avec nos résultats pour des bulles confinées dans une matrice d'acier EM10 (étude présentée au chapitre 3). Nous avons suivi la pratique courante dans de tels travaux en étudiant l'éventuelle existence d'une relation générale entre la taille des bulles et la pression interne liée à la présence d'hélium. Il reste difficile de se prononcer fermement sur cette question. Notons que dans les cas traités dans ce chapitre, les bulles sondées étaient très peu denses, voire quasi vides (Figure 4.34 b). Dans des telles conditions, nous n'avons aucune raison de supposer l'existence d'un équilibre thermique entre pression interne liée à l'hélium et la tension de surface de la bulle puisque il s'agirait plutôt de prendre en compte les conditions d'équilibre d'une cavité confinée dans une matrice. Par ailleurs, nous avons vu que pour le cas des pressions plus importantes (voir chapitre 3) une relation (ou au moins une tendance) était détectable (Figure 3.15) mais il nous semble que d'autres facteurs métallurgiques (présence de défauts, conditions d'irradiation, dommage d'irradiation lié au fer...) viennent probablement influencer sur cette relation d'une manière qui sera difficile à élucider de manière satisfaisante avec les données dont nous disposons.

Décalage en énergie du pic d'hélium en fonction de la densité

En ce qui concerne la position du pic d'hélium, nos résultats fournissent des estimations du coefficient C_n (reliant le décalage spectral du pic à la densité) qui viennent confirmer celles estimées par d'autres études [9, 11, 14, 15]. Nous avons repris (Figure 4.40) un résumé de ces résultats fourni dans la thèse de Taverna auquel nous avons adjoint les résultats de nos deux études : celle présentée chapitre 3, portant sur des bulles dans l'acier EM10 (en rouge) et celle présentée dans ce chapitre portant sur des bulles d'hélium dans un alliage Fe-Cr (en vert). On peut y voir aussi les valeurs obtenues pour l'hélium liquide (Surko et al. [16]) et l'hélium solide [18], les résultats obtenus par Taverna sur des bulles d'hélium dans une matrice Pd-Pt [9] (avec et sans une correction liée à la prise en compte des effets de surface, "Begrenzung"), les valeurs obtenues par Jager et al. [11], par Manzke et al. [10], par Walsh [14] et celles obtenues par McGibbon et al. [17] et réajustées par Walsh avec une valeur de la section efficace plus adéquat [14].

En disposant de plus d'estimations cohérentes du coefficient C_n , on peut espérer améliorer la précision de la méthode permettant la détermination par EELS de la densité en hélium d'une bulles connaissant la position spectrale du pic correspondant. Or, bien que cette figure montre une variation plus ou moins linéaire de la position du pic avec la densité, on voit que les données sont quelque peu dispersées,

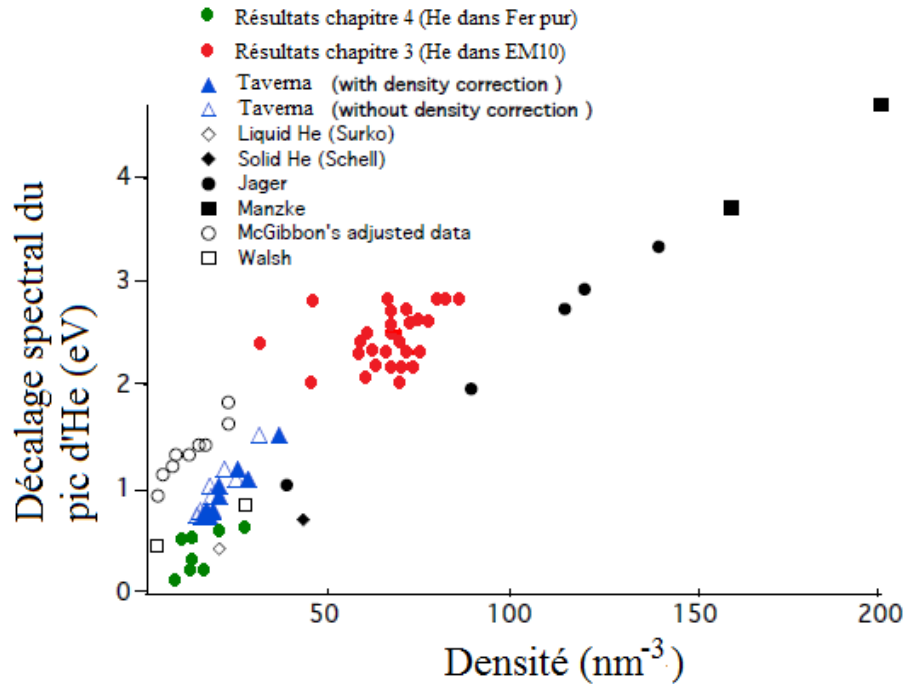


FIGURE 4.40 – Estimation du coefficient C_n par différentes études sur des bulles d'hélium [9]

surtout aux basses concentrations. Cela est prévisible puisque les signaux seront plus petits et donc plus sujets à des erreurs de soustraction pour les faibles concentrations. On constate que nos valeurs et celles de Taverna prises ensemble semblent indiquer une valeur un peu plus élevée pour C_n que celles des autres auteurs, surtout si on imagine (spéculeativement) que les résultats de McGibbon souffrent d'un décalage erroné systématique dans l'échelle d'énergie. (Cette spéculation est basée uniquement sur le fait qu'il est difficile de voir pourquoi les données indiquent une droite passant si loin de l'origine). En tout cas, il y a de la dispersion non négligeable entre les valeurs des différents auteurs. En particulier, nos mesures sur l'acier EM10, bien que montrant une dispersion importante, sont systématiquement plus hautes que celles de Jäger dans la même gamme d'énergie. Nous n'avons pas d'explication évidente pour cette différence. Nous avons pris toutes les précautions possibles pour vérifier nos échelles d'énergie et nos densités. Une sous-estimation systématique de la taille nos bulles ou une surestimation systématique en [11] (images en TEM avec un contraste de Fresnel) expliquerait la différence.

Notons enfin que le modèle linéaire pour la relation entre concentration et décalage n'est pas forcément correcte partout. Les calculs *ab initio* de Taylor [15] par exemple indiquent une inflexion de la tendance et prévoient même un décalage négatif pour $n > 200 \text{ nm}^{-3}$.

Perspectives

Les résultats de ces deux derniers chapitres sont complémentaires. Les travaux décrits au chapitre 3 étaient envisagés initialement comme une série de tests de méthodes expérimentales et de procédures de traitement et d'analyse des données visant à améliorer la quantification de l'hélium dans un système pour lequel on savait déjà que le signal était clairement visible. Le but était de préparer le terrain pour les études plus exigeantes concernant des concentrations moins fortes présentes dans les échantillons traités au chapitre 4. Nous estimons que notre démarche a eu du succès, quoiqu'il reste du travail à faire pour trouver les procédures d'acquisition et d'analyse des données vraiment optimisées. Les détails expérimentaux resteront une fonction du type d'échantillon et des équipements (microscope, spectromètre) utilisés. Parmi les perspectives intéressantes dans ce domaine nous pourrions envisager le recours à une double acquisition instantanée, possible avec l'utilisation d'une "duel camera" récemment commercialisé [?] pour améliorer la statistique de comptage sans introduire des artéfacts liés à la reconstitution des données. Mais peut-être encore meilleure comme option serait l'utilisation d'une caméra ultrarapide, avec des temps suffisamment courts (jusqu' à 450 s) pour enregistrer le ZLP sans saturation et sans blanking. Une telle caméra vient (juillet 2014) d'être installée sur l'UltraSTEM à Orsay (Roper ProEM+) malheureusement trop tard pour les travaux décrits ici. Dans le cadre d'un autre projet, des essais sont envisagés dans les mois qui viennent sur des échantillons ODS irradiés avec du fer et de l'hélium.

Au cours de ce travail nous avons dû confronter une variété des sources d'erreurs non négligeables, notamment celles liées la détermination de l'épaisseur de bulle traversée par le faisceau, qu'il serait envisageable de diminuer par des études plus poussées : recours à des études STEM-EELS en orientant l'échantillon et en déterminant plus précisément le diamètre de la bulle dans la direction du faisceau. Ainsi nous exploiterons au maximum la résolution spatiale remarquable de l'ultraSTEM, ce qui n'a pas été le cas pour les études présentés ici pour lesquelles les orientations sont plus ou moins aléatoires.

Nous avons aussi cherché, en ayant recours aux méthodes MVA, à améliorer l'extraction du signal en d'améliorant la statistique et en résolvant au mieux les problèmes de superposition de signaux. Il reste beaucoup de terrain à explorer dans cet égard. D'abord, la combinaison PCA/ICA n'est qu'une approche parmi plusieurs qui existent et qui se développent actuellement pour des applications dans l'imagerie spectrale. Citons par exemple la "simplicité spectrale ou spatiale" [19, 20], la résolution multivarié des courbes ou la partitionnement de données. En particulier le "démélange linéaire bayésien" a été utilisé avec succès en EELS et semble dans certains cas séparer mieux les structures fines dans les pertes lointaines que le ICA [21] mais il n'a pas encore été appliqué dans le domaine des pertes proches.

Il n'était pas possible dans le cadre de cette thèse d'appliquer et de comparer les avantages et inconvénients de toutes ces méthodes, mais dans le futur il serait désirable de déterminer laquelle d'entre elles est réellement la mieux adaptée au type

de problème posé par nos spectres. Pour l'instant, avec la séparation imparfaite dont nous disposons, l'interprétation des composantes reste quelque fois hasardeuse. Par exemple, les composantes montrant un signal d'hélium sont généralement plus fortes aux positions des bulles, mais restent non zéros à travers la matrice. Peut-on ainsi en déduire la présence d'une quantité d'hélium présent en solution partout dans la matière ? (Une telle distribution a été évoqué par Taverna pour le cas des alliages Pd-Pt [9]). Un premier pas dans la recherche d'une approche plus fiable serait de tester l'efficacité d'autres méthodes et algorithmes. Par exemple, l'algorithme "non-negative matrix factorisation" récemment intégré dans Hyperspy serait moins sensible à la nature exacte du bruit présent dans les données et permettrait ainsi peut-être la déconvolution des spectres afin d'éliminer, ou au moins de réduire de façon significative, leur non linéarité, qui est probablement le facteur qui nuit le plus à l'application des méthodes de séparation aveugle des sources telles que l'ICA.

Nos données sont sujettes à une limitation de résolution spectrale allant de 0,4 à 0,55 eV selon les réglages du spectromètre. Cette résolution détermine la précision de la calibration et l'estimation des positions des pics. Le LPS sera doté, d'ici un an environ, d'un microscope avec un monochromateur, permettant des résolutions spectrales inférieures à 10 meV dans les meilleurs des cas et en dessous de 20 eV de façon routine (Krivanek et al. IMC 2014, Prague, Sept 2014). Ceci devrait permettre d'abord une identification bien plus précise de la position du pic, mais le fait de ramasser tout le signal dans une zone spectrale moins large aura aussi pour conséquence une visibilité bien meilleure du signal He au-dessus de celui de la matrice, permettant la détection de concentrations plus faibles. Le faisceau monochromaté pourra d'ailleurs, ouvrir la possibilité de la détection d'hélium par une autre voie assez novatrice. La diffusion généralement considéré comme "élastique" par des noyaux légers tels que celui de l'hélium et l'hydrogène mènera en fait à une faible perte d'énergie (de l'ordre d'une centaine de meV) qui sera détectable, à condition de collecter dans le spectromètre les électrons diffusés à des angles non nuls. Les conditions exactes nécessaires pour ce type d'expérience restent à établir, mais nous pensons qu'il s'agit d'une piste prometteuse pour la détection des éléments les plus légers.

En résumé, nous avons étudié de façon approfondie les possibilités de détection et de quantification des bulles d'hélium dans les métaux en exploitant des instruments le plus modernes (et un instrument un peu moins moderne) et des techniques d'analyse poussées. Nous avons pu détecter des concentrations très faibles d'hélium dans des bulles très petites qui n'auraient pas été possible par les méthodes conventionnelles. Néanmoins il reste des chemins à explorer concernant les protocoles expérimentaux à appliquer et les interprétations des résultats.

Bibliographie

- [1] Y. Serruys et al, *JANNUS : A multi-irradiation platform for experimental validation at the scale of the atomistic modelling*, Comptes Rendus Physique 9 437-444 (2008).
- [2] Sheng-Yi Zhong, *Étude des évolutions microstructurales à haute température en fonction des teneurs initiales en Y, Ti et O et, de leur incidence sur les hétérogénéités de déformation dans les aciers ODS Fe-14Cr1W*, thèse de Doctorat, Université Paris Sud (2012).
- [3] Daniel Brimbal, *Evolution microstructurale du fer pur et d'un alliage Fe-Cr sous irradiation avec injection simultanée d'hélium : étude expérimentale et modélisation*, thèse de doctorat CEA (2011).
- [4] D. Brimbal et al, *Dual-beam irradiation of α -iron : Heterogeneous bubble formation on dislocation loops*, Journal of Nuclear Materials (2011).
- [5] Projet européen pour la fusion EFDA (European Fusion Development Agreement), <http://www.efda.org>
- [6] Lucille A. Giannuzzi, *Introduction to Focused Ion Beams : Instrumentation, Theory, Techniques and Practice*, Springer Science and Business Media (2006).
- [7] Qiangmin Wei et al, *The shape of bubbles in He-implanted Cu and Au*, scripta materilia (2010).
- [8] T. Jourdan , J.P. Crocombette, *A variable-gap model for calculating free energies of helium bubbles in metals* Journal of Nuclear Materials 418, 98-105 (2011).
- [9] Darion Taverna, *Excitations électroniques de nano-objets individuels, analysées par spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons à haute résolution spatiale*, thèse Université Paris Sud (2005).
- [10] R. Manzke, W. Jäger, H. Trinkaus, G. Crecelius, and J. Fink. *Growth of He bubbles in Al during annealing*, Radiat. Eff., 78 :327 (1982).
- [11] W. Jager, R. Manzke, H. Trinkaus, R. Zeller, J. Fink, and G. Crecelius, *The density and pressure of helium in bubbles in metal*, Radiation Effects, 78 :315-325 (1983).
- [12] A. J. Craven, M. MacKenzie, S. McFadzean, *Dual energy range EELS spectrum imaging using a fast beam switch*, EMC 2008 14th European Microscopy Congress 1-5 September 2008, Aachen, Germany, 363-364 (2008).

- [13] M.L. David, F. Pailloux, V. Mauchamp, and L. Pizzagalli, *In situ probing of helium desorption from individual nanobubbles under electron irradiation*, Appl. Phys. Lett., **98**,171903 (2011).
- [14] C.A. Walsh, J. Yuan, L.M. Brown, *A procedure for measuring the helium density and pressure in nanometer-sized bubbles in irradiated materials using energy electron loss spectroscopy*, Philos. Mag. A 80-1507 (2000).
- [15] P.R. Taylor, *On the relationship between rare gas density and spectral line shifts*, Chem Phys Lett, 121, 205-208 (1985).
- [16] Surko, Dick, Reif and Walker, *Spectroscopic study of liquid helium in the vacuum ultraviolet*, Phys Rev Lett, 23(15), 842-845 (1969).
- [17] A.J. McGibbon, *The application of PEELS on a STEM to the problem of inert gas bubbles in solids*, Inst Phys Cons Ser, 119, 109-112 (1991).
- [18] Schell, Simmons, Kaprolat, Schölke, and Burkel, *Electronic excitations in hcp ^4He at 61.5 MPa and 4.3 K Studied by inelastic X-Ray scattering spectroscopy*, Phys. Rev. Lett, 74, 2535, 2538 (1995).
- [19] Micheal R. Keenan, *Exploiting spatial-domain simplicity in spectral image analysis*, Surf. Interface Anal, 41, 79-87 (2009).
- [20] V.S.Smentkowski, S.G.Ostrowski and M.R.Keenan, *A comparison of multivariate statistical analysis protocols for ToF- SIMS pectralimages*, Surf.InterfaceAnal, 41, 88 – 96(2009).
- [21] Nicolas Dobigeon, Nathalie Brun, *Spectral mixture analysis of EELS spectrum-images*, Ultramicroscopy 120, 25–34 (2012).

Chapitre 5

Cartographie de modes plasmons de nanoparticules Or-Argent en structure coeur-coquille (Au@Ag)

5.1 Introduction

L'analyse par EELS réalisée en mode STEM est parmi les techniques les plus performantes pour l'étude des propriétés optiques de nanoparticules métalliques. En effet, il a été expérimentalement démontré par les travaux de Nelayah et al. [3], que les expériences STEM-EELS permettent d'associer l'imagerie HAADF de résolution nanométrique à une information spectroscopique très locale (accessible grâce au mode d'acquisition spectre-image) permettant de connaître l'énergie et l'amplitude d'un mode de résonance plasmon. Ceci permet de cartographier spatialement les modes plasmons de nanoparticules individuelles avec une résolution nanométrique en relation avec une information précise sur la morphologie mais aussi la structure et la composition de la nanoparticule. Un bon nombre d'études théoriques et expérimentales ont été entreprises pour permettre de comprendre et d'exploiter au mieux la spectroscopie EELS pour la caractérisation des modes plasmons [4–12]. En 2008, de Abajo et Kociak [11] ont montré qu'il existe un lien entre la grandeur mesurée dans une expérience EELS (la probabilité de pertes d'énergie électronique) et la densité locale d'états photoniques (EMLDOS) de la particule étudiée. Par analogie avec la densité locale d'états électroniques qui apparaît en physique des solides et en mécanique quantique, la densité locale d'états photoniques, compte le nombre total de modes propres photoniques accessibles à la particule à condition qu'ils soient bien définis.

Ce chapitre traite d'expériences STEM-EELS permettant d'obtenir des cartographies de modes plasmons de surface des nanoparticules d'or pur et mais aussi ceux de nanoparticules bimétalliques d'or-argent en structure coeur-coquille (nanoparticules d'or en forme de bâtonnets enrobées d'une couche d'argent, notées Au@Ag).

Ces nanoparticules ont été synthétisées chimiquement par l'équipe de "Chimie des Colloïdes" du Professeur Luis Liz-Marzan de l'Université de Vigo (Espagne) [1,2].

Nous commencerons par rappeler ce qu'est un plasmon de surface et par décrire brièvement l'état de l'art dans le domaine de la mesure et de la modélisation de la réponse optique des nano-objets. Nous présenterons ensuite les outils de simulation numérique de spectres EELS et de cartographie de modes plasmons notamment la méthode des éléments finis de frontière (Boundary Element Method, BEM) [4–8]. En effet, nous présentons une étude où nous avons pu confronter nos principaux résultats expérimentaux aux résultats des simulations numériques réalisées par BEM.

5.1.1 Plasmons de surface

Dans la description par le modèle d'électrons libres, les électrons de valence d'un métal sont considérés comme un gaz dense (plasma). Ce plasma peut subir des oscillations suite à des excitations par un champ extérieur. Ces oscillations présentent des modes de résonance quantifiés qu'on appelle modes plasmon. On en distingue deux sortes : les plasmons de volume et les plasmons de surface. Les plasmons de surface ont été découverts théoriquement par Ritchie en 1957 par l'étude de l'absorption d'électrons rapides traversant des films minces métalliques [13,14]. Il s'agit de modes propres associés à la fois à une excitation collective des électrons et à une onde électromagnétique existant à la surface du métal. Ces modes sont donc des solutions d'un système couplé entre photons et oscillations collectives des électrons libres de la surface du métal. On parle parfois de plasmon-polariton de surface (SPP)¹ pour faire référence à cette coexistence des deux phénomènes. Les modes plasmons sont donc des modes hybrides fortement confinés qui se propagent à la surface du métal en s'atténuant. Le champ électromagnétique associé est maximal à l'interface métal-diélectrique et décroît exponentiellement dans les deux milieux suivant les directions perpendiculaires à l'interface, ce qui confère un caractère d'onde évanescente aux plasmons dans la direction transverse à la direction de propagation. Le cas le plus simple à modéliser est celui d'une interface plane (xOy séparant deux milieux semi-infinis (généralement un métal et un diélectrique)). On considère dans ce cas que les milieux sont décrits par une permittivité diélectrique de Drude locale, sans dissipation [15,16]. Pour cette géométrie, les solutions des équations de Maxwell peuvent être classées en ondes polarisées s pour lesquelles le champ électrique est parallèle à l'interface et en ondes polarisées p pour lesquelles c'est le champ magnétique qui est parallèle à l'interface [15,16]. Comme nous l'avons dit, l'excitation d'un plasmon-polariton de surface est assimilée à une onde qui se propage à l'interface entre ces deux milieux et qui est évanescente de part et d'autre de cette interface, c'est-à-dire selon z . Puisque l'on impose à l'onde de se propager dans le plan xOy alors son champ électrique doit être perpendiculaire à cette interface et son champ magnétique doit être contenu dans le plan de l'interface. Cela implique que cette onde de surface ne puisse exister qu'en polarisation p . On définit le vecteur

1. Nous reviendrons plus en détails sur cette notion de plasmon polariton de surface.

d'onde \vec{k}_x correspondant à cette onde qui se propage dans la direction x et qui est évanescence dans la direction z . Le comportement du plasmon de surface peut être caractérisé par une relation reliant le vecteur \vec{k}_x à la fréquence (ou pulsation) ω de l'onde incidente. C'est la relation de dispersion qui peut alors s'écrire :

$$k_x(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1}{\varepsilon_0 + \varepsilon_1}} \quad (5.1)$$

avec c la vitesse de la lumière et ε_0 et ε_1 fonctions diélectriques du métal et du diélectrique tel que :

$$\varepsilon_0 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (5.2)$$

où ω_p la fréquence de résonance plasmon (l'équation (5.2) n'est valable que dans le cadre du modèle de Drude sans dissipations, nous reviendrons sur ce modèle et d'autres dans la suite de ce chapitre).

On obtient donc au final la relation de dispersion suivante :

$$k_x(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1(\omega^2 - \omega_p^2)}{\omega^2(1 + \varepsilon_1) - \omega_p^2}}. \quad (5.3)$$

L'équation 5.3 permet donc de décrire le comportement du plasmon de surface dans le cas idéal d'une interface plane séparant deux milieux semi infinis.

5.1.2 Plasmons de surface localisés (localised surface plasmon resonance, LSPR)(cas des nanoparticules métalliques)

Contrairement au plan infini, les nanoparticules métalliques, du fait des conditions aux limites imposées par leur taille finie, présentent des plasmons de surface dits localisés. En effet, les maxima du champ électromagnétique associé aux oscillations du plasma d'électrons se retrouvent localisés à des positions bien déterminées sur la nanoparticule. Ces modes de résonance localisés, notés LSPR (localised surface plasmon resonance), diffèrent considérablement des plasmons d'une surface continue. Les premiers agissent comme des oscillateurs alors que les seconds adoptent plutôt le comportement d'un relaxateur [17]. Les LSPR présentent des caractéristiques particulièrement intéressantes. D'abord par le fait qu'une fois excités, ils peuvent ré-émettre dans le champ proche (tant que la symétrie du nuage électronique oscillant est majoritairement dipolaire). Puis parmi les autres aspects avantageux de ces LSPR observés sur les nano-structures, en particulier, les nanoparticules métalliques, on peut citer le fait que leurs énergies et temps de vie dépendent d'un bon nombre de facteurs comme la morphologie, la composition et la nature chimique (alliages ou structures "coeur-coquille") du nano-objet considéré mais aussi de son environnement. De plus, pour les métaux nobles, les modes apparaissent dès l'infrarouge thermique, s'étendent sur environ dix longueurs d'ondes dans le diélectrique et revêtent un caractère presque purement photonique [16]. Toutes ces caractéristiques des modes LSPR font des nanoparticules de potentiels dispositifs de confinement et

de localisation contrôlée du rayonnement électromagnétique, permettant sa manipulation à des échelles petites devant sa longueur d'onde, avec des applications allant de la spectroscopie Raman exaltée en surface (SERS) à la détection de molécules uniques [18–21] en passant par des dispositifs plasmoniques variés.

La caractérisation des modes plasmons de surface générés sur des nanoparticules métalliques est donc une étape cruciale vers le développement de ce domaine émergent qu'est la plasmonique [20, 21].

5.2 État de l'art dans le domaine de la mesure de la réponse optique et diélectrique des nano-objets : sondage des modes plasmons

Les modes plasmons correspondant au domaine du visible et de l'ultra violet peuvent être étudiés par spectroscopie d'absorption UV-Vis [23–27]. Dans ce cas, on sonde des ensembles de nano-objets avec une résolution spatiale limitée par la diffraction à environ quelques centaines de nanomètres. La microscopie à balayage en champ proche optique SNOM (Scanning Near-field Optical Microscopy en anglais) [28, 31] a permis de s'affranchir des effets de diffraction et ainsi de sonder la réponse optique d'une nanoparticule isolée. Toutefois, les analyses en SNOM restent complexes et la résolution est limitée à environ une cinquantaine de nanomètres. Alternativement, les modes plasmons peuvent être excités par des électrons rapides et sont donc caractérisables dans des expériences EELS dans le domaine des pertes proches.

Dans la communauté EELS, le concept de plasmons de surface fut introduit par Ritchie en 1957 [13, 14]. L'étude des résonances plasmon par EELS a débuté au début des années 60 avec les travaux pionniers de Powell et Swan sur des films d'aluminium et de magnésium [32] et s'est développée durant les années 80 avec les expériences résolues spatialement dans différentes géométries (sphères, interfaces, cylindres) [33–35]. Ces expériences ont permis la détection des différents modes multipolaires associés aux différentes géométries et de modes symétriques et antisymétriques résultant du couplage entre plasmons de surface [35]. Par ailleurs, la possibilité de réaliser des expériences EELS résolues spatialement (possible en mode STEM) a permis :

- d'une part, de réaliser des mesures localisées au niveau de la particule unique (comparée à la spectroscopie optique conventionnelle, cette approche présente l'avantage de permettre de sélectionner des nanoparticules isolées ou couplées et de pouvoir étudier les effets de taille et de forme sur la localisation et les énergies de plasmons). On accède ainsi à une caractérisation à l'échelle de la nanoparticule unique et non à des résultats moyennés sur des ensembles de particules [15].
- D'autre part de mettre en évidence la décroissance exponentielle des champs électromagnétiques associés aux plasmons de surface.

Différents formalismes ont été développés pour prédire qualitativement ou quanti-

tativement la réponse diélectrique d'une nanoparticule. Jusqu'à présent, le modèle classique du continuum diélectrique, que nous décrirons dans la suite, s'est imposé comme le plus souple et le plus couramment utilisé dans le cas de nano-objets de haute symétrie.

Le groupe STEM du LPS dispose d'un savoir faire particulièrement développé dans le domaine de l'étude de la réponse optique de nano-objets [3, 15]. En particulier, l'étude EELS pionnière faite sur des nano-prismes triangulaires d'argent a permis de mettre en évidence l'existence de différents modes propres selon la zone sondée de la particule (sommet, centre, côtés) [3]. D'autres études ont suivi sur des nanoparticules d'or et d'argent de formes variées et sur des nanoparticules couplées. Dans notre cas, nous nous sommes intéressés à des particules bimétalliques, notamment celles de structure coeur-coquille. Pour rappel, nous avons déjà décrit, dans le chapitre 2, le principe d'une expérience EELS standard. Dans le domaine des pertes proches (< 50 eV), les résonances de la fonction perte d'énergie ont été interprétées phénoménologiquement en termes d'excitations collectives (plasmons) ou individuelles (transitions interbandes) des électrons de valence dans le volume. Dans ce chapitre, en nous basant sur une description phénoménologique de l'interaction entre les électrons excitateurs et les charges du milieu étendu, nous partirons de la relation directe entre la probabilité de perte d'énergie des électrons et la constante diélectrique du matériau constituant (à travers la fonction de perte d'énergie).

5.3 Rappels théoriques sur la réponse diélectrique en champ proche induite par un faisceau d'électrons

5.3.1 La polarisation électronique d'un milieu matériel, les équations de Maxwell et les équations de constitution

Considérons un nano-objet dont on veut sonder la réponse diélectrique par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons réalisée en mode STEM. L'interaction des électrons avec la particule étudiée peut être décrite classiquement par les équations de Maxwell. Dans le cas de modélisation d'une expérience EELS décrivant les champs moyennés, ce seront les équations de Maxwell habituelles, à condition d'y faire intervenir des densités de charges et de courants macroscopiques calculés à partir des densités de polarisation. Il s'agit de calculer les champs à l'échelle macroscopique à partir des champs ayant une échelle de variation microscopique. De plus, nous supposons que le champ appliqué est assez faible pour que la réponse du milieu soit linéaire. Pour une présentation plus approfondie du sujet, le lecteur pourra se référer à la thèse de Boudarham [15]. Nous exposons un bref rappel des éléments essentiels.

Plongé dans un champ électrique $\vec{E}(\vec{r}, t)$, un milieu matériel se polarise : chaque

volume mésoscopique dV de ce milieu acquiert un moment dipolaire électrique :

$$d\vec{p}(\vec{r}, t) = \vec{P}(\vec{r}, t) dV \quad (5.4)$$

où $\vec{P}(\vec{r}, t)$ représente la polarisation du milieu.

On définit aussi :

– une densité volumique de charges de polarisation :

$$\vec{p}_{pol}(\vec{r}, t) = -\nabla \vec{P}(\vec{r}, t), \quad (5.5)$$

– une densité surfacique de charges de polarisation :

$$\sigma_{pol}(s, t) = \vec{n} \cdot \vec{P} \quad (5.6)$$

où \vec{n} est le vecteur normal orienté vers l'extérieur du milieu considéré,

– une densité volumique de courants de polarisation :

$$\vec{J}_{pol}(\vec{r}, t) = \frac{\partial \vec{P}(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (5.7)$$

– le vecteur de déplacement électrique

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}, t) + 4\pi \vec{P}(\vec{r}, t). \quad (5.8)$$

En combinant les équations de Maxwell, on obtient l'équation de continuité qui traduit la conservation de la charge électrique telle que :

$$\frac{\partial \rho^{ext}(r, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}^{ext}(r, t) = 0. \quad (5.9)$$

Les équations de Maxwell ne permettent pas à elles seules de déterminer les différents champs existants dans le milieu. Pour résoudre ces équations, il faut leur adjoindre les relations de constitution qui relient les champs $\vec{E}(\vec{r}, t)$ et $\vec{D}(\vec{r}, t)$ entre eux (précisons que nos expériences EELS, sur les nanoparticules Au@Ag, ne sont sensibles qu'au champ électrique exciteur, nous ne parlerons donc pas de la relation de constitution qui fait intervenir l'induction et le champ magnétique).

Par ailleurs, dans un milieu matériel quelconque, il existe trois types de polarisation : la polarisation électronique, la polarisation ionique et la polarisation d'orientation. Dans les matériaux que nous avons étudiés par EELS dans le domaine énergétique de l'électron-volt, le mécanisme de polarisation électronique est le plus important. C'est ce mécanisme qui est responsable de la perte d'énergie des électrons incidents lors d'une expérience EELS. Le champ électrique des électrons incidents va en effet polariser en surface et en volume la particule étudiée, créant ainsi une densité

surfacique de charges σ_{pol} à sa surface et une densité volumique de charges ρ_{pol} à l'intérieur. Le champ électrique créé à la fois par σ_{pol} et ρ_{pol} qui s'exercera sur les électrons incidents sera responsable de leur perte d'énergie. Le champ électrique total est alors la superposition du champ électrique initial et du champ électrique induit, c'est-à-dire celui créé par σ_{pol} et ρ_{pol} . En séparant les contributions de la surface de celle du volume, la configuration de champ proche est celle qui décrit le mieux la réponse diélectrique de surface d'une nanoparticule. Nous allons donc nous intéresser davantage à la description et à la modélisation de cette configuration.

5.3.2 Fonction diélectrique

En électrodynamique, la fonction diélectrique, décrit entièrement les propriétés diélectriques du milieu et sa réponse linéaire à une excitation externe telle qu'une onde électromagnétique ou un électron incident. Cette quantité complexe s'écrit comme la somme de deux termes provenant de la contribution des électrons libres et de celle des électrons liés des couches atomiques peu profondes impliquées dans les transitions interbandes.

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire la fonction diélectrique. Le modèle de Drude-Sommerfeld décrit classiquement et simplement la réponse optique des électrons contenus à l'intérieur d'un solide. Il s'agit d'un modèle simple et particulièrement bien adapté pour décrire la réponse optique d'un métal dans le domaine infra-rouge. Il permet d'obtenir l'expression de la permittivité diélectrique du gaz d'électrons en fonction de la fréquence angulaire du champ électrique exciteur. Ce modèle est efficace pour traiter le cas des métaux alcalins pour lesquels les propriétés optiques et électroniques sont dues principalement aux électrons de conduction. En revanche, pour les métaux nobles comme l'argent et l'or, la présence de transitions interbandes rend incomplète une telle approche simpliste. Nous commencerons par présenter le modèle de Drude puis nous verrons dans la suite qu'il existe une extension à ce modèle, permettant d'incorporer les transitions interbandes, le modèle de Lorentz. D'autre part, comme c'est le cas dans ce travail, il est commun d'utiliser des fonctions diélectriques expérimentales issues de mesures optiques, en particulier lorsqu'il s'agit de fixer des paramètres d'entrée de simulations de fonctions de réponses mesurées en EELS [40].

Avant de décrire plus en détails les fonctions diélectriques standards, nous allons brièvement présenter une autre approximation très utile dans la description de la fonction diélectrique des métaux, l'approximation locale.

5.3.3 Approximation locale

Lorsque la variation spatiale des champs est petite comparée au libre parcours moyen des électrons dans le milieu (ce qui sera toujours le cas pour un métal ($l \approx 10 \text{ nm}$))

dans le domaine du visible ($\lambda \approx 10^2 - 10^3 \text{ nm}$), on peut étudier le système dans le cadre de l'approximation locale. Dans ce cas, les relations de constitution permettent de montrer que la permittivité diélectrique va dépendre à la fois du vecteur d'onde \vec{k} et de la fréquence angulaire ω . En effet, le déplacement électrique en un point \vec{r} va dépendre du champ électrique tout autour de \vec{r} mais on peut considérer une réponse spatialement locale qui s'écrit dans l'espace réel :

$$\varepsilon(\vec{r} - \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}')\varepsilon(t - t'). \quad (5.10)$$

Cette réponse se traduit dans l'espace de Fourier par :

$$\vec{D}(\vec{k}, t) = \varepsilon(\omega) \vec{E}(\vec{k}, t) \quad (5.11)$$

avec $\varepsilon(\omega) = \lim_{\vec{k} \rightarrow 0} \varepsilon(\vec{k}, \omega)$.

5.3.4 Modèle de Drude et modèle de Lorentz

Dans le cadre du modèle de Drude, on doit résoudre l'équation classique du mouvement amorti des électrons dans un matériau sous l'influence d'un champ électrique dépendant du temps. On considère donc l'équation exprimant la position \vec{r}_e de l'électron (dans le matériau) autour de sa position d'équilibre :

$$m_e \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} = e \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (5.12)$$

où $\vec{E} = e^{-i\omega t} \vec{E}_0$ est le champ électrique appliqué, m_e est la masse de l'électron, e la charge élémentaire et Γ la constante de relaxation ($\Gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t}$ rend compte des différents processus de diffusion des électrons dans le solide).

La résolution de l'équation (5.9) permet d'obtenir l'équation du déplacement en fonction du temps, puis d'en déduire la polarisation électronique \vec{P} , définie comme étant la densité de moments dipolaires par unité de volume : $\vec{P} = n_e \vec{p}$ (où $\vec{p} = -e \vec{r}$ est le moment dipolaire électrique et n_e la densité électronique du solide). Si on pose $\vec{r}(t) = \vec{r}_0 e^{-i\omega t}$, en partant de l'équation (5.9), on trouve :

$$\vec{r}_0 = \frac{-e}{m_e \omega^2 + i\omega m_e \Gamma} \vec{E}_0, \quad (5.13)$$

donc

$$\vec{P}_0 e^{-i\omega t} = \frac{-n_e e^2}{m_e \omega^2 + i\omega m_e \Gamma} \vec{E}_0 e^{-i\omega t}. \quad (5.14)$$

Or la permittivité du solide est définie par :

$$P_0 = \frac{1}{4\pi} [\varepsilon(\omega) - 1] \vec{E}_0, \quad (5.15)$$

d'où

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)}. \quad (5.16)$$

avec $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n_e e^2}{m_e}}$ la pulsation plasma.

Afin de prendre en compte la présence de transitions interbandes, le modèle de Lorentz propose une solution simple qui consiste à reprendre ce modèle mais en considérant un terme supplémentaire dans l'équation du mouvement des électrons, un terme rendant compte d'une "force de rappel" des électrons de coeur donné par $\vec{f} = -\alpha \vec{r}$ ($\alpha > 0$).

$$\tilde{m}_e \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + \tilde{m}_e \gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} + \alpha \vec{r} = e \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (5.17)$$

avec \tilde{m}_e la masse effective des électrons de coeur et γ un terme décrivant l'amortissement radiatif de ces électrons.

On obtient ainsi l'expression de la permittivité diélectrique locale associée aux électrons de coeur

$$\varepsilon_{interbande}(\omega) = 1 + \frac{\tilde{\omega}_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} = 1 + \frac{\tilde{\omega}_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} + \frac{i\gamma\tilde{\omega}_p^2\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (5.18)$$

avec $\tilde{\omega}_p = \sqrt{\frac{4\pi\tilde{n}_e e^2}{\tilde{m}_e}}$ (\tilde{n}_e est la densité électronique des électrons de coeur).

5.3.5 Plasmon-Polariton de surface (SPP)

Le terme "polariton" insiste sur le fait que suite à une excitation par un champ électromagnétique, on observe un effet de couplage, entre les oscillations du plasma d'électrons à la surface des particules et une onde électromagnétique. A signaler que ce couplage tend vers 0 dans l'approximation non retardée (en négligeant les effets de retard de l'interaction coulombienne). Dans cette limite, on peut se contenter de parler de "plasmon" de surface à la place de "plasmon-polariton". Nous allons repartir des relations de dispersion associée aux plasmons-polariton de surface, obtenues dans l'approximation soit retardée et non retardée [15]. On considère un milieu non magnétique décrit par une permittivité diélectrique de Drude locale sans dissipation.

$$\omega_{\pm}(q) = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{2} + q^2 c^2 \pm \sqrt{\frac{\omega_p^4}{4} + q^4 c^4}} \quad (5.19)$$

Cette relation de dispersion est représentée sur la figure 5.1. On distingue deux branches :

– la branche haute énergie ($\omega \geq \omega_p$), appelée mode de Brewster,

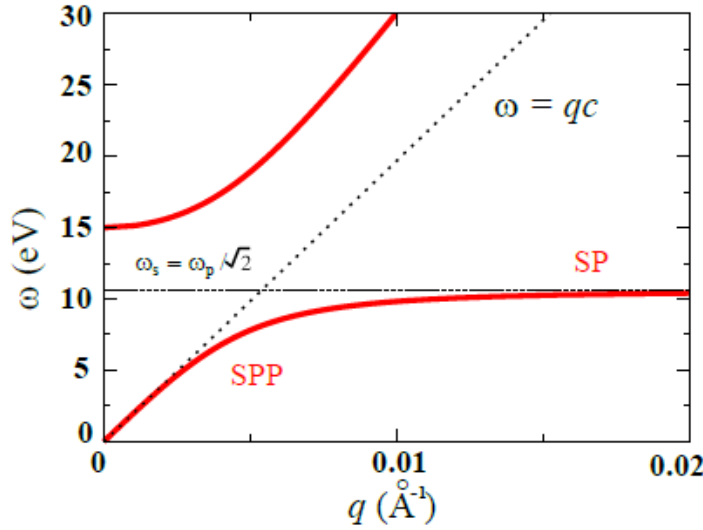


FIGURE 5.1 – Courbes de dispersion obtenues à partir de l'expression (5.3.16) pour une interface or/air. Le modèle de Drude non dissipatif a été utilisé pour modéliser la permittivité diélectrique de l'or avec $\omega_p = 15$ eV. Dans la région retardée ($q < \omega_s/c$), le SPP approche la ligne de lumière $\omega = qc$. A courtes longueurs d'onde ($q \geq \omega_s/c$), le SPP approche asymptotiquement le plasmon de surface (SP) non retardée pour lequel $\omega = \omega_s = \omega_p/\sqrt{2}$.

– la branche de basse énergie, qui correspond à un plasmon-polariton de surface.

Dans la région correspondant au régime retardé ($q < \omega_s/c$ avec $\omega_s = \omega_p/\sqrt{2}$), le plasmon se couple fortement avec le champ électromagnétique et la courbe de dispersion de l'onde approche la ligne dite de lumière pour laquelle $\omega = qc$ (dessinée en pointillé sur la figure 5.1). Alors que pour le régime non retardé, la courbe de dispersion approche la valeur asymptotique et la vitesse de groupe de l'onde de surface $v_g = \frac{d\omega}{dq}$ s'annule. On parle alors de "limite quasi-statique" [15].

5.3.6 Etudes par EELS des modes plasmons des nanoparticules

Comme nous l'avons déjà signalé au chapitre 2, une expérience EELS permet en principe de sonder la dépendance en \vec{q} et en \vec{E} de la constante diélectrique. Mais pour un microscope standard, l'angle d'acceptance est compris typiquement entre 0.5 et 30 mrad. Pour des pertes d'énergie comprises en 10 et 20 eV, le moment échangé est, en conséquence, compris entre 0.01 et 2 mrd⁻¹ et est perpendiculaire à la direction d'incidence. Pour ces valeurs du moment transféré, $\varepsilon(\vec{q}, \vec{E})$ varie peu avec \vec{q} et peut ainsi souvent être remplacée par son expression optique $\varepsilon(0, \vec{E})$.

Soit un électron de charge e , qui va interagir avec une nanoparticule avec un para-

mètre d'impact b . Le processus d'interaction de l'électron avec la nanoparticule peut être schématisé selon deux étapes :

- 1 D'abord, le champ coulombien associé à l'électron incident (E_{exc}) polarise la particule.
- 2 Puis l'électron se meut dans le champ induit par la polarisation de la nanoparticule (E_{ind}) (suivant une trajectoire approximée comme rectiligne) et se retrouve freinée.

D'autre part, afin de modéliser l'interaction électron-nanoparticule lors d'une expérience STEM-EELS en géométrie de champ proche, on adopte une approche simple qui se base sur des hypothèses simplificatrices où l'on considère :

- le faisceau incident comme une suite incohérente d'électrons,
- à chaque instant, le milieu diélectrique est en interaction avec un seul électron incident,
- chaque électron incident, comme une particule classique ayant une trajectoire prédéfinie, qu'on notera $\vec{r}_e(t)$, linéaire et inchangée pendant l'interaction.

Selon le positionnement de la sonde électronique de taille nanométrique, nous distinguons deux géométries d'interaction :

- Dans la première, dite non pénétrante (ou de champ proche, par analogie à la spectroscopie optique de champ proche), le faisceau d'électrons est focalisé à côté de la particule. Dans ce cas, seules les excitations de surfaces sont susceptibles d'être détectées.
- Dans l'autre, dite pénétrante, le faisceau d'électrons est focalisé directement sur la particule et les plasmons de volume se superposent aux résonances de surface. On aura d'une part un effet de la surface double et une diminution de l'intensité du mode de volume (effet Begrenzung). L'énergie du mode de volume dépend uniquement du matériau constituant la particule alors que les modes de surface dépendent, entre autres, de la morphologie et de la taille du nano-objet. Nous pouvons citer l'exemple des nanoparticules d'argent dont le mode de volume est fixe à environ 3,8 eV indépendamment de la géométrie.

5.4 Simulations des spectres et cartes d'amplitudes EELS

Afin de pouvoir mieux comprendre les résultats expérimentaux obtenus en spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS), nous les comparons aux résultats des

simulations numériques permettant de reproduire les propriétés optiques de tels systèmes. Les premières simulations numériques des excitations créées par le passage d'un électron rapide à proximité d'une particule ont été faites en 1975 par Fuchs [36]. Pour ces simulations, la réponse des particules est exprimée sous la forme d'une équation intégrale portant sur la polarisation de surface. En 1989, une approche équivalente, utilisant une équation intégrale portant non plus sur la polarisation mais sur la densité de charges induite à la surface de la particule étudiée, a permis de calculer les énergies d'excitation des plasmons de surface ainsi que les propriétés de ces excitations. Cette approche a été appliquée dans l'approximation non retardée et a permis d'obtenir une première expression de la probabilité de perte d'énergie d'un électron voyageant à proximité d'une particule de forme quelconque. Ces travaux ont ensuite été repris par différentes équipes, notamment par Ouyang (cas de particules sphériques déposées sur une surface plane), Aizpurua (cas d'un film mince tronqué et cas d'une jonction T où trois milieux différents étaient considérés) [37–39]. De Abajo et al. ont fait d'autres simulations en tenant compte cette fois des effets de retard des signaux électromagnétiques dus à la vitesse finie de la lumière (prise en compte du régime retardé) [5] et en généralisant à un nombre arbitraire de milieux. Les trois méthodes de simulations les plus utilisées sont :

- La méthode des éléments finis (Boundary Element Method : **BEM**). Les simulations BEM sont basées sur la résolution rigoureuse des équations de Maxwell pour des milieux matériels. Ainsi on décrit les mécanismes d'interaction d'un électron avec une particule, notamment la polarisation électronique qui apparaît dans une expérience EELS. Les équations de Maxwell et les relations de constitution sont en général formulées dans l'espace de Fourier dans le cadre de l'approximation locale. Pour simplifier, on peut dire que les simulations BEM se basent sur le fait qu'on puisse décrire classiquement l'interaction entre les électrons incidents et la nanoparticule étudiée en utilisant l'équation de Poisson portant sur le potentiel électrostatique. Les simulations par BEM permettent de résoudre le problème de Poisson sans qu'on ait à préciser les conditions aux limites sur le potentiel. En BEM, on commence par calculer la densité de charges induite à la surface de la particule puis les grandeurs électromagnétiques dérivées (potentiel, champ électrique, EELS...) pour chacune des excitations de surface considérée.
- L'approximation des dipôles discrets (Discrete Dipole Approximation : **DDA**) aussi appelée méthode des dipôles couplés (CDM). Elle consiste à modéliser la particule étudiée comme un réseau d'éléments dipolaires polarisables distribués en volume et en surface de la particule. On calcule ensuite dans le domaine fréquentiel le champ électromagnétique créé par la particule en réponse à un champ électrique incident. Avec cette méthode, on considère que la polarisation de chaque élément résulte de la superposition du champ externe et du champ électromagnétique local créé par tous les autres éléments du réseau.
- La méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD). Cette méthode est avantageuse pour l'étude des cas où la dépendance temporelle du champ électromagnétique, diffusé par la particule, doit être prise en compte. Il s'agit de

résoudre, directement dans l'espace temporel, un système de relations liant les valeurs du champ à différents pas de temps suffisamment proches les uns des autres. La résolution numérique du problème se trouve simplifiée pour des symétries simples (des sphères multi-couches, des cylindres, une sphère déposée sur un substrat planaire, un réseau de sphères). Dans ce cas, le champ peut alors être développé dans une base de fonctions adaptées à ces symétries (harmoniques sphériques, fonctions de Bessel, ondes planes...) et les coefficients de ce développement sont déterminés en imposant les conditions de continuité du champ.

Une comparaison entre BEM, DDA et FDTD a été rapportée dans [15]. En BEM et en DDA, les équations de Maxwell à résoudre sont écrites sous la forme d'un système d'équations algébriques dans le domaine fréquentiel. Le BEM a l'avantage qu'il ne requiert qu'une paramétrisation à la surface de la particule alors que le DDA demande une paramétrisation en volume. Par ailleurs, la FDTD demande une plus grande paramétrisation en volume, puisqu'elle doit inclure la région à l'extérieur de la particule où à la fois le champ incident et le champ diffusé peuvent se propager. Le choix s'est alors porté sur des simulations en BEM réalisées dans le cadre d'une collaboration avec un groupe de théoriciens (CSIC, Madrid).

Comme nous l'avons déjà dit, les simulations en BEM consistent à partir d'un problème décrit par une équation aux dérivées partielles, EDP, (complétée ou pas par des conditions aux limites), puis à chercher numériquement d'abord les solutions à la frontière du domaine d'intérêt et d'en déduire ensuite la solution de l'EDP partout (à l'intérieur et à l'extérieur de ce domaine). On distingue deux types de BEM :

- Soit on considère une grandeur d'intérêt qui sera directement déterminée sur la frontière du domaine puis déduite partout à l'intérieur et à l'extérieur de ce domaine à partir de sa valeur sur la frontière. On parle alors de méthodes directes. Par exemple le potentiel électrostatique créé par une densité volumique de charges en présence d'une particule qu'on détermine d'abord aux bords de la particule et ensuite à l'intérieur.
- Soit une grandeur intermédiaire est introduite (par exemple la densité de charges induite à la surface de la particule) et déterminée sur la frontière du domaine. Cette grandeur d'intérêt est alors déduite partout à l'extérieur et à l'intérieur du domaine à partir des valeurs de la grandeur intermédiaire.

Les méthodes indirectes se distinguent des méthodes directes dans le sens où il est nécessaire d'introduire une grandeur intermédiaire à la surface du domaine à partir de laquelle la grandeur d'intérêt est déterminée partout dans l'espace. Pour plus de détails sur ces méthodes BEM, le lecteur pourra se référer au travail de thèse de Boudarham [15], où sont présentées de manière assez détaillée des illustrations de la méthode BEM directe et indirecte appliquée à des exemples en 1D, 2D et 3D. Les simulations présentées ici ont été réalisées par Myroshnychenko et de Abajo (CSIC, Madrid). Ces simulations utilisent la formulation indirecte du BEM dans le régime retardé [15] où les effets de retard des signaux électromagnétiques dus à la

vitesse finie de la lumière sont pris en compte. Ce type de simulations permet de rendre compte des effets de taille et de forme des nanostructures. Les nanoparticules étudiées dans ce travail présentant une sorte de symétrie axiale, l'utilisation d'une hypothèse simplificatrice de symétrie axiale dans la mise en oeuvre des simulations se trouve justifiée. La paramétrisation des simulations qui permet de prendre en compte la géométrie et les dimensions des particules simulées est faite à partir des observations et mesures expérimentales sur des images HAADF-STEM. L'expression de la probabilité de pertes d'énergie (utilisée en simulations BEM) en fonction de la fréquence plasmon, de la position $r_e(t)$ de l'électron, de sa vitesse v et E^{ind} l'intensité du champ induit [2, 7] était la suivante :

$$\Gamma^{loss}(\omega) = \frac{1}{\pi\omega} \int Re \{ e^{-i\omega t} v \cdot E^{ind}[r_e(t), \omega] \} dt \quad (5.20)$$

Dans ce travail, les fonctions diélectriques utilisées pour le calcul du champ induit sont des fonctions tirées de [40].

5.5 Partie expérimentale

5.5.1 Présentation des échantillons étudiés et de la procédure expérimentale

Les nanoparticules bimétalliques, étudiées au cours de ce travail, ont été synthétisées par le groupe "Nanoparticules et Nanostructures" de l'université de Vigo en Espagne. Il s'agit de nano-bâtonnets d'or qu'on notera AuDb (Db pour dumbbell) et de nanoparticules en structure coeur-coquille de ces mêmes nano-bâtonnets d'or enrobés par une couche en argent. Leur synthèse a été faite par la méthode d'agrégation. Cette méthode appelée en anglais "seed growth method" a été décrite dans de nombreux travaux. Pour plus de détails sur ces synthèses, le lecteur pourra se reporter à la section expérimentale de l'article résumant nos travaux [2] disponible en annexes de ce manuscrit.

Nous allons nous focaliser davantage sur la partie concernant les expériences STEM-EELS.

5.5.2 Expériences EELS en STEM, définition des paramètres structuraux des nanoparticules, conditions d'acquisition et protocole de traitement des données

On peut voir, sur la figure 5.2, des images en champ clair et en fond noir montrant quelques nanoparticules. Certaines particules se retrouvent en bord de la membrane de carbone alors que d'autres sont complètement soutenues par cette dernière (Nous verrons dans la suite les effets de la présence de cette membrane de carbone dans la mesure des modes plasmons). Nos études consistaient à caractériser ces nanoparticules individuellement en terme de dimensions et de modes plasmons détectés en EELS. Nous allons donc commencer par définir les deux dimensions caractéristiques des particules (voir le schéma de la figure 5.2.b). On admet que les particules présentent une certaine symétrie axiale. On notera A la longueur du bâtonnet et B sa largeur au centre. Les paramètres a et b permettent de définir les caractéristiques du coeur de la particule. Les mesures de ces longueurs caractéristiques servent à paramétrer les simulations des modes plasmons, puisque le mode plasmon des particules va fortement dépendre du rapport d'aspect de ces dernières. Les mesures des longueurs sont faites essentiellement sur les images HAADF (les images BF permettent en général de mieux voir la localisation de la membrane en carbone). En ce qui concerne les nanoparticules enrobées, on suppose que l'épaisseur de la couche enrobant peut être évaluée en se basant sur le contraste en image HAADF entre l'or et l'argent. Nous avons résumé dans un tableau les caractéristiques d'une vingtaine de particules.

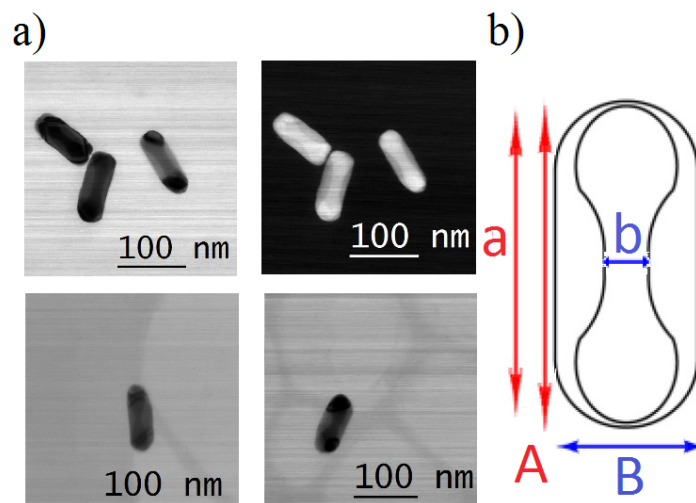


FIGURE 5.2 – (a) Images HAADF et BF de nanoparticules en structure coeur-coquille. (b) Schéma définissant les dimensions caractéristiques des particules coeur-coquille.

5.5.3 Conditions expérimentales STEM-EELS

Les spectres images ont été enregistrés sur le STEM VG H501 (décrit dans le chapitre 2). Nous avons travaillé à une tension d'accélération des électrons de 100 kV. Le porte-objet utilisé est refroidi à l'azote, ce qui permet de diminuer considérablement les effets de contamination sous le faisceau électronique. Nous avons travaillé avec un diaphragme objectif de $50 \mu\text{m}$ avec un demi-angle de convergence fixé à environ 7 mrad et une taille de sonde de 1 nm. Afin de pouvoir exploiter au mieux les données EELS acquises aux très basses énergies ($< 3 \text{ eV}$) notamment celles correspondant aux plasmons de surface, nous avons utilisé une dispersion en énergie de 0,05 eV par canal. La résolution spectrale obtenue dans la gamme de pertes proches varie, suivant les conditions de fonctionnement et le temps d'acquisition, entre 0,35 et 0,5 eV. Il est possible de l'optimiser en jouant sur les réglages du spectromètre et en utilisant un diaphragme collecteur qui permet de réduire les effets d'aberration du spectromètre. L'élargissement du ZLP masque parfois toute excitation présente aux très basses pertes d'énergie. Nous verrons aussi dans la suite que des traitements numériques *a posteriori* des spectres permettront d'apporter d'autres améliorations pour la détection et la quantification d'excitations électroniques à des énergies de l'ordre d'un eV. La phase d'optimisation a été décrite brièvement au chapitre 2 traitant des techniques expérimentales. Nous avons procédé ensuite à l'acquisition des données en mode chrono spectre-image ou "chronoSPIM". Ce mode permet l'acquisition de plusieurs spectres par pixel. Une image HAADF est acquise simultanément au "chronoSPIM". Typiquement, 20 spectres par pixel sont acquis à chaque pas du balayage de la sonde. Les spectres sont ensuite réalignés et sommés pour chaque pixel. Le choix du temps d'acquisition tient compte de la présence du signal de pertes nulles qui peut saturer rapidement la CCD. Il faut donc fixer un temps d'acquisition court et optimisé pour avoir le meilleur rapport signal sur bruit sans saturer la CCD. Le temps d'acquisition des données varie pour nos expériences de 0.2 ms à 0.9 ms par spectre. La présence d'un large pied du ZLP rend difficile la détection d'autres pics proches en énergie. Pour remédier à ce problème, les spectres sont déconvolués en utilisant un algorithme de Richardson-Lucy (un ZLP dans le vide dont la forme des pieds contient la réponse du détecteur et les aberrations du spectromètre, est utilisé comme noyau pour la déconvolution). En effet, cette déconvolution permet à la fois d'améliorer la résolution en énergie à environ 0.2 eV (définie par la largeur à mi-hauteur du pic de perte nulles) mais surtout de supprimer une partie du fond lié au ZLP.

5.5.4 Traitement post-acquisition des données

Comme nous l'avons déjà évoqué au chapitre 2, Les spectres sont d'abord alignés en énergie, sommés puis déconvolués en utilisant un algorithme de Richardson-Lucy (RL) afin d'augmenter la résolution spectrale. On procède ensuite par ajustement automatique du ZLP de chaque spectre à partir des paramètres (amplitude, largeur et ligne de base) d'un ZLP expérimental acquis à l'extérieur de l'échantillon et lui même déconvolué. Le ZLP est ensuite soustrait du spectre déconvolué pour ne garder

que la contribution inélastique. Une fois le ZLP soustrait, on effectue une détection automatique des pics présents dans un domaine d'énergie d'intérêt choisi à l'avance correspondant aux modes plasmons (Figure 5.3).

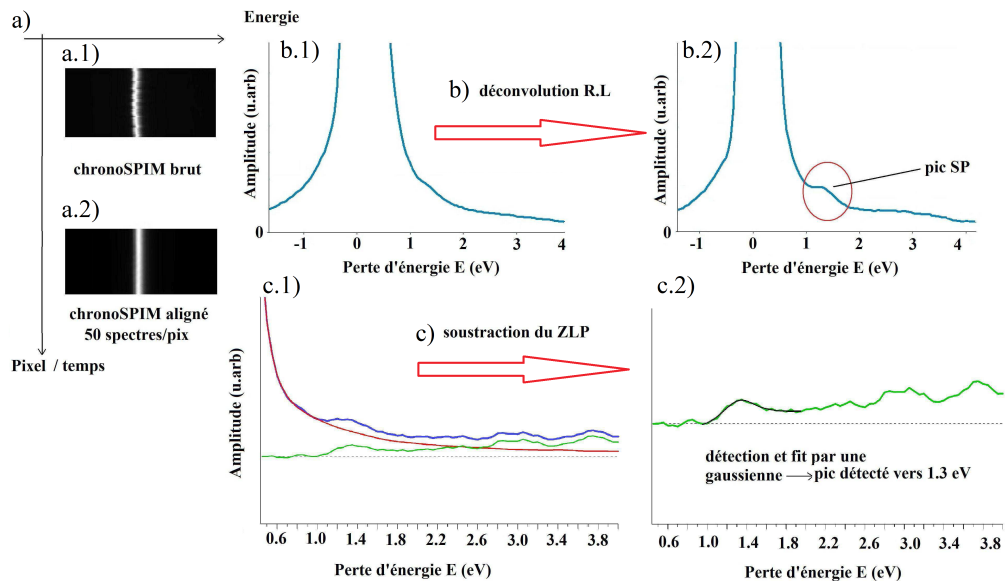


FIGURE 5.3 – Les différentes étapes des dépouillements des SIs permettant l'extraction des modes plasmons : (a) alignement et sommation des spectres de chaque pixel (on montre un spectre avant (a.1) et après (a.2) alignement), (b) déconvolution RL permettant d'augmenter la résolution en énergie et de révéler le pic plasmon (avant (b.1) et après (b.2) déconvolution), (c) soustraction du fond continu et de la contribution du ZLP afin de ne garder que la contribution inélastique ((c.1) : spectre avant soustraction du ZLP) et enfin détection et ajustement par une gaussienne du pic plasmon (c.2).

Ces pics sont aussi ajustés par des gaussiennes (la procédure d'ajustement permet aussi d'utiliser des lorentziennes mais l'utilisation de gaussiennes s'est révélée plus efficace. Il est possible aussi de choisir différents modèles pour le fond (linéaire, constant ou constant par morceaux) afin d'améliorer encore l'ajustement des pics². Une des tâches essentielles de l'expérimentateur lors de ce type de traitements consiste à trouver les meilleures combinaisons des paramètres d'ajustement. Les ajustements passent donc par une phase de test manuel de leur efficacité en fonction des paramètres fixes (zone spectrale, type d'ajustement, nombre de contributions maximales et minimales à chercher). Les paramètres de la gaussienne (position en énergie, largeur à mi-hauteur, amplitude) peuvent finalement être visualisés sous forme de cartes : les cartes en énergie ainsi que les cartes en intensité associées à chacun des pics détectés sont alors générées. Ces paramètres sont directement liés aux caractéristiques des excitations détectées et leur exploitation permet d'extraire

2. Le code permettant d'effectuer ces étapes de façon semi-automatique a été développé sous IGOR Pro 5, initialement par Taverna et Kociak puis amélioré par Mazzucco et des doctorants actuels du groupe

des renseignements sur les propriétés de la particule étudiée.

5.6 Résultats

5.6.1 Présentation des nanoparticules sondées

Lors de l'examen de l'échantillon, nous avons essayé de sélectionner des particules isolées afin d'éviter de sonder des modes de couplage. Les particules étant déposées sur une membrane de carbone avec des trous, nous avons essayé d'examiner en premier les particules se trouvant aux bords des trous de la membrane de sorte à diminuer l'effet du carbone en ce qui concerne les signatures spectrales des modes plasmons de nos nanoparticules. La plupart de ces particules présentent une quasi symétrie axiale qui a pu être vérifiée par des études de tomographie électronique faites dans des travaux antérieurs [2]. Les observations en STEM-HAADF ainsi qu'en haute résolution HRTEM montrent un facettage sur les bords des particules.

Echantillons Au@Ag						
numéro échantillon	a (nm)	b (nm)	A (nm)	B (nm)	Mode 1 (eV)	Mode 2 (eV)
1	96	14	108	37	3.4	1.9 à 2.1
2	105	16	112	37	3.2	1.9
3	100	14	103	45	3.2	2
4	99	16	99	43	3.3	2.1
5	99	25	103	42	3.2	1.7 à 1.9
6	103	16	110	38	3.4	1.7 à 2.1
7	103	9	103	38	3.2	1.8
8	86	18	88	46	3	1.7 à 1.8
9	95	14	102	42	3.2	1.7
10	110	19	113	39	3.1	1.8
11	97	13	102	39	3.2	1.8
12	95	14	108	46	3.2	1.8
Echantillons or seulement						
1	14 nm	94 nm			2.4 eV	1.3 eV
2	104 nm	14 nm			2.2 à 2.4 eV	1.5 eV
3	107 nm	14 nm			2.3 eV	1.2 eV
4	113 nm	21.8 nm			2.2 eV	1.3 eV
5	91.6 nm	20 nm			2.4 eV	1.3 eV
6	21 nm	101 nm			2.2 eV	1.3 eV
7	24 nm	101 nm			2.2 eV	1.4 eV

TABLE 5.1 – Résumé des caractéristiques dimensionnelles et des énergies des modes plasmons qui ont pu être sondés par STEM-EELS

Nous avons examiné en détails en tout 19 cas (7 cas de particules d'or pur et 12 cas de particules bimétalliques Au@Ag). Les 12 particules Au@Ag ont une dimension A

(longueur) qui varie de 88 à 106 nm et une dimension B (largeur) qui varie de 37 à 42 nm, le coeur Au a une dimension latérale b variant de 9 à 25 nm. On a pu constater que l'enrobage en argent n'était pas homogène : l'argent se dépose de préférence au milieu de la nanoparticule d'or, une quantité beaucoup plus faible d'argent étant présente à l'extrémité. Ainsi, le paramètre A est toujours très proche de a. La dispersion en taille et la différence du taux d'enrobage en argent étaient relativement faibles, de sorte que les résultats obtenus sont assez reproductibles. Comme détaillé plus loin, la réponse spectrale expérimentale des particules se compose principalement de deux modes principaux dont la nature sera explicitée dans les prochains paragraphes. Les dimensions des particules (définies sur la figure 5.2) ainsi que les positions spectrales des modes plamons détectés sont données dans le tableau 5.1.

5.6.2 Résultats expérimentaux sélectionnés pour des simulations numériques pour comparaison

Afin d'interpréter ces résultats, nous allons reprendre dans la suite trois cas expérimentaux particuliers qui ont été en parallèle simulés par BEM par nos collaborateurs et dont les résultats ont fait l'objet d'une publication en 2012 [2] : un cas d'une nanoparticule d'or pur Au et deux cas de nanoparticules bimétalliques Au@Ag.

5.6.2.1 Cas des nano-dumbbells d'or simple

Le premier cas reprend l'étude des nano-bâtonnets d'or simple (sans enrobage), qu'on désignera par AuDb³. L'exemple choisi présente les résultats obtenus pour un SI de 116x59 pixels de taille 1,3 nm, acquis en mode chrono-SI (avec 20 spectres par pixel et un temps d'acquisition par spectre de 0,2 ms). Ce SI correspond à une seule nanoparticule isolée dont les dimensions caractéristiques ont été mesurés sur l'image HAADF acquise simultanément au SI : a = 106 nm et b=15 nm (a et b sont précisés dans la figure 5.2).

La figure 5.4 montre deux spectres EELS déconvolués correspondant aux deux positions de la sonde indiquées sur l'image HAADF (Figure 5.4.a). La sonde est placée près des bords de la particule (Figure 5.4.a : 1 :aux pointes et 2 :au milieu de la particule). Ces positions sont choisies pour montrer les différents modes que l'on peut distinguer lors de l'examen des spectres. En effet, selon les cas, deux ou trois modes ont pu être distingués. La figure 5.4 ne présente que deux spectres correspondant aux deux positions de la sonde choisies. Sur le premier, on peut y distinguer deux pics : un pic intense à 1.3 eV (noté mode A1) et un deuxième moins intense à 2.4 eV (noté mode A3). Le deuxième spectre présente un pic à 2.2 eV (noté mode A2). Les simulations par BEM sont en bon accord avec ces observations en prédisant également trois modes (Figure 5.5) : deux apparaissant aux extrémités de la particule le premier à 1,3 eV (mode A1) et le deuxième moins intense à 2,4 eV (mode A3) et un

3. Db pour dumbbell, haltère en anglais

au centre de la particule, un mode à 2.2 eV (mode A2). Nous nous sommes intéressés aux deux pics les plus intenses, à savoir celui à 1,3 eV (mode A1) et celui à 2,2 eV (mode A2). En effet, ces deux pics se retrouvent dans un large nombre de spectres. Nous avons procédé à des traitements automatiques de recherche et de localisation de pics (en énergie). Les résultats confirment les positions énergétiques dominantes de ces pics dans le cas présent mais aussi pour plusieurs particules sondées. Nous avons pu ensuite faire des cartes d'énergie et d'intensité qui permettent de voir la localisation spatiale des modes et leurs intensités relatives. On peut voir ces cartes sur la figure 5.4, avec comme choix d'étendue en énergie un intervalle allant de 2 à 2.3 eV (en sachant que la résolution spectrale de nos mesures est de 0.2 eV même après la déconvolution).

Les cartes d'intensité de ces modes obtenues expérimentalement semblent être en accord avec les cartes simulées en BEM (Figure 5.5).

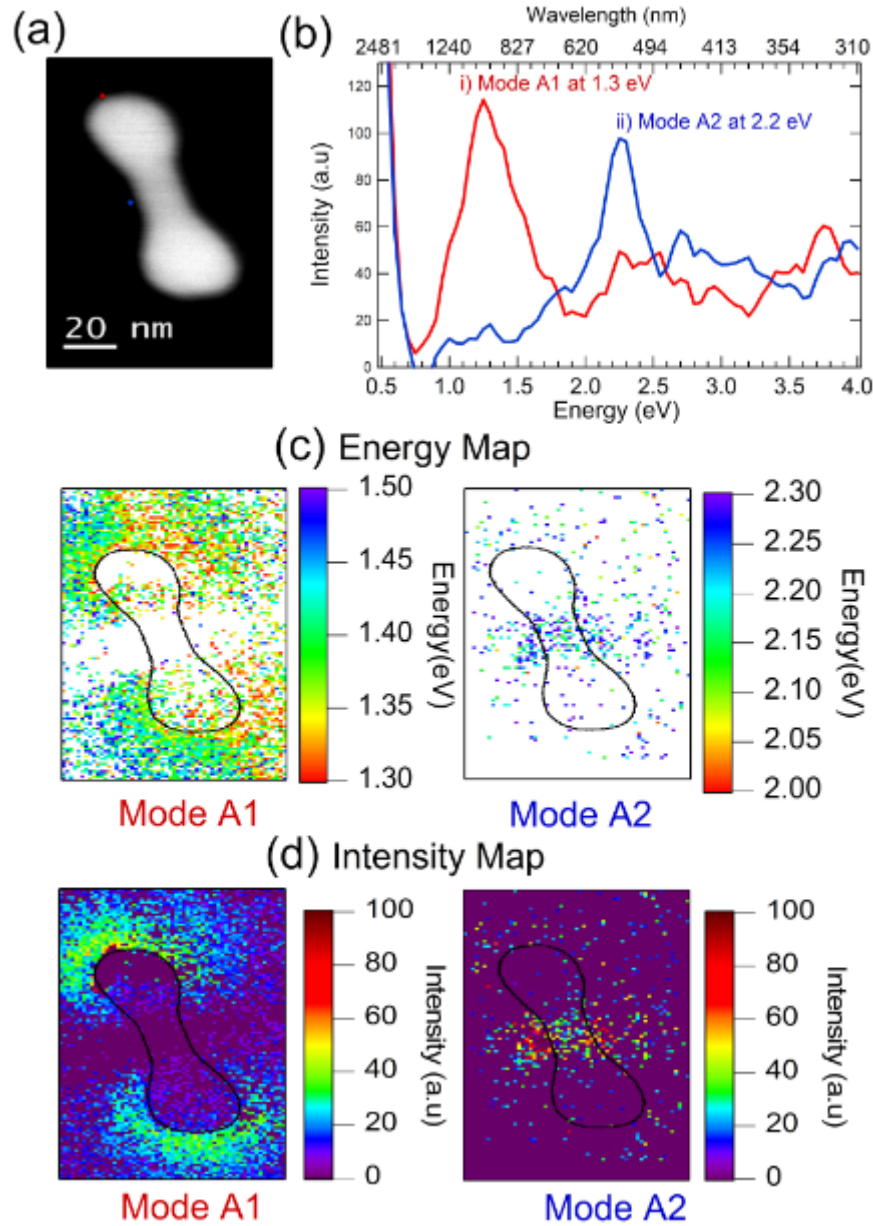


FIGURE 5.4 – Résultats STEM-EELS sur une nanoparticule d’or pur montrant les différents modes plasmons révélés expérimentalement, leur énergie et leur localisation spatiale respectives : (a) image HAADF de la particule avec repérage des deux localisations de la sonde montrées en (b), (c) les cartes en énergies de ces deux modes et (d) les cartes en intensité.

Par comparaison avec les simulations BEM, on peut associer le mode apparaissant sur les spectres expérimentaux à 1.3 eV, mode A1, à un mode longitudinal dipolaire. Celui à 2.2 eV, mode A2 est associé à un mode quadripolaire longitudinal avec des maxima de l’intensité EELS au centre et aux extrémités de la particule. En effet les simulations BEM indiquent la présence de deux modes dipolaires : un mode longitudinal apparaissant à une énergie de 1.29 eV qui traduit les oscillations collectives

des électrons de conduction le long l'axe de symétrie principal de la particule (la polarisation du champ électrique incident est parallèle à cet axe).

Le pic vers 2.4 eV est moins intense, ce qui le rend des fois difficile à isoler. Ce pic

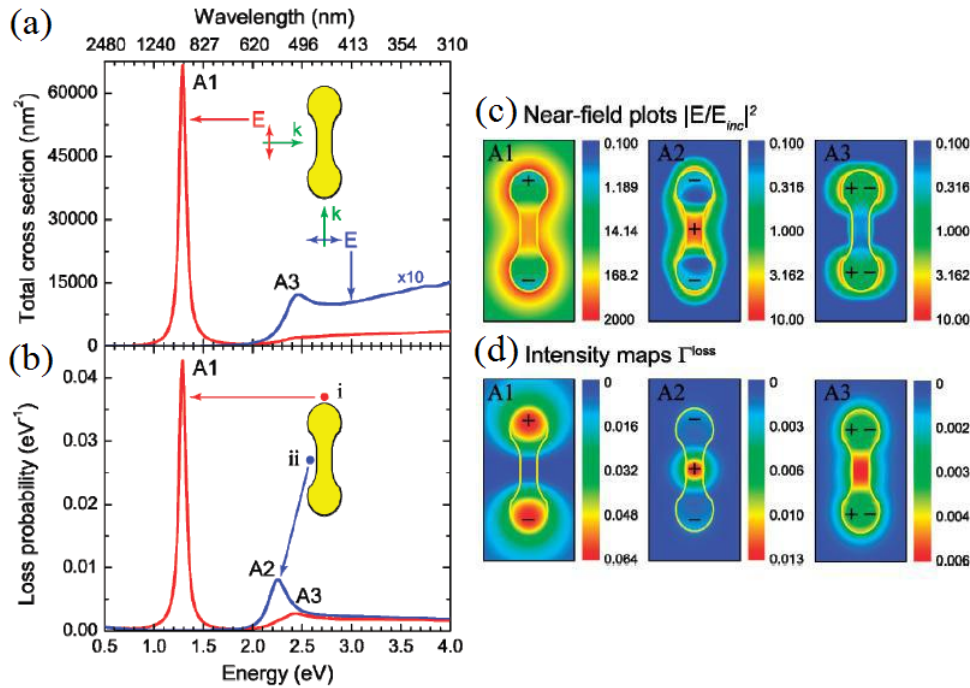


FIGURE 5.5 – Résultats des simulations par BEM (Spectres optiques et spectres EELS montrant les trois modes plasmons obtenus pour le cas d'une nanoparticule d'or pur ayant les mêmes caractéristiques dimensionnelles que la particule de la figure 5.4) : (a) Section efficace de diffusion en fonction de l'énergie (longueur d'onde) pour un champ électrique incident polarisé parallèlement (courbe rouge) ou perpendiculairement (courbe bleue) au grand axe principal du nano-bâtonnet d'or. (b) Probabilité de pertes d'énergie pour les deux positions indiquées par les points rouge/bleu (à la pointe/le long de la nanoparticule). Cartes des 3 modes plasmons simulées en BEM. (c) Cartes donnant la distribution spatiale des intensités du champ proche "near-field" (échelle logarithmique)

semble apparaître aux pointes et le long de la particule mais il est plus facilement visible sur les spectres pris aux pointes. Pour les spectres pris dans la position latérale de la particule, en tenant compte de la résolution spectrale de nos résultats, la présence du pic à 2.2 eV plus intense rend encore plus difficile de distinguer celui à 2.4 eV. Il est à noter que les simulations prévoient un mode à 2,4 eV de symétrie "dipolaire transverse" également de très faible intensité.

5.6.2.1.a Cas des nanoparticules en structures coeur-coquille Au@Ag

Le deuxième cas présenté est celui traitant des résultats les plus représentatifs des expériences EELS faites sur des nanoparticules coeur-coquille. Les particules examinées présentent un noyau Au avec approximativement les mêmes dimensions (14×100 nm) et rapport d'aspect que celles de la particule d'or pur. Ce cas est illustré par 2 exemples. Le premier concerne une particule de dimensions : $A = 103$ nm, $B = 45$ nm, $a = 100$ nm et $b = 14$ nm.

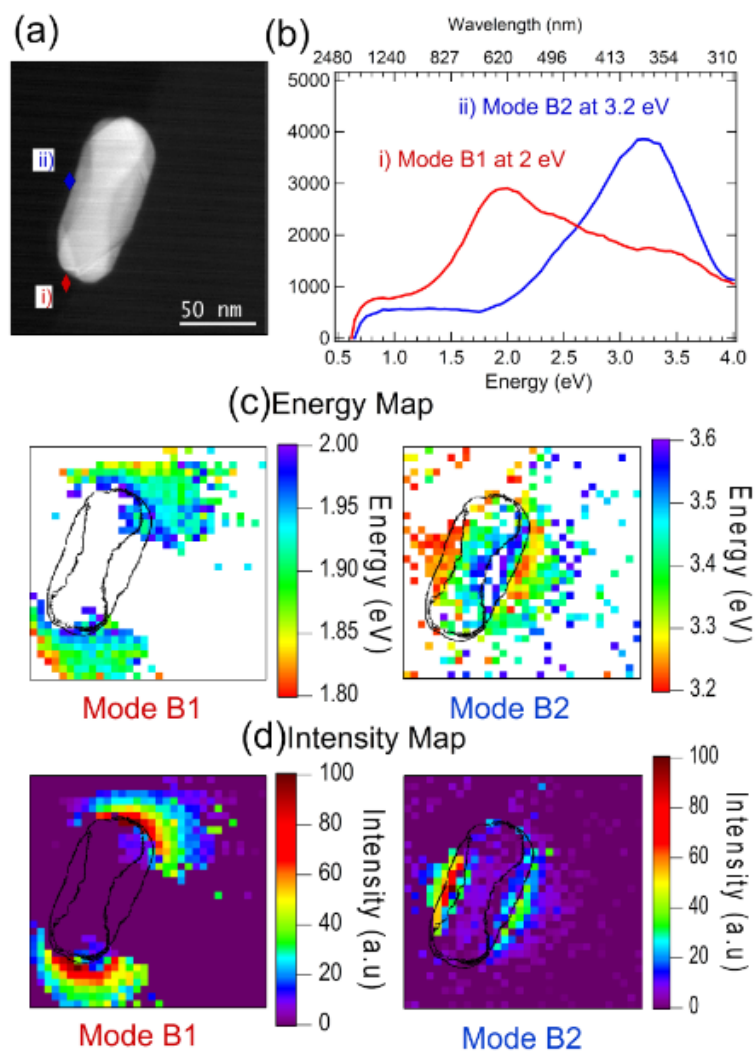


FIGURE 5.6 – Les modes plasmons d’une nanoparticule Au@Ag révélés expérimentalement par STEM-EELS, leurs énergies et leurs localisations spatiales : (a) image HAADF de la particule avec repérage des deux localisations de la sonde correspondant à des spectres montrant les principaux modes plasmons, ces spectres sont montrés en (b), (c) les cartes en énergie de ces deux modes et (d) les cartes en intensité.

Expérimentalement, on trouve essentiellement deux modes (Figure 5.7) : un premier localisé à 2,0 eV (mode B1) et un deuxième avec une énergie de 3,2 eV (mode B2).

Par analogie avec le cas de la nanoparticule d'or pur, il est tentant d'attribuer le premier mode apparaissant à 2,0 eV à un mode dipolaire longitudinal et le second localisé le long du grand côté de la particule à un mode quadripolaire longitudinal. L'examen des autres particules AuDb@Ag, montre un mode dipolaire longitudinal B1 dont la position en énergie est comprise entre 1,7 à 2,1 eV et un second mode spatialement localisé le long de la particule dont l'énergie varie de 3 à 3,6 eV. En réalité, le second mode a un caractère complexe comme l'attestent les simulations BEM. Les distributions de l'intensité du champ électrique normalisé ainsi que les cartes EELS simulés par BEM pour des particules de mêmes dimensions que celles sondées expérimentalement, sont représentées sur la figure 5.7.

les cartes EELS obtenues par BEM indiquent deux modes :

- Le premier localisé à 2,38 eV (mode B1) peut être lié à celui détecté expérimentalement à 2,0 eV. La distribution de densité de charge simulée indique bien une nature dipolaire longitudinale pour ce mode (les simulations BEM correspondantes sont données sur la figure 5.8).
- Le second mode (mode B2) simulé à une énergie de 3,62 eV est plus difficile à interpréter.

Contrairement au cas des particules d'or, les simulations BEM semblent indiquer un simple mode dipolaire transverse (et non un mode quadripolaire longitudinal). Toutefois, il devrait alors présenter une dépendance de sa position en énergie en fonction de la largeur du bâtonnet Au@Ag, ce que les simulations n'ont pas confirmé. Il semble donc que ce mode soit un mode plus complexe propre à la géométrie coeur-coquille.

Enfin, nous avons remarqué une différence significative (0,4 eV) dans l'estimation de l'énergie des deux modes B1 et B2 par BEM par rapport aux valeurs expérimentales mesurées. Une hypothèse qui pourrait expliquer l'écart est l'influence du substrat. Nous avons voulu confirmer cette hypothèse par l'examen d'un cas de particule ayant le moins possible de contact avec le substrat. Le deuxième exemple concerne donc une particule se trouvant sur les bords d'un trou de la membrane de carbone. Cette particule présente des dimensions assez proches de celles présentées auparavant : $A = 86$ nm, $B = 46$ nm, $a = 83$ nm et $b = 18$ nm. La seule différence notable est l'étendue de la zone de contact substrat-particule qui est moins importante dans ce cas (Figure 5.8). On détecte trois modes à des énergies de 2.3 eV, 3.4 eV et 3.6 eV (Figure 5.8). Ces énergies sont plus proches de celles obtenues par simulations BEM que de celles obtenues pour le cas expérimental précédent.

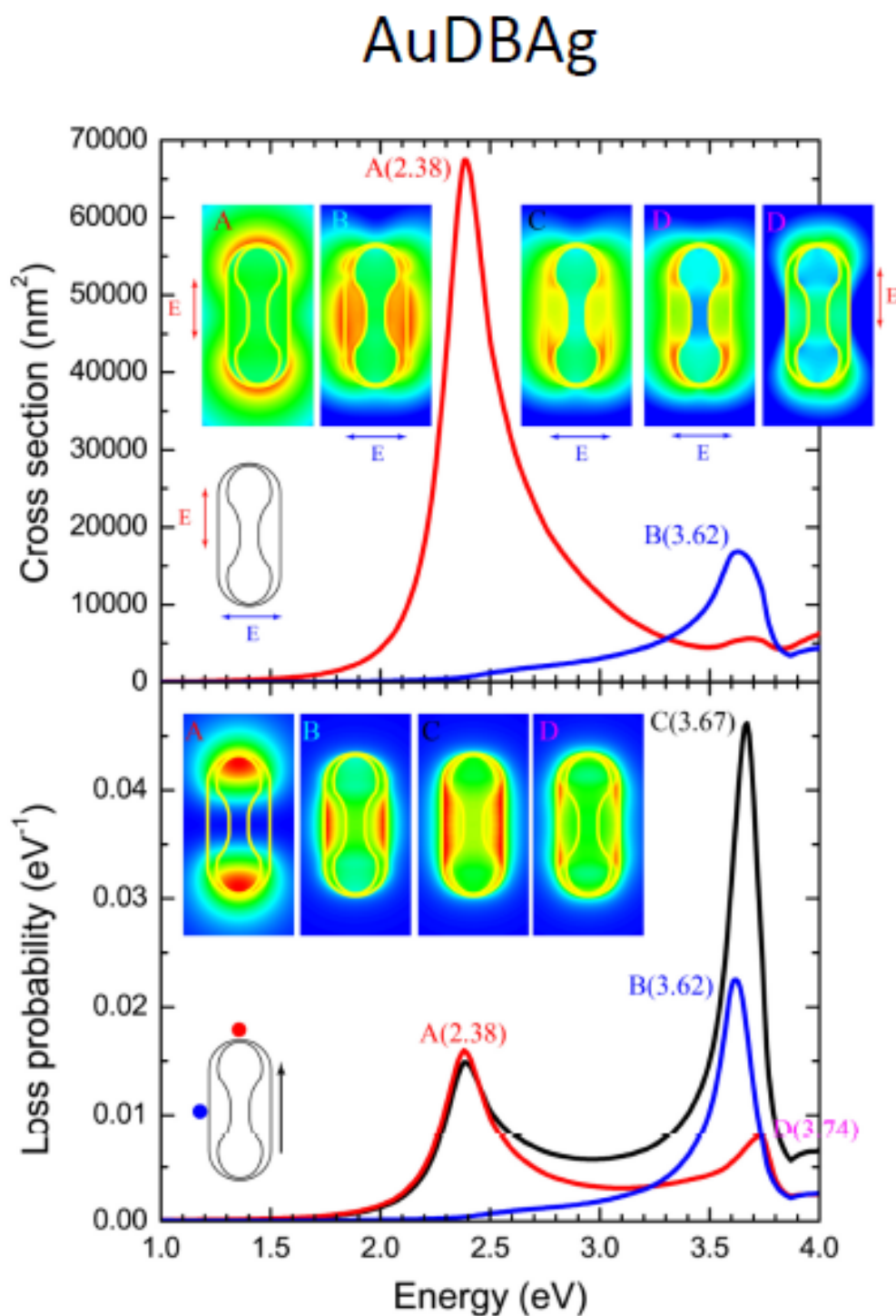


FIGURE 5.7 – Résultats des simulations par BEM pour les nanoparticules en structure coeur-coquille AuDb@Ag : En haut : Les sections efficaces en fonction de l'énergie correspondant au champ électrique incident avec différentes polarisations par rapport à l'axe principal de la nanoparticule : polarisation parallèle (courbe rouge), perpendiculaire (courbe bleu).

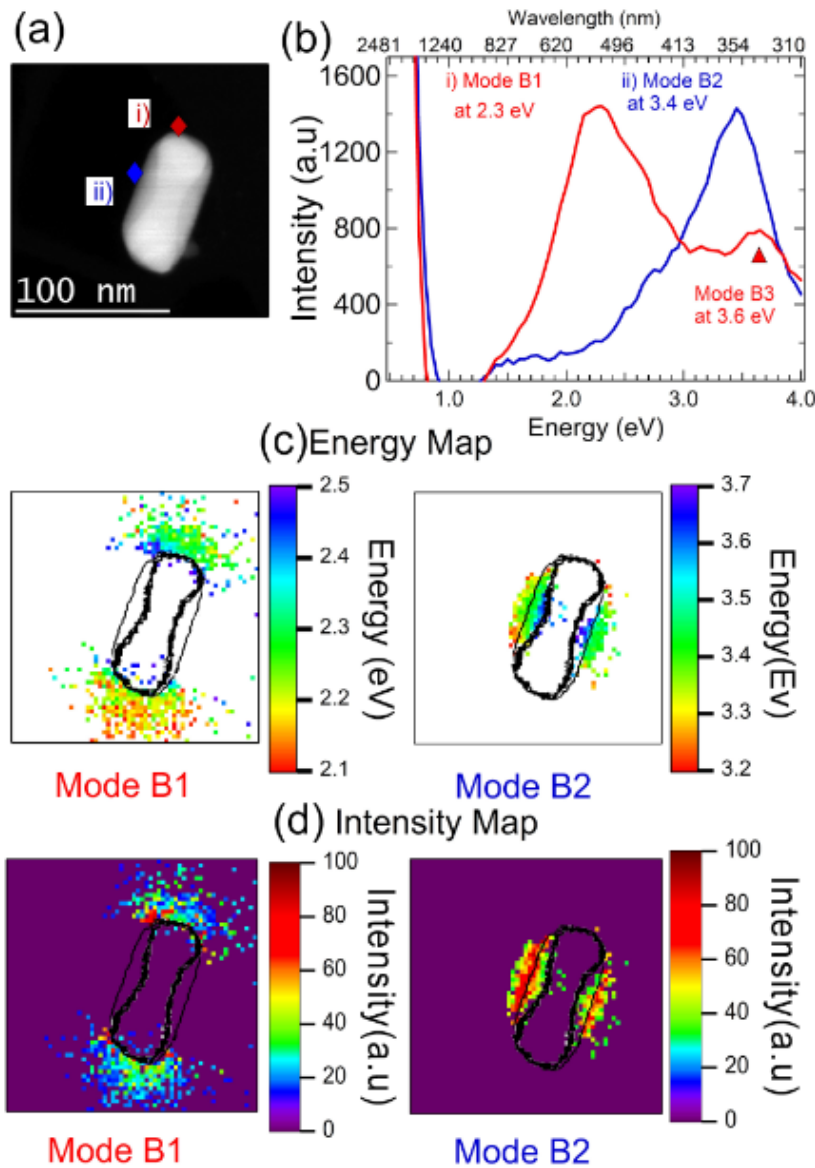


FIGURE 5.8 – Les modes plasmons d’une nanoparticule Au@Ag (deuxième cas) révélés expérimentalement par STEM-EELS, leur énergie et leur localisation spatiale : (a) image HAADF de la particule avec repérage des deux localisations de la sonde correspondant à des spectres montrant les principaux modes plasmons ; ces spectres sont montrés en (b), (c) les cartes en énergie de ces deux modes et (d) les cartes en intensité.

5.6.2.1.b Comparaison des résultats AuDbs/AuDb@Ag

En comparant les résultats obtenus pour les particules AuDb et les AuDb@Ag, on observe que l’enrobage par de l’argent semble induire un décalage vers le bleu de la position énergétique en ce qui concerne la résonance associée au mode dipolaire longitudinal. Cela peut s’expliquer essentiellement par deux faits :

Tout d'abord, le fait que l'enrobage modifie le rapport d'aspect des particules en le diminuant.

Puis si on considère un cas hypothétique de nanoparticules d'argent pur AgDB de même taille et même rapport d'aspect que ceux des coeur-coquilles AuDB@Ag, les simulations BEM de ce cas (voir Figure 5.9) prédisent aussi des modes décalés vers le bleu par rapport à ceux dans l'or pur. Supposons, qu'on puisse considérer l'or et l'argent comme des métaux de Drude et qu'on puisse considérer le problème dans le cadre de l'approximation quasi-statique, on s'attendrait dans ce cas à ce que les modes plasmon soient proportionnel à ω_p/m avec ω_p le plasmon de volume du matériau considéré et m un nombre réel lié à chaque mode considéré. Le plasmon de volume de l'argent apparaît vers des énergies plus élevées que celui de l'or. On peut donc supposer qu'il en soit de même pour les modes de surface. Il est important de noter cependant que cette interprétation n'est valable que pour des rapports d'aspect proche de l'unité et peut totalement échouer pour, par exemple, le cas de nano-antennes optiques [15].

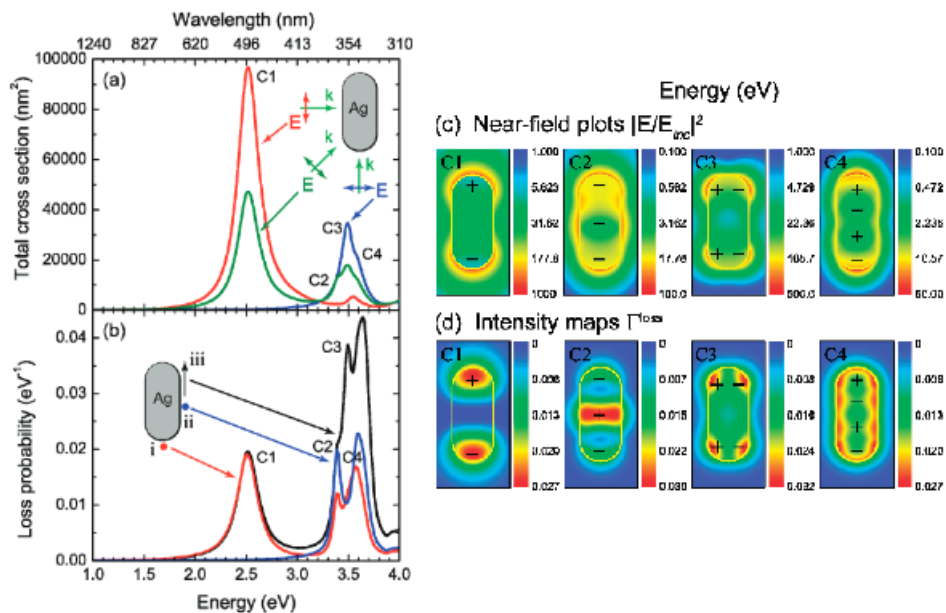


FIGURE 5.9 – Simulations en BEM pour une nanoparticule d'argent ayant la même forme extérieure et les mêmes dimensions que la nanoparticule en structure coeur-coquille Au@Ag (voir Figure 5.9)

A ce stade, la question se pose de savoir si ce sont les caractéristiques d'un tel enrobage mince d'Ag qui gouvernent les caractéristiques de la réponse plasmonique de la particule coeur-coquille. Des simulations BEM effectuées sur un bâtonnet pur d'Ag, de même taille que la particule coeur-coquille Au@Ag montrent que les modes dipolaires longitudinaux des deux types de nanoparticules ont la même énergie et la même largeur à mi-hauteur. Une conséquence directe est que le noyau d'or semble ne pas jouer de rôle sur les propriétés optiques de la nanoparticule. Cela a des implications intéressantes. L'or du noyau pourrait être remplacé par tout autre métal

moins coûteux sans pour autant que les propriétés optiques de la particule coeur-coquille soient modifiées, permettant ainsi une réduction des coûts des applications exploitant les propriétés intéressantes de l'Ag (faible dissipation dans cette gamme spectrale).

5.7 Conclusion

Nous avons étudié la réponse optique de nanoparticules d'or pur sous forme de dumbbell, (AuDbs) et celle de ce même type de nanoparticules d'or mais recouvertes d'une coquille d'argent, (AuDb@Ag) en explorant par STEM-EELS la gamme d'énergie des pertes proches pour détecter les modes de plasmon localisés à des endroits caractéristiques des nanoparticules. Nous avons pu déterminer les énergies de résonance des principaux modes et obtenu la distribution spatiale de la valeur en énergie et de l'amplitude des modes avec une résolution nanométrique. La nature des différents modes de plasmon détectés pour les deux types de nanoparticules a été identifiée à partir des cartographies EELS. Ces cartographies montrent un très bon accord avec les résultats des simulations BEM. Pour les nanoparticules d'or pur, trois modes de plasmons ont été prédits par des simulations BEM (deux modes dipolaires, longitudinal et transverse, et un mode quadripolaire longitudinal) en accord avec les modes détectés expérimentalement. Les résultats sur les nanoparticules d'or recouvertes par une coquille d'argent (AuDb@Ag) ont permis de mettre en évidence deux modes dominants. Nous avons constaté qu'en fait la réponse optique des particules en structure coeur-coquille est principalement régie par celle de la coquille en argent, la réponse plasmon du coeur en or étant écrantée. Cela suggère l'intérêt de synthétiser et d'utiliser des nanoparticules de structure coeur-coquille. En particulier, on peut souligner l'intérêt potentiel, pour la synthèse de nanoparticules, de l'enrobage par de l'argent du noyau d'or. En effet l'argent présente une faible dissipation ainsi qu'un plus faible coût. De plus la synthèse des nanoparticules d'or est mieux maîtrisée que celle des nanoparticules d'argent.

Enfin, une forte influence du substrat sur la réponse plasmonique des particules coeur-coquille a été mise en évidence. En règle générale, plus l'étendue de la zone de contact entre substrat et particule est grande, plus les positions des pics détectés correspondant aux modes prédits par BEM sont décalées vers le rouge.

Bibliographie

- [1] M. Fernanda Cardinal, Benito Rodríguez-González, Ramón A. Alvarez-Puebla, Jorge Pérez-Juste and Luis M. Liz-Marzán, *Modulation of Localized Surface Plasmons and SERS Response in Gold Dumbbells through Silver Coating*, J. Phys. Chem. C, **114**, 10417–10423 (2010).
- [2] Benito Rodríguez-González, Farah Attouchi, M. Fernanda Cardinal, Viktor Myroshnychenko, Odile Stéphan, F. Javier García de Abajo, Luis M. Liz-Marzán, and Mathieu Kociak, *Surface Plasmon Mapping of Dumbbell-Shaped Gold Nanorods : The Effect of Silver Coating*, Langmuir **28** (24), 9063–9070 (2012).
- [3] Nelayah, Kociak, Stephan, Garcia de Abajo, Tence, Henrard, Taverna, Pastoriza-Santos, Liz-Marzan, Colliex, *Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle*, Nat. Phys, **3**, 348–353 (2007).
- [4] F. J. García de Abajo and A. Howie, *Relativistic Electron Energy Loss and Electron-Induced Photon Emission in Inhomogeneous Dielectrics*, Phys. Rev. Lett., **80**, 5180–5183 (1998).
- [5] F. J. García de Abajo and A. Howie, *Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics*, Phys. Rev. B, **65**, 115418 (17 pages) (2002).
- [6] F. J. García de Abajo, *Optical excitations in electron microscopy*, Rev. Mod. Phys., **82**, 209–275 (2010).
- [7] Myroshnychenko, Rodríguez-Fernandez, Pastoriza-Santos, Funston, Novo, C. ; Mulvaney, Liz-Marzan, García de Abajo, *Modelling the optical response of gold nanoparticles*, Chem. Soc. Rev, **37**, 1792–1805 (2008).
- [8] Myroshnychenko, Carbo-Argibay, Pastoriza-Santos, Perez-Juste, Liz-Marzan, García de Abajo, *Modeling the Optical Response of Highly Faceted Metal Nanoparticles with a Fully 3D Boundary Element Method*, Adv. Mater, **20**, 4288–4293 (2008).
- [9] Barnes, Dereux, Ebbesen, *Surface plasmon subwavelength optics*. Nature, **424**, 824–830 (2003).
- [10] Willets, Van Duyne, *Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing*. Annu. Rev. Phys. Chem. **58**, 267–297(2007).
- [11] F. J. García de Abajo and M. Kociak, *Probing the Photonic Local Density of States with Electron Energy Loss Spectroscopy*, Phys. Rev. Lett., **100**, 106804 (2008).

- [12] Vernon, Funston, Novo, Gomez, Mulvaney, Davis, *Influence of Particle-Substrate Interaction on Localized Plasmon Resonances*, Nano Lett, **10**, 2080–2086 (2010).
- [13] R. H. Ritchie, *Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films*, Phys. Rev., **106**, 874–881 (1957).
- [14] R. H. Ritchie, *Surface plasmon and the image force in metals*, Phys.Lett. A, **38**,189–190 (1972).
- [15] Guillaume Boudarham, *Nano-optique avec des électrons rapides : métamatériaux, formulation modale de la EMLDOS pour des systèmes plasmoniques*, thèse de l'université Pierre et Marie Curie (2011).
- [16] Daniel Courjon, Claudine Bainier, *Le champ proche optique : Théorie et applications*, Springer (2001).
- [17] Hélène Yockell-Lelièvre, *Étude des propriétés optiques (plasmons de surface-localisés) en fonction de la structure de lms auto-assemblés de nanoparticules d'or*, Thèse, Université Laval (2009).
- [18] Christine J Hicks, *ERS, Surface Enhanced Raman Spectroscopy*, MSU CEM 924 (2001).
- [19] M. Moskovits, *Surface-enhanced spectroscopy*, Rev. Mod. Phys. **57**, 783–826 (1985).
- [20] Mark I. Stockman, *Nanoplasmonics : past, present, and glimpse into future*, Optics Express,**19**, No. 22, 22029–22106 (2011)
- [21] A. J. Haes, C. L. Haynes, A. D. McFarland, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, and S. Zou, *Plasmonic materials for surface-enhanced sensing and spectroscopy*, MRS Bulletin, **30**, no. 5, 368–375 (2005).
- [22] A. J Haes and Richard P Van Duyne, *Preliminary studies and potential applications of localized surface plasmon resonance spectroscopy in medical diagnostics*, Expert Rev. Mol. Diagn. **4**(4), 527–537 (2004).
- [23] J. A. Creighton and D. G. Eadon, *Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, **87**, no. 24, 3881–3891 (1991).
- [24] E. Hao, G. C. Schatz, and J. T. Hupp, *Synthesis and optical properties of anisotropic metal nanoparticles*, Journal of Fluorescence, **14**, no. 4, 331–341 (2004).
- [25] Vincenzo Amendola and Moreno Meneghetti, *Size Evaluation of Gold Nanoparticles by UV-vis Spectroscopy*, J. Phys. Chem. C, **113**, 4277–4285 (2009).
- [26] D. K. Bhui, H. Bar, P. Sarkar, G. P. Sahoo, S. P. De, and A. Misra, *Synthesis and UV-vis spectroscopic study of silver nanoparticles in aqueous SDS solution*, Journal of Molecular Liquids, **145**, no. 1, 33–37 (2009).
- [27] Tomaszewska E, Soliwoda K, Kadziola K, Tkacz-Szczesna B, Celichowski G, Cichomski M, Szmaja W, Grobelny J, *Detection Limits of DLS and UV-Vis Spectroscopy in Characterization of Polydisperse Nanoparticles Colloids*, J Nanomaterials, **2013**, 313081 (10 pages) (2013).

- [28] Oliver Benson, *Experimental Tools in Nanophotonics II : Near-field Techniques*, <https://www.physik.hu-berlin.de/nano/lehre/Gastvorlesung%20Wien/SNOM%20chapter>.
- [29] J.-J. Greffet and R. Carminati, *Image formation in near-field optics*, Prog. Surf. Sci. **56** (3), 133-237 (1997).
- [30] P. Vaccarello, L. Tran, J. Meinen, C. Kwon, Abate, Y. and Shon, Y.S. *Characterization of localized surface plasmon resonance transducers produced from Au(25) nanoparticle multilayers*, Colloids Surf A Physicochem Eng Asp, **402**, 146–151 (2012).
- [31] Tazuko Kitazawa, *SNOM Observations of Surface Plasmon Polaritons on Metal Heterostructures*, Chinese Phys. Lett., **24**(10), 2827–2829 (2007).
- [32] C.J. Powell and J.B. Swan, *Effect of oxidation on the characteristic loss spectra of aluminum and magnesium*, Phys. Rev., **118**, 640–643 (1960).
- [33] N. Barberan and J. Bausells, *Plasmon excitation in mettalic spheres*, Phys. Rev B, **31**, 6354–6359 (1985).
- [34] Sean M. Collins and Paul A. Midgley, *Surface plasmon excitations in metal spheres : Direct comparison of light scattering and electron energy-loss spectroscopy by modal decomposition*, Phys. Rev. B **87**, 235432 (2013).
- [35] J M Pitarke et al, *Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons*, Rep. Prog. Phys., **70**, 1–87 (2007).
- [36] Fuchs, *Theory of the optical properties of ionic crystal cubes*. Phys.Rev. B, **11**, 1732–1740 (1975).
- [37] Ouyang and Isaacson, *Surface plasmon excitation of objects with arbitrary shape and dielectric constant*, Philosophical Magazine Part B, **60**, 481–492 (1989).
- [38] Ouyang and Isaacson, *Accurate modeling of particle-substrate coupling of surface plasmon excitation in EELS*, Ultramicroscopy, **31**, 345–349(1989).
- [39] Aizpurua., Howie and Garcia de Abajo, *Valence-electron energy loss near edges, truncated slabs, and junctions*, Phys. Rev. B, **60**, 11149–11162 (1999).
- [40] Johnson, P. B., and R. W. Christy, 1972, *Optical constants of the noble metals*, Phys. Rev. B **6**, 4370–4379.