HAL open science

Microcopie à l'échelle atomique pour l'étude des défauts ponctuels et leurs couplages

Florian Chabanais

To cite this version:

Florian Chabanais. Microcopie à l'échelle atomique pour l'étude des défauts ponctuels et leurs couplages. Autre [cond-mat.other]. Normandie Université, 2022. Français. NNT : 2022NORMR016 . tel-03699548

HAL Id: tel-03699548

https://theses.hal.science/tel-03699548

Submitted on 20 Jun 2022

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.

Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité PHYSIQUE

Préparée au sein de l'Université de Rouen Normandie

Microcopie à l'échelle atomique pour l'étude des défauts ponctuels et leurs couplages

Présentée et soutenue par
FLORIAN CHABANAIS

Thèse soutenue le 03/03/2022 devant le jury composé de		
M. DAMIEN FABREGUE	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON	Rapporteur du jury
M. ALAIN PORTAVOCE	DIRECTEUR DE RECHERCHE, Aix-Marseille Université	Rapporteur du jury
M. LORENZO RIGUTTI	MAITRE DE CONFERENCES HDR, Université de Rouen Normandie	Membre du jury
M. XAVIER SAUVAGE	DIRECTEUR DE RECHERCHE, Université de Rouen Normandie	Membre du jury
M. JEAN-MICHEL CHAUVEAU	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UNIVERSITE VERSAILLES ST QUENT	Président du jury
M. WILLIAMS LEFEBVRE	MAITRE DE CONFERENCES HDR, Université de Rouen Normandie	Directeur de thèse

Thèse dirigée par WILLIAMS LEFEBVRE (GROUPE DE PHYSIQUE DES MATERIAUX),

UNIVERSITÉ DE ROUEN NORMANDIE

591 ED PSIME

GPM Groupe de Physique des Matériaux

Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Physique

Préparée au sein de l'Université de Rouen Normandie

Microcopie à l'échelle atomique pour l'étude des défauts ponctuels et leurs couplages

Présentée et soutenue par
Florian CHABANAIS

Thèse soutenue publiquement le …….. devant le jury composé de		
M. Damien FABREGUE	Professeur des Universités – MATEIS – INSA Lyon	Rapporteur
M. Alain PORTAVOCE	Directeur de Recherche CNRS – IM2NP – Aix-Marseille Université	Rapporteur
M. Jean-Michel CHAUVEAU	Professeur des Universités – GEMaC – Université de Versailles Saint Quentin en Yvelines	Examinateur
M. Xavier SAUVAGE	Directeur de Recherche CNRS – GPM – Université de Rouen Normandie	Examinateur
M. Williams LEFEBVRE	Maître de Conférences – GPM – Université de Rouen Normandie	Directeur de thèse
M. Lorenzo RIGUTTI	Maître de Conférences – GPM – Université de Rouen Normandie	Co-encadrant de thèse

Thèse dirigée par M. Williams LEFEBVRE - Laboratoire Groupe de Physique des Matériaux (GPM) - UMR CNRS 6634 - Université et INSA de Rouen - Normandie Université
Co-encadrée par M. Lorenzo RIGUTTI - Laboratoire Groupe de Physique des Matériaux (GPM) - UMR CNRS 6634 - Université et INSA de Rouen - Normandie Université

UNIVERSITÉ DE ROUEN NORMANDIE

ED PSIME

GPM Groupe de Physique des Matériaux

À mon père

Remerciement

Tout d'abord, je tiens à remercier M. Philippe Pareige, directeur du laboratoire à mon arrivée au Groupe de Physique des Matériaux (UMR CNRS 6634), de m'avoir accueilli au sein du laboratoire (et je le remercie une nouvelle fois de m'avoir ramené chez moi un soir de grève des transports et de pluie !), puis je remercie son successeur à la direction du laboratoire, M. Xavier Sauvage, qui a suivi mes travaux tout au long de ma thèse et qui a accepté d'examiner mes travaux.

Ensuite, je remercie mes directeurs de thèse, M. Lefebvre Williams et M. Rigutti Lorenzo, de m'avoir permis de réaliser cette thèse. Merci de m'avoir formé et guidé pendant tout ce travail.

Je remercie l'ensemble des membres de mon jury, le Professeur Damien Fabregue et le Professeur Alain Portavoce qui ont accepté de rapporter mes travaux. Le Professeur Jean-Michel Chauveau et une nouvelle fois M. Xavier Sauvage qui ont accepté d'examiner ma thèse.

Je souhaite, bien naturellement, remercier toutes les personnes travaillant au sein du GPM et en particulier l'équipe de recherche scientifique, l'ERIS.

Je remercie aussi les ingénieurs de recherche qui ont participé à mon travail et à ma formation sur les instruments du laboratoire, et qui permettent au GPM d'avoir un parc instrumental de très grande qualité et d'une grande fiabilité.

Quant à mes collègues doctorants et post-doctorants... Je remercie d'abord les personnes qui ont partagé mon bureau au fil des années, Christian qui était déjà là, qui est parti, puis revenu ! Marie-Hélène, Anas, Matthias puis Elie, avec qui nous avons partagé quelques batailles acharnées de baby-foot (j'espère qu'il ne m'en veut pas trop) ! Puis Samba et enfin Jean-Baptiste, je leur souhaite bon courage pour le début et la fin de leur thèse. Benjamin, Loïc, Onkar, Constantin, Laurent, Georges, Abraham, Felix, Ganesh, puis, bien sûr, la diaspora italienne, Enrico, Linda, Mario qui ont su faire vivre ce couloir de l'ERIS. Puis je remercie Louis, représentant des

doctorants mais il faut le dire vite, Amandine, Grégory et Amélie, parce que l'Alu vous veut du bien, Tanguy, Solène, Justine, Sonia, Josette, Guillaume, Pierre-André et plus généralement l'ensemble des doctorants et post doc avec lesquels nous avons, sans faute, visité les monuments historiques de Rouen, en s'arrêtant très rarement dans les nombreux bars rouennais ! (Ou l'inverse, je ne me souviens plus très bien).

Et pour terminer, une pensée heureuse pour tous les instituteurs et professeurs que j'ai eu dans ma scolarité, qui ont cru (ou pas) en moi et qui, dans les deux cas, m'ont transmis l'envie de continuer !

Table des matières

Introduction générale **7**

1 État de l'art **13**

1.1 Introduction 15

1.2 Défauts ponctuels d'intérêts 16

1.2.1 Lacunes 16

1.2.1.1 Lacunes induites par chauffage puis trempe 16

1.2.1.2 Lacunes formées par irradiation 17

1.2.1.3 Lacunes induites par déformation plastique sévère . . 18

1.2.1.4 Couplage lacunes/précipitations 19

1.2.2 Observation et analyse de défauts ponctuels 20

1.2.2.1 STEM quantitatif 20

1.2.2.2 Sonde atomique et microscope ionique 22

1.3 Déformation plastique sévère 23

1.3.1 Introduction/procédé 23

1.3.2 Joints de grains hors équilibre 27

1.3.3 Couplages joints de grains hors équilibre/diffusion 28

1.4 Introduction d'impuretés et formation de défauts dans les semi-conducteurs 30

1.4.1 Dopage 30

1.4.2 Effet d'un dopage sur la conductivité des semi-conducteurs . . 32

1.4.3 Interaction des impuretés avec les défauts 32

1.5 Alliages Al-Zr 35

1.5.1 Alliage binaire Al-Zr 35

1.5.2 Alliages ternaires Al-Zr-X 38

1.5.3 Alliage binaire Al-Zr soumis à la déformation plastique intense 40

1.6 Oxyde de gallium 42
1.6.1 Phase ε du Ga_2O_3 43
1.6.2 Ga_2O_3 dopé à l'étain 44
1.7 Conclusion et objectifs 45

2 Matériels et Méthodes expérimentales 61
2.1 Microscopie électronique en transmission 62
2.1.1 Introduction 62
2.1.2 Principe du MET 62
2.1.3 Aberrations 64
2.1.4 Microscopie électronique en transmission avec filtrage en énergie 66
2.1.5 Microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) . 67
2.1.6 STEM *in situ* 69
2.2 La sonde atomique tomographique 70
2.2.1 Introduction 70
2.2.2 Évaporation par effet de champ 71
2.2.3 Spectrométrie de masse à temps de vol 72
2.2.4 Localisation des impacts et reconstruction tridimensionnelle . 75
2.3 Préparation des échantillons 77
2.3.1 Polissage électrochimique 78
2.3.2 Préparation MEB/FIB 79
2.3.2.1 Préparation de pointes 79
2.3.2.2 Préparation d'une lame mince par FIB 82
2.4 Elaboration des matériaux 83
2.4.1 Alliages Al-Zr et Al-Mg-Zr 83
2.4.2 Films minces Ga_2O_3 :Sn 84
2.5 Conclusion 85

3 Cinétique de précipitation dans des alliages Al-Zr déformés par HPT 91
3.1 Introduction 92
3.2 Etude *ex-situ* de la précipitation Al_3Zr 92
3.2.1 État Al-0,4Zr AG-HPT 93
3.2.2 État Al-0,4Zr AG-HPT-AN(1h150 °C) 94
3.2.3 État Al-0,4Zr AG-HPT-AN(1h230 °C) 95
3.2.4 État Al-0,4Zr AG-HPT-AN(3h230 °C) 97

3.2.5 Étude par Sonde Atomique Tomographique 99
3.2.6 Discussion de la cinétique et la structure de précipitation dans l'alliage Al-0,4Zr après déformation plastique intense 101
3.2.7 Cinétique de précipitation dans l'alliage binaire Al-0,53Mg-0,27Zr soumis à une déformation plastique intense 105
3.2.7.1 État Al-0,53Mg-0,27Zr AG-HPT 105
3.2.7.2 État Al-0,53Mg-0,27Zr AG-HPT-AN(1h-150 et 230 °C) 105
3.2.8 Étude par Sonde Atomique Tomographique 107
3.2.9 Discussion Al-Mg-Zr 108
3.3 Etude *in-situ* de la précipitation Al_3Zr dans l'alliage Al-0,4 Zr 110
3.3.1 Évolution de la microstructure à l'échelle micrométrique par traitement *in situ* : évolution rapide des joints grains hors équilibre 110
3.3.2 Formation de cavités dès les premiers instants du recuit *in situ* 112
3.3.3 Suivi de la précipitation intergranulaire lors du recuit *in situ* . 118
3.4 Discussion du mécanisme de précipitation intergranulaire 120
3.5 Conclusions 125

4 Étude microscopique à l'échelle atomique d'un semi-conducteur : Oxyde de gallium 133
4.1 Introduction 134
4.2 Étude par Sonde Atomique Tomographique 136
4.2.1 Conditions expérimentales 136
4.2.2 Spectre de masse 137
4.2.3 Influence des paramètres sur la composition mesurée 138
4.2.4 Mesure de la fraction de Sn 142
4.2.5 Analyse des coups multiples et des dissociations moléculaires . 144
4.3 Étude cristallographique par MET 151
4.3.1 Structure cristallographique 151
4.3.2 Localisation du Sn 151
4.4 Conclusion 152

Conlusions générales et perspectives 162

Introduction générale

Dans les années 2000, la Royal Society et la Royal Academy of Engineering ont proposé pour les nanosciences et les nanotechnologies la définition suivante : « Les nanosciences sont l'étude des phénomènes et la manipulation de matériaux aux échelles atomiques, moléculaires et macromoléculaires, où les propriétés diffèrent significativement de celles observées à plus grande échelle ».

Cette science du très petit est un domaine en plein essor depuis plus d'une vingtaine d'année et se traduit par l'émergence de nouveaux matériaux toujours plus sophistiqués, avec des propriétés et des performances toujours plus exceptionnelles. Ces nouveaux matériaux nanostructurés sont très présents dans nos objets du quotidien tel que les ordinateurs, les téléphones, ou encore dans les industries du nucléaire et de l'aéronautique.

La compréhension des phénomènes physiques qui se produisent à l'échelle atomique est rendue possible par la progression des méthodes de calculs numériques et le développement constant des méthodes expérimentales permettant la caractérisation précise de la matière à une résolution nanométrique et parfois même subnanométrique.

Bien que l'idée de l'existence de l'atome, en tant que brique élémentaire de la matière, soit apparue à l'antiquité, nous devons l'observation indirect d'atomes à l'invention du microscope ionique à effet de champ par E. W. Müller en 1951. Cette invention est le parent de la sonde atomique tomographique qui permet la détection et la reconstruction « atome par atome » (suivant le taux de détection de l'appa-

reil) d'un petit volume tridimensionnel et qui permet aussi d'identifier la nature chimique de chacun des ions détectés. L'observation directe d'atomes est arrivée un peu plus tard avec l'apparition du microscope à effet tunnel en 1981 et au développement continue du microscope électronique en transmission depuis son invention en 1931 par M. Knoll et E. Ruska. L'avènement de ces instruments très performants nous permet de réaliser des études au cœur de la matière, d'observer et de mieux comprendre les phénomènes se produisant à des échelles extrêmement petites.

C'est dans ce contexte que ces travaux de thèse s'inscrivent, observer, quantifier, comprendre les relations et les couplages entre les défauts structuraux, en particulier les défauts ponctuels, et leur environnement. Ce sont ces phénomènes qui déterminent, en partie au moins, les caractéristiques des matériaux massifs et de leurs propriétés macroscopiques.

Le chapitre 1 est une synthèse bibliographique recouvrant les différents thèmes abordés dans ce manuscrit. La première partie est une introduction aux défauts ponctuels et aux méthodes permettant de les quantifier. La seconde et la troisième partie présentent deux procédés permettant d'introduire des défauts dans un matériau afin d'optimiser ses propriétés, on parlera de déformation plastique sévère et d'introduction d'impuretés dans les matériaux. Nous aborderons aussi les interactions qui peuvent exister entre les différents défauts, notamment celles impliquant les défauts ponctuels. Puis les deux dernières parties de ce chapitre seront consacrées aux matériaux étudiés pendant cette thèse, des alliages d'Al-Zr et le semi-conducteur Ga_2O_3.

Le chapitre 2 regroupe une description des différentes méthodes expérimentales utilisées lors de cette thèse. Dans une première partie, une description du fonctionnement général d'un microscope électronique en transmission (MET) et ces différents modes d'imagerie sont présentés ainsi que les aberrations liées au microscope. Ensuite, une description du principe de la sonde atomique tomographique (SAT), assistée ou non par laser, en allant de l'évaporation de champ à la reconstruction tridimensionnelle est détaillée. En dernière partie, l'élaboration des matériaux étudiés dans cette thèse et la préparation d'échantillons seront présentés. La microscopie électronique à balayage à faisceau d'ions focalisé sera détaillée. C'est au moyen de ce microscope que la majorité des échantillons étudiés durant cette thèse ont été réalisés, que ce soit des lames minces pour la MET ou des pointes pour la SAT.

Le chapitre 3 porte sur l'étude d'alliages à base d'aluminium, Al-0,4Zr et Al-0,53Mg-0,27Zr. Ces alliages ont été fortement déformés plastiquement par torsion haute pression et l'objectif est de comprendre l'effet de cette déformation plastique sur les cinétiques de précipitations hétérogènes d'une phase Al_3Zr qui apparaît lors de recuits à température modérée. Dans une première partie, l'étude de la cinétique de précipitation des deux alliages a été réalisée. Ces recuits ont été effectués *ex situ* sur les matériaux massifs. Puis, dans une seconde partie, l'étude s'est concentrée sur le seul alliage Al-0,4Zr. Un recuit *in situ* a été effectué dans un MET afin d'observer les premiers stades de formation de précipités présents sur certains joints de grains, et étudier leurs relations avec les défauts présents dans les alliages (lacunes, solutés et joints de grains).

Le chapitre 4 propose une étude sur un semi-conducteur à large gap, l'oxyde de gallium dopé à l'étain, d'une phase métastable particulière, la phase ε. Les travaux se sont d'abord portés sur une importante étude métrologique de l'évaporation de ε-Ga_2O_3 par sonde atomique tomographique assistée par laser, où l'influence des paramètres expérimentaux a été mesurée et discutée. Puis une étude sur la structure cristallographique a été réalisée par MET où la localisation et la distribution du Sn au sein du ε-Ga_2O_3 ont été étudiées.

Chapitre 1

État de l'art

Sommaire

1.1 Introduction **15**

1.2 Défauts ponctuels d'intérêts **16**

1.2.1 Lacunes 16

1.2.1.1 Lacunes induites par chauffage puis trempe 16

1.2.1.2 Lacunes formées par irradiation 17

1.2.1.3 Lacunes induites par déformation plastique sévère 18

1.2.1.4 Couplage lacunes/précipitations 19

1.2.2 Observation et analyse de défauts ponctuels 20

1.2.2.1 STEM quantitatif 20

1.2.2.2 Sonde atomique et microscope ionique 22

1.3 Déformation plastique sévère **23**

1.3.1 Introduction/procédé 23

1.3.2 Joints de grains hors équilibre 27

1.3.3 Couplages joints de grains hors équilibre/diffusion 28

1.4 Introduction d'impuretés et formation de défauts dans les semi-conducteurs **30**

1.4.1 Dopage 30

1.4.2 Effet d'un dopage sur la conductivité des semi-conducteurs 32

1.4.3 Interaction des impuretés avec les défauts 32

1.5 Alliages Al-Zr **35**

1.5.1 Alliage binaire Al-Zr 35

1.5.2 Alliages ternaires Al-Zr-X 38

1.5.3 Alliage binaire Al-Zr soumis à la déformation plastique intense 40

1.6 Oxyde de gallium **42**

1.6.1 Phase ε du Ga_2O_3 43

1.6.2 Ga_2O_3 dopé à l'étain 44

1.7 Conclusion et objectifs 45

1.1 Introduction

Le cristal parfait ou idéal est formé par un empilement périodique d'atomes situés sur les nœuds du réseau atomique, suivant les trois dimensions de l'espace et s'étend à l'infini. Cette périodicité du réseau peut être brisée par la présence de plusieurs types de défauts à l'intérieur du cristal et est aussi stoppée par la limite physique du cristal, sa surface extérieure.

Malgré leur nomination « défauts », les perturbations du réseau cristallin ne sont pas que défavorables. Les propriétés physiques d'un matériau, ses différentes résistances aux contraintes, sa conductivité ou parfois même sa couleur, sont directement liées à la présence des défauts et à la nature même du défaut présent. Par exemple dans le domaine de la minéralogie, la coloration des pierres précieuses est naturellement influencée par les défauts contenus dans les pierres. Un cristal de corindon d'Al_2O_3 est transparent dans le visible, mais lorsque des atomes de Chrome (pour une fraction atomique de l'ordre du %) viennent se substituer aux atomes d'Aluminium, le cristal obtient une coloration rouge, et devient ce que l'on appelle du « rubis ». Et lorsque que quelques atomes d'Al du cristal de corindon sont substitués par du Fer ou du Titane, le cristal apparaît alors bleu, et est appelé « saphir ».

En métallurgie aussi les défauts ont un rôle majeur quant aux caractéristiques de certains alliages. Les dislocations sont connues pour leur importance dans la déformation plastique. Elles permettent le glissement des plans atomiques les uns sur les autres et participent ainsi à la ductilité des matériaux métalliques. Les déformations du réseau cristallin induites par les dislocations peuvent aussi faciliter la diffusion des atomes de soluté et participer à la formation de précipités.

Dans les alliages Al-Zr, il peut exister une précipitation dense de phases riches en Zr largement sous-estimée par la théorie classique de germination. Une piste privilégiée pour expliquer cette précipitation est l'interaction supposée entre les atomes de Zr en soluté avec les défauts environnants qui agissent comme courts-circuits de diffusion. Ces interactions sont d'autant plus présentes dans les alliages soumis à des déformations plastiques intenses où plusieurs types de défauts sont formés en grande quantité.

Dans les semi-conducteurs l'ajout, bien choisi, d'éléments en substitution est

connu pour améliorer les propriétés de conductivité de ces matériaux. Ces éléments d'addition peuvent aussi permettre la formation de phase cristallographique difficilement synthétisable, c'est le cas de l'étain, qui en ajout lors de la croissance de Ga_2O_3, permet la croissance de la phase métastable ε-Ga_2O_3.

Ce chapitre, consacré à l'état de l'art, a pour objectif d'introduire les différents sujets abordés au cours de mon travail de thèse. La première partie rappelle les caractéristiques principales et la métrologie des défauts cristallins qui seront au centre de l'étude. La seconde partie propose une introduction à la déformation plastique sévère, où les couplages entre défauts cristallins seront présentés. La seconde et la troisième partie sont consacrées à l'introduction volontaire de défauts cristallins dans les matériaux, une introduction à la déformation plastique sévère et au dopage seront présentés, ainsi que les couplages et interactions entre les différents défauts formés. Enfin les deux dernières parties sont consacrées aux matériaux étudiés dans cette thèse, des alliages d'aluminium hyper déformés et de l'oxyde de galium dopé à l'étain.

1.2 Défauts ponctuels d'intérêts

1.2.1 Lacunes

Les défauts ponctuels sont les défauts de dimension 0. Ils se caractérisent soit par la présence d'un atome supplémentaire sur un site normalement vacant, soit par la présence d'un atome étranger dans la structure ou alors simplement par l'absence d'un atome sur un site normalement rempli. Les lacunes sont naturellement présentes dans les matériaux cristallins. La concentration de ces défauts augmente avec la température du cristal. Les lacunes peuvent être introduites par d'autres procédés comme les traitements par déformation plastique intense et par irradiation. Les principaux modes de formation des lacunes sont résumés ci-après.

1.2.1.1 Lacunes induites par chauffage puis trempe

Un moyen classique pour créer des lacunes en excès est de chauffer un métal ou alliage à haute température et d'effectuer une trempe afin de piéger ces lacunes dans

les cristaux. Ces lacunes excédentaires peuvent fortement influencer le comportement des matériaux d'intérêt. Par exemple l'alliage Fe-Al a été beaucoup étudié dans la littérature puisque les propriétés physiques et mécaniques de cet alliage sont fortement influencées par l'ordre atomique et les défauts ponctuels [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. Chang *et al.* ont effectué des mesures de microdureté et de concentration de lacunes sur l'alliage Fe-Al contenant 40 à 51 d'Al (% at.) qui a été traité thermiquement à 700 °C puis trempé à l'eau à température ambiante [3]. Ils ont montré que les valeurs de dureté augmentent avec la concentration en Al, tout comme la concentration de lacunes. La forme ressemblante des courbes de dureté et de concentration des lacunes suggère que la dureté, et donc la limite d'élasticité, peuvent être liées à la présence de lacunes dans le réseau. Par ailleurs, les auteurs ont aussi établi que la dureté était proportionnelle à la racine carrée de la concentration des lacunes. Les effets des lacunes produites par trempe sont encore étudiés aujourd'hui sur des alliages plus modernes utilisés dans l'industrie automobile, comme l'Al-Mg-Si [8], ou des alliages de Cu à mémoire de forme [9]. Notons que pour des températures inférieures à 370 °C, l'enthalpie de formation de lacunes dans l'Al a été mesurée à 0,66 eV par spectroscopie d'annihilation de positrons [10]. La fraction atomique à l'équilibre peut alors être calculée en fonction de la température par l'équation suivante :

$$X_v = \exp(-\frac{Q_v}{kT}) \tag{1.1}$$

où Q_v est l'enthalpie de formation de lacunes dans l'Al, k la constante de Boltzmann et T la température absolue. À 230 °C (température d'intérêt lors de cette thèse), la fraction de lacune à l'équilibre est alors de $2{,}3.10^{-7}$.

1.2.1.2 Lacunes formées par irradiation

Tout comme les lacunes formées par traitements thermiques, les lacunes induites par irradiation sont étudiées depuis plusieurs dizaines d'années, en cause, le développement des matériaux destinés aux réacteurs nucléaires. À l'intérieur du réacteur, l'irradiation neutronique entraîne une évolution de la microstructure des aciers ferritiques/martensitiques, en partie due à l'excès de lacunes produites, ce qui peut

fortement dégrader les propriétés mécaniques de ces aciers [11, 12, 13]. L'agglomération des lacunes peut conduire à la formation de défauts de type boucles de dislocation ou à l'apparition de cavités comme l'ont montré A.D. Marwick *et al.* en 1978 (Figure 1.1) où les contrastes blancs en forme de disque sont attribués à des cavités [14].

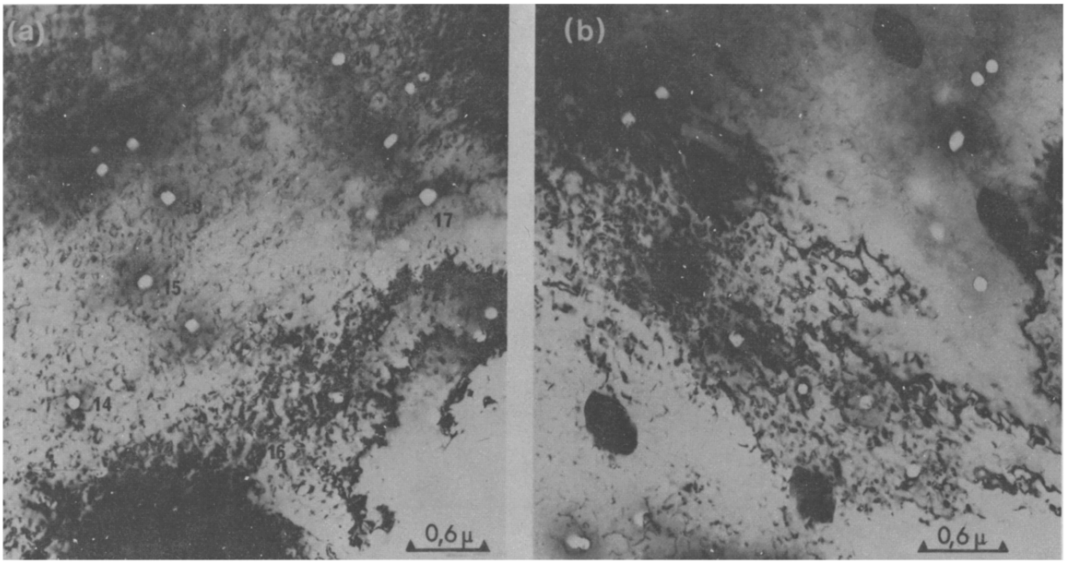

FIGURE 1.1 – Micrographie par MET de l'échantillon a) incliné à 42° avant une analyse aux rayons X de la zone observée. b) incliné à 0° après l'analyse aux rayons X [14].

1.2.1.3 Lacunes induites par déformation plastique sévère

Les défauts ponctuels et notamment les lacunes issues de déformations plastiques sont connues depuis les années 1960 et encore étudiées aujourd'hui [15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22]. Tout comme les matériaux contenant une concentration de lacunes issues d'une trempe, les lacunes contenues dans les matériaux déformés plastiquement modifient leurs propriétés. Récemment, Robson a montré que des concentrations de lacunes excessives produites par la déformation dans un alliage d'Al peuvent être comparables à celles produites par une trempe rapide à partir de températures proches du point de fusion [23]. Une différence clé est que l'annihilation des lacunes excessives induites par la déformation devrait être de deux ordres de grandeur plus rapide que celles dues à la trempe en raison du plus grand nombre de puits de défauts créés par déformation plastique sévère (SPD : Severe plastic deformation),

comme par exemple, les joints de grains. L'auteur a aussi montré que la concentration excessive de lacunes produites par la déformation devrait conduire à des augmentations de diffusivité qui peuvent être supérieures de plus de cinq ordres de grandeur à celle sans déformation en particulier pour les recuits inférieurs à 400 °C. Les lacunes excessives induites par la déformation peuvent avoir un effet important sur l'amélioration de la cinétique de diffusion dans les alliages d'aluminium, accélérant considérablement les processus tels que la germination, la croissance et la coalescence des précipités.

1.2.1.4 Couplage lacunes/précipitations

La ségrégation radio-induite (RIS : Radiation-induced segregation) est un phénomène typique présent dans les aciers irradiés qui est l'interaction préférentielle entre le flux de lacunes, les défauts ponctuels interstitiels et le flux de solutés vers les puits de défauts, typiquement vers les joints de grains [24]. La RIS de Ni a été observée dans des alliages FeCr. Ces alliages ont été irradiés aux ions lourds Ni^{2+} [25, 26], Cu^{2+} [27] ou aux protons [28]. Zheng *et al.* ont observé une ségrégation de Ni (accompagné de Si) aux joints de grains et à la surface des cavités présentes dans l'alliages quelle que soit la taille de la cavité (Figure 1.2) [25]. Dans ces mêmes travaux, ils suggèrent que la présence de Ni et de Si autour des cavités peut contribuer à une croissance plus lente des cavités, ce qui conduit à une meilleure tenue des propriétés mécaniques de l'alliage.

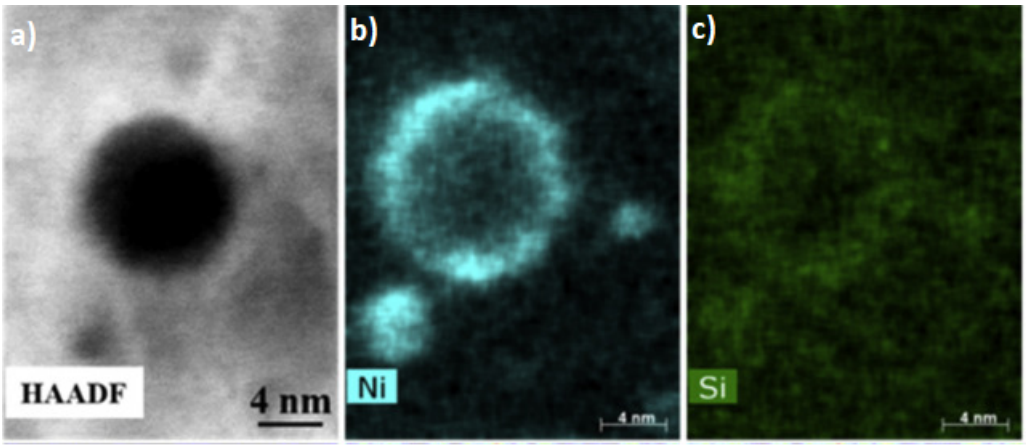

FIGURE 1.2 – a) Image STEM-HAADF d'une cavité dans un alliage Fe-Cr irradié ; b et c) analyse chimique STEM-EDX sur la même cavité [25].

La microstructure des alliages déformés plastiquement est aussi influencée par la

présence d'un excès de défauts (dislocations, lacunes) et des cinétiques de précipitation ont parfois été observées [29, 30, 31]. La précipitation observée a été attribuée à plusieurs mécanismes possibles :

— l'accélération de la germination due à la présence de dislocations [30] ;
— l'accélération de la croissance ou de la coalescence due au mouvement des dislocations (collecteurs de soluté) [31] ;
— l'accélération de la germination, de la croissance ou de la coalescence due à une concentration de lacunes en excès liée à la déformation plastique.

Ce dernier mécanisme a été étudié au cours de différents travaux [17, 30, 32, 33, 34, 35]. L'influence des lacunes sur la précipitation a pu être étudiée soit pendant la déformation plastique [32, 33], soit après qu'un recuit à basse température ultérieur à la déformation [34] ou encore la combinaison des deux, à savoir au cours d'une déformation à chaud [17, 35, 30]. Couturier *et al.* ont étudié l'évolution des précipités pendant une déformation plastique à 120 °C [35]. Ils ont montré que la déformation plastique induit une accélération significative des processus de croissance des précipités dans leur matériau. Il a été démontré que la vitesse de croissance du précipité augmente linéairement avec le taux de déformation et qu'elle est relativement indépendante de la vitesse de déformation. Cet effet a été attribué à la formation par déformation plastique de lacunes qui améliorent la cinétique de diffusion du soluté.

1.2.2 Observation et analyse de défauts ponctuels

Pour expliquer les mécanismes et les interactions se produisant entre les défauts il est important de pouvoir les observer et les analyser quantitativement. Cela peut être rendu possible par l'utilisation d'instruments à haute résolution comme la microscopie électronique en transmission (MET), la sonde atomique tomographique (SAT) ou encore la microscopie ionique à effet de champ (FIM : Field Ion Microscopy).

1.2.2.1 STEM quantitatif

La microscopie électronique en transmission, particulièrement en mode balayage (STEM) est une bonne méthode pour observer les défauts ponctuels. Dans les

meilleures configurations, ce mode d'imagerie permet d'obtenir une résolution inférieure à l'Angström et est capable de distinguer deux atomes de nature chimique différente [36, 37, 38, 39]. La Figure 1.3 est tirée des travaux de L. Krivanek *et al.* [37] sur une monocouche de nitrure de bore (BN). Leur objectif a été d'identifier la nature chimique de deux éléments légers et très proche l'un de l'autre dans le tableau périodique, le bore et l'azote, à partir d'une seule micrographie électronique. Ils ont pour cela utilisé l'imagerie à champ sombre annulaire (ADF) dans un microscope électronique en transmission à balayage (STEM) (Figure 1.3.a). Une telle résolution nécessite des corrections sur les images obtenues afin d'éliminer une partie du bruit de fond (Figure 1.3.b), parfois même des simulations sont nécessaires pour avoir une analyse correcte des contrastes (Figure 1.3.c). Ils ont pu discriminer chaque élément en comparant les intensités collectés (Figure 1.3.d) (intensité normalisée à 1 pour un atome unique de bore).

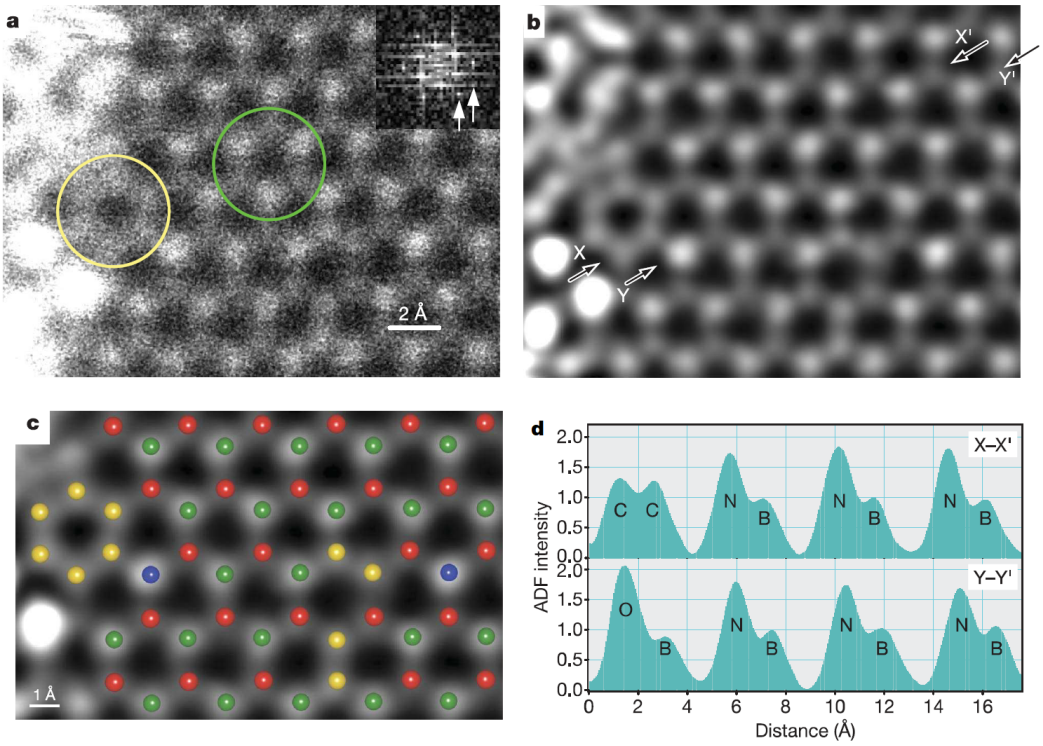

FIGURE 1.3 – a) Image STEM-ADF brute de BN monocouche. b) Image corrigée, lissée et déconvoluée. c) Superpostion de l'image b et d'une simulation DFT (Théorie de la fonctionnelle de la densité) d'une monocouche BN contenant des défauts ponctuels ; Rouge, B ; jaune, C ; vert, N ; bleu, O. d) Profils linéaires montrant l'intensité de l'image (normalisée à un pour un seul atome de bore) en fonction de la position dans l'image b le long de X–X′ et Y–Y′ [37].

Des lacunes isolées peuvent être également observées par microscopie électronique en transmission (MET) Figure 1.4.a [38]. Hong *et al.* ont étudié les défauts ponctuels

dans du bisulfure de molybdène monocouche par STEM-ADF, la structure obtenue a aussi été simulée par calcul *ab-initio*. Sur la Figure 1.4.a, un contraste sombre à l'intérieur des cercles verts est attribué à la présence d'une lacune et dans les cercles rouges sur la Figure 1.4.b, un contraste brillant apparaît alors que c'est un contraste sombre qui apparaît dans le reste de la structure, ce contraste est attribué à des atomes de Mo placés en interstitiels.

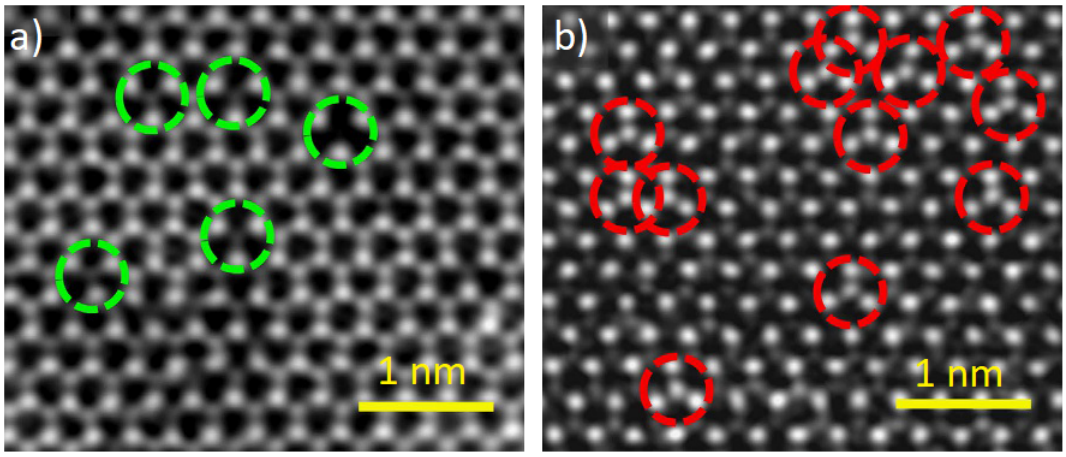

FIGURE 1.4 – Image de STEM de MoS_2. a) Les cercles verts indiquent l'absence d'un atome de Mo sur un site normalement occupé, donc la présence d'une lacune. b) les cercles rouges entourent un atome de Mo placé sur un site interstitiel [38].

1.2.2.2 Sonde atomique et microscope ionique

La SAT est un instrument très sensible à la nature chimique des éléments. La sensibilité de cette technique peut atteindre quelques parties par million comme l'ont montré Koelling *et al.* dans un semi-conducteur où des impuretés de P ont pu être mis en évidence dans des nanofils de Ge [40]. En revanche, la détection d'un unique atome d'impureté reste actuellement très complexe. Cet objectif est difficile à atteindre car tout évènement unique pourrait être confondu avec le bruit (atomes évaporés hors impulsion, bruit intrinsèque du détecteur). La limite de détection actuelle de la SAT (environ 60 % suivant le système de détection utilisé) est un frein pour l'analyse de petits amas ou des lacunes. Cependant dès les années 60, l'observation de lacunes et de cavités a été réalisée par une technique proche de la SAT, le FIM [41, 42]. Plus récemment, Klaes *et al.* ont pu imager par FIM des lacunes dans du W irradié (Figure 1.5.a). En utilisant un algorithme de reconstruction des images FIM, ils ont aussi pu mettre en évidence une cavité dans du W irradié (Figure 1.5.b et c) [43].

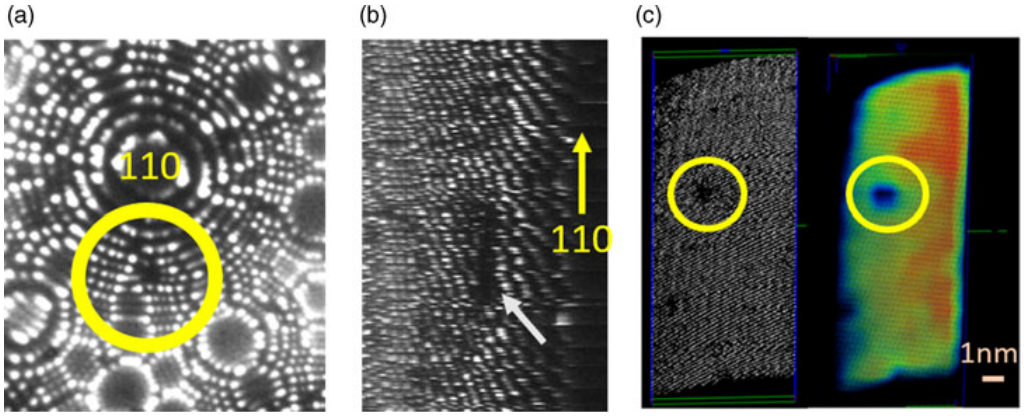

FIGURE 1.5 – Lacunes observées dans l'échantillon de W irradié. a) Contraste sombre et distorsion au centre du cercle jaune sur l'image FIM créée par la présence d'une lacune. b) Contraste sombre allongé sur une coupe transversale d'une séquence d'images FIM. La forme allongée visible est un artéfact due à la reconstruction. c) Zone à faible densité atomique (bleu) dans la reconstruction 3D correspondant à la cavité [43].

1.3 Déformation plastique sévère

1.3.1 Introduction/procédé

Un des procédés utilisés pour introduire des défauts dans un matériau polycristallin est la déformation plastique intense. Les techniques de SPD regroupent les méthodes permettant d'affiner la microstructure d'un matériau grâce à un écrouissage intensif. De très nombreux travaux présentent les résultats obtenus par ce procédé [44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51]. La SPD a été largement utilisée au cours des dernières décennies afin de produire des matériaux à la microstructure ultrafine (taille de grains < 1 µm). Une déformation intense permet d'obtenir des propriétés mécaniques remarquables, qui ne peuvent pas être atteintes par d'autres procédés d'élaboration ou de mise en forme. Les résistances en fatigue, à la rupture ou encore la dureté sont des propriétés qui peuvent être améliorées par la SPD [52, 53, 54]. En contrepartie, les matériaux ayant subi ce traitement subissent une réduction de leur ductilité. Sur la Figure 1.6, Orlova *et al.* présentent l'influence de la SPD sur la microstructure d'un alliage Al-0.4Zr (% poids) [51]. La Figure 1.6.a est une cartographie EBSD (Electron back scattered diffraction) du matériau avec une large microstructure, la taille moyenne des grains est estimée à 2100 nm. Après SPD (Figure 1.6.b), la taille moyenne des grains a diminué, et a atteint 820 nm, la microstructure a été affinée de plus d'un facteur 2. Les grains après SPD ont un taux

de joints de grains à forte désorientation (désorienté à plus de 15°) plus important qu'avant déformation (78 % contre 47 %).

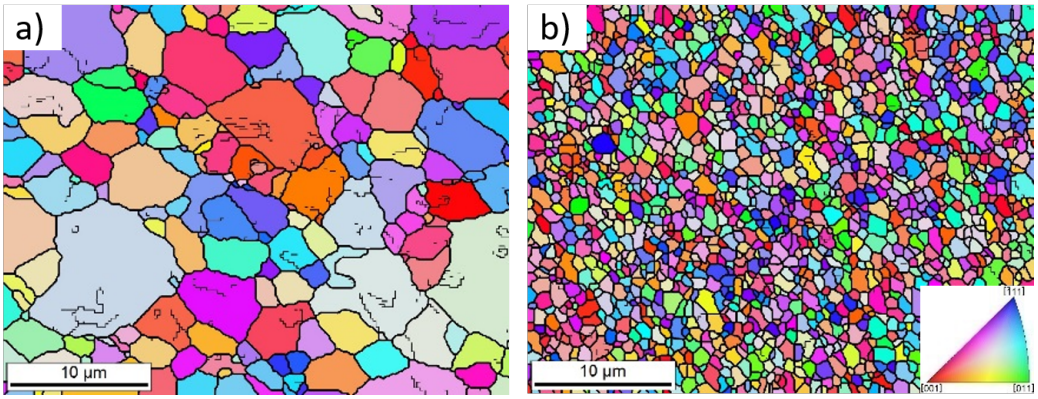

FIGURE 1.6 – Modification de la microstructure par déformation plastique sévère, avant (a) et après déformation plastique sévère (b) [51].

Des études ont permis de mettre en évidence les mécanismes par lesquels l'affinement de la microstructure se déroule en SPD [44, 55, 56, 57]. Tao *et al.* ont schématisé deux mécanismes d'affinements de la microstructure (Figure 1.7) [56]. Lors de la déformation plastique sévère, une grande quantité de dislocations est créée dans les grains. Le traitement SPD procure alors assez d'énergie pour permettre aux dislocations de se déplacer dans le matériau et se regrouper (étapes A1 et B1). Elles peuvent se rassembler en murs denses de dislocations (noté DDW sur le schéma pour Dense Dislocation Wall) ou se rassemblent en enchevêtrements de dislocations (appelé DT pour Dislocation Tangle). Ces murs et enchevêtrements de dislocations vont peu à peu passer sous la forme de sous joints de grains (étapes A2 et B2) puis de joints de grains au fur et à mesure que les dislocations viennent s'y accumuler (étapes A3 et B3). Au cours de la déformation les grains sont donc progressivement fragmentés, et les nouveaux grains ainsi créés sont à leur tour divisés par les mêmes mécanismes (étapes AA12, AA3, BB12 et BB3).

Il existe différentes techniques de SPD qui permettent d'obtenir un affinement de la microstructure du matériau. L'ECAP, pour Equal Channel Angular Pressing, consiste à presser une pièce métallique dans un tube fortement incliné, le matériau subit alors une déformation par cisaillement et un affinement de la microstructure autant de fois que le matériau est passé dans le tube (Figure 1.8.a) [44, 48]. Le laminage est un procédé qui consiste à faire passer un matériau entre deux cylindres, tournant en sens inverse l'un de l'autre [58], pour obtenir une hyper déformation avec cette technique, la solution est d'empiler deux feuilles du même matériau, de

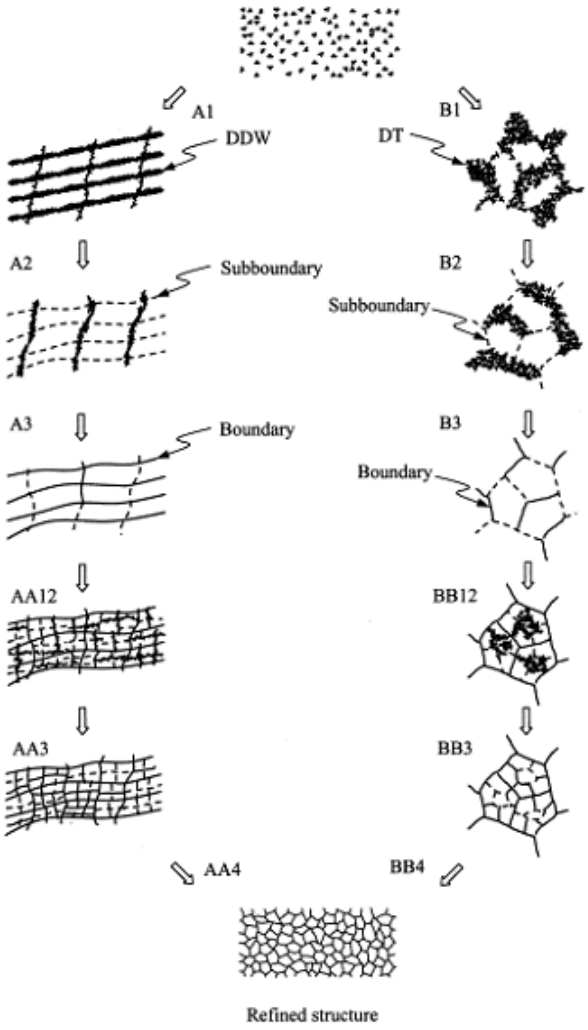

FIGURE 1.7 – Schéma de l'affinement de la microstructure par mouvement des dislocations proposé par Tao *et al.* [56], où le chemin A correspond au mécanisme de d'affinement par murs denses de dislocations, et le chemin B correspond à l'affinement par enchevêtrements de dislocations.

les chauffer et de les laminer (ce qui permet de coller les deux feuilles ensembles), cette feuille est coupée en deux, et le processus est répété, on parle alors de laminage cumulé (ARB pour Accumulative Roll Bonding)(Figure 1.8.b) [59]. La Figure 1.8.c illustre le procédé HPS (High Pressure Sliding) [60], le procédé consiste à placer un échantillon entre deux enclumes et le déformer par cisaillement simple, le piston placé entre les échantillons entraîne la déformation par son déplacement ($\pm$ 1 mm.s^{-1}). Pour éviter le glissement une pression de l'ordre de 2 GPa est appliquée. Enfin, la technique qui a été utilisée pour la réalisation des alliages hyper-déformés étudiés dans cette thèse est le procédé de HPT (High Pressure Torsion) (Figure 1.8.d) [47]. Cette technique est employée depuis trois décennies pour affiner la microstructure

des alliages métalliques. Un échantillon fin est placé entre deux enclumes. L'une d'elle est fixe alors que l'autre fournit un mouvement de rotation en torsion (différentes vitesses de tours par minute sont possibles). Une pression de quelques GPa est appliquée sur l'échantillon pour éviter le glissement [61]. En considérant que la géométrie de l'échantillon reste constante et en négligeant la compression appliquée, la déformation en cisaillement est donnée par [62] :

$$\gamma = \frac{2\pi N r}{h} \tag{1.2}$$

où N est le nombre de tour réalisé par l'enclume, r la distance depuis le centre de l'échantillon et h l'épaisseur du disque. La contrainte est donc générée proportionnellement à la distance du centre de l'échantillon, une distribution inhomogène de la microstructure se développe. La déformation est maximale au bord de l'échantillon et minimale (théoriquement nulle) au centre. Cependant la principale limitation de cette technique par rapport aux autres procédés est le très faible volume possible à déformer.

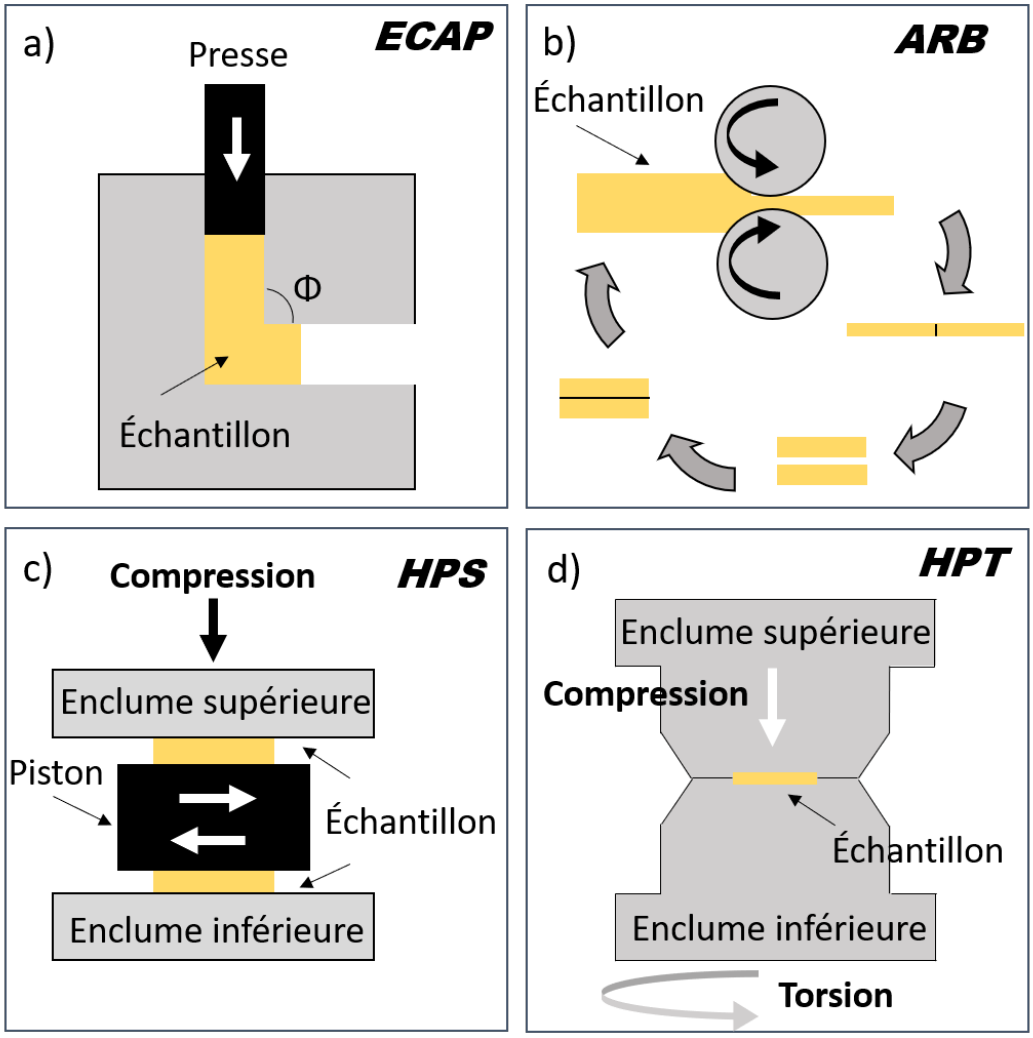

FIGURE 1.8 – Représentation de différentes techniques de déformations plastiques sévères ; a) Equal Channel Angular Pressing - ECAP ; b) Accumulative Roll Bonding - ARB ; c) High Pressure Sliding - HPS ; d) High Pression Torsion – HPT.

1.3.2 Joints de grains hors équilibre

Les méthodes SPD telles que le procédé de HPT produisent avec succès des échantillons aux grains ultrafins (UFG : Ultrafine-grained) et donc la production d'un nombre important de joints de grains. Bien que les joints de grains soient des défauts cristallins non équilibrés, certains joints de grains issus des traitements de SPD sont qualifiés de joints de grains hors équilibre [63, 64, 65, 66, 67]. Cette notion de joints de grains hors équilibre est apparue dans la littérature dans les années 1980 [68, 69]. Un joint de grains hors équilibre peut être défini par trois principales caractéristiques. D'abord l'excès d'énergie dont il dispose au vu des paramètres

géométriques et des conditions données, son énergie interfaciale n'est pas minimale. Puis, la présence d'un champ de contrainte à longue portée, c'est-à-dire la présence de dislocations et d'une structure atomique désordonnée établie à longue distance. Et enfin un volume libre du joint de grains en excès, qui est nécessaire pour s'adapter au décalage du réseau atomique entre deux grains fortement désorientés [44, 67, 70]. Il y a eu plusieurs tentatives pour confirmer le concept de joint de grains hors équilibre par des observations directes de la structure atomique en utilisant la microscopie électronique en transmission à haute résolution. Par exemple, Horita *et al.* [71] ont révélé une configuration en zig-zag des joints de grains dans un alliage de cuivre UFG (Figure 1.9.a). Des configurations similaires ont été rapportées par les mêmes auteurs dans un alliage Al–3 % Mg UFG [72] (Figure 1.9.b). Ces joints de grains fortement déformés ont tourné et se sont aplatis après plusieurs minutes d'irradiation par le faisceau d'électrons. Ces observations, ainsi qu'une densité accrue de dislocations trouvée à proximité de ces joints de grains, ont été considérées comme une preuve de l'état de non-équilibre des joints de grains observés.

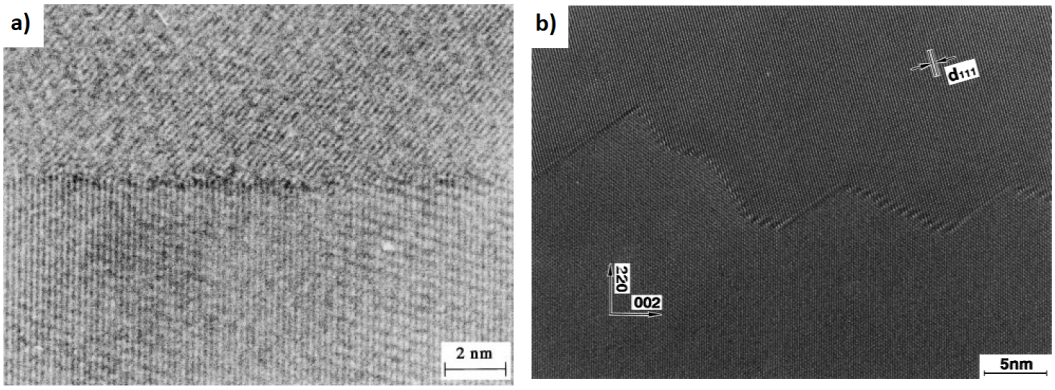

FIGURE 1.9 – Configuration en zig-zag de joints de grains après SPD a) Image haute résolution d'un joint de grains de Ni UFG [71]. b) Image haute résolution d'un joint de grains dans l'alliage Al-3 % Mg [72].

1.3.3 Couplages joints de grains hors équilibre/diffusion

Les joints de grains hors équilibre ainsi obtenus acquièrent des propriétés différentes de celles des joints de grains contenus dans les alliages à gros grains. La présence de joints de grains hors équilibre dans les métaux et alliages fortement déformés plastiquement, tels que Cu [73], Ni [74], Ti [75] ou Cu-Zr [76], ont permis d'observer une plus grande diffusion aux joints de grains par rapport aux alliages non déformés. Toutefois, il existe à ce stade plusieurs chemins de courts-circuits de

diffusion observés dans les matériaux UFG.

Divinski *et al.* proposent une hiérarchie à plusieurs niveaux de chemins de courts-circuits dans les matériaux sévèrement déformés [74], qui peut être illustrée comme sur la Figure 1.10. Dans leur étude, les auteurs suggèrent que les joints de grains à grand angle créés par la déformation (n°1 Figure 1.10) seraient le chemin de diffusion le plus rapide, suivi des joints de grains à grand angle initialement présent dans le matériau (n°2) puis les joints de grains à petit angle (n°3). Ensuite les murs de dislocations (n°4) puis les dislocations simples, et pour finir les macles (n°5) seraient le chemin de diffusion le plus lent. Les auteurs en concluent que les joints de grains modifiés par déformation intense sont caractérisés par un volume libre en excès qui facilite la diffusion des solutés.

Amouyal *et al.* ont aussi pu établir une hiérarchie des courts-circuits de diffusion [76]. Ils ont pu suivre la diffusion des radio-traceurs de ^{63}Ni le long des joints de grains dans un alliage hyper-déformé (par procédé ECAP) de Cu-Zr (0,17 % en poids). Les auteurs ont montré que la diffusivité des joints de grains où la diffusion est lente (joints de grains à faible désorientation que l'on peut associer au chemin n°3 de la Figure 1.10), est semblable avec le coefficient de diffusion de ^{63}Ni mesuré dans les joints de grains de Cu ultra pur à gros grains [77]. La diffusivité y est de plus de deux ordres de grandeur plus lente que le long des joints de grains à diffusivité rapide créés par SPD (que l'on peut associer au chemin n°1 de la Figure 1.10).

D'autres systèmes, qui ne sont pas issus d'une déformation plastique intense, présentent aussi une diffusion rapide au niveau de certains joints de grains. Nuri Choi *et al.* ont révélé, par radio-traceur ^{63}Ni, une diffusivité plus élevée dans un alliage à haute entropie de CoCrFeMnNi produit par fabrication additive non relaxé que dans ce même alliage relaxé à 773 K ou recuit jusqu'à l'obtention de gros grains [78]. Les auteurs ont montré que dans l'alliage non relaxé au moins une fraction des joints de grains est hors équilibre, et suggèrent que cet état de non équilibre des joints de grains est à l'origine de la plus importante diffusivité.

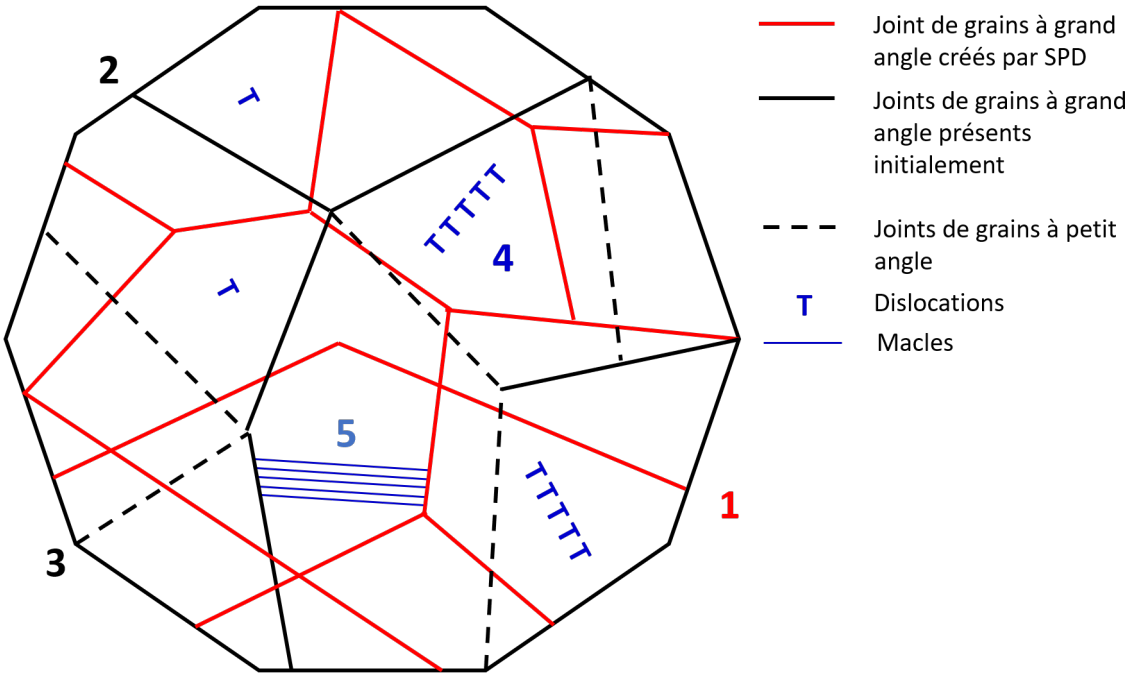

FIGURE 1.10 – Schéma correspondant aux chemins de courts-circuits de diffusion hiérarchiquement organisés dans un matériau UFG. Le chemin 1 (en rouge) représente les joints de grains à grand angle modifiés par la déformation, le chemin 2 (en noir) sont les joints de grains à grand angle non modifiés par déformation. Le chemin 3 (en pointillé noir) sont les joints de grains à petit angle. Le chemin 4 représente les murs de dislocations et les dislocations et le chemin 5 sont les macles.

1.4 Introduction d'impuretés et formation de défauts dans les semi-conducteurs

1.4.1 Dopage

L'introduction d'impuretés dans un matériau fait partie des procédés permettant d'introduire un certain nombre de défauts dans les cristaux. Cette introduction d'éléments peut prendre plusieurs formes, par exemple, fondre deux métaux et les mélanger. Après refroidissement de ce mélange une solution solide peut exister, il s'agit d'un mélange intime à l'échelle atomique dont les atomes du métal B, appelé atomes de soluté, entrent en solution dans le métal A, appelé matrice. Il peut exister une concentration limite (limite de solubilité) en atome de soluté au-delà de laquelle des phases aux propriétés cristallographiques différentes apparaissent, par précipitation notamment. Dans certains cas, les métaux mélangés sont miscibles en toute proportion, comme le cas de l'alliage de l'or avec l'argent. Peu importe les

proportions de l'un et de l'autre, une solution solide continue sera formée. Pour former une solution solide, les atomes minoritaires dans un alliage peuvent entrer en solution avec le métal de base de deux manières, soit en prenant la place des atomes majoritaires et donc en se substituant à eux, c'est alors une solution solide de substitution, soit en se plaçant aux interstices de la matrice, c'est alors une solution solide d'insertion.

Une seconde méthode pour introduire des atomes étrangers dans un autre matériau est le dopage. Cette méthode permet de contrôler précisément le taux d'atomes introduit. C'est un procédé très utilisé dans le domaine des semi-conducteurs. Deux méthodes sont principalement utilisées pour effectuer le dopage d'un matériau, la diffusion thermique et l'implantation ionique. Une troisième méthode de dopage consiste à incorporer le dopant pendant le processus de croissance du matériau.

La diffusion thermique consiste à faire diffuser le dopant à partir de la surface. Le dopant peut être obtenu à partir d'une source solide, liquide ou gazeuse. Le dopage est généralement effectué à haute température, permettant d'accélérer la diffusion des espèces dopantes dans le matériau. Avec cette méthode de dopage, la concentration en atomes est proportionnelle à la distance depuis la surface. Le dopage est fort proche de la surface et plus faible lorsqu'on s'en éloigne. Le dopage par implantation ionique consiste à introduire des atomes ionisés dans le matériau. Les ions projectiles sont envoyés avec suffisamment d'énergie pour pénétrer l'échantillon. Cette technique permet un contrôle précis de la quantité d'ions implantés et du profil de concentration du dopant. Le profil de concentration dépend de l'atome implanté, du matériau cible et de l'énergie des ions. Contrairement au dopage par diffusion, l'implantation se réalise à faible température, mais présente des inconvénients. Lors du bombardement ionique le réseau cristallin est fortement endommagé, certains atomes du réseau sont hors de leurs positions d'équilibre créant un grand nombre de défauts. Après un dopage par implantation un recuit thermique est indispensable pour restaurer le réseau cristallin initial, cette fois-ci dopé. Lorsque que le dopage est directement réalisé pendant la croissance du matériau, comme ça peut être le cas pour des croissances par épitaxie, les impuretés sont directement mélangées aux matériaux sans créer de forte contrainte sur le réseau cristallin (contrairement à l'implantation ionique), un recuit thermique post synthèse n'est alors pas nécessaire.

1.4.2 Effet d'un dopage sur la conductivité des semi-conducteurs

Le dopage est principalement utilisé dans le domaine des semi-conducteurs. Les défauts ponctuels induits par le dopage, en particulier la substitution, sont exploités afin de modifier les propriétés de conductivité des matériaux. En contrôlant parfaitement l'ajout d'impureté, les matériaux semi-conducteurs peuvent obtenir une plus haute conductivité électrique en augmentant le nombre de porteurs libres qu'ils contiennent, c'est-à-dire le nombre d'électrons ou de trous libres.

Il existe deux types de dopage, le dopage de type n se caractérise par l'ajout d'atome ayant un électron de valence de plus que les atomes qu'il substitue, par exemple, le Phosphore dans le Silicium (Figure 1.11.a). Chaque atome de P va créer une liaison covalente avec les 4 atomes de Si positionnés à côté, et son 5ème électron de valence sera libre. Ici le P est considéré comme un atome donneur d'électron et on obtient alors une conduction par électrons, libres de bouger dans la bande de conduction. Pour le dopage de type p, les atomes ajoutés lors du dopage ont un électron de valence en moins que les atomes du réseau hôte, comme le Bore dans le Si (Figure 1.11.b). Cette fois-ci les trois électrons de valence du B vont former une liaison de valence avec 3 des 4 Si environnant, la 4ème liaison sera incomplète et contiendra qu'un seul électron, cette liaison a besoin de recevoir un électron pour être complète, alors les atomes de B sont appelés atomes accepteurs d'électrons. Cette carence en électron est appelée un trou, c'est alors une conduction par trous libres.

1.4.3 Interaction des impuretés avec les défauts

Les impuretés présentes dans un alliage, qu'elles y soient insérées volontairement ou non, peuvent interagir avec les défauts du matériau. Dans quelques alliages ces impuretés peuvent considérablement affecter la croissance et la stabilisation de certaines phases. On retrouve plusieurs études sur la croissance d'alliages Co-Si dopés (Ge, Cr, Nb, Ti, Ta, W) [79, 80, 81]. Ces études ont montré que le choix de l'élément dopant influe directement sur plusieurs paramètres cristallins, comme la taille des grains et leurs orientations (une orientation épitaxiale peut être observée), la phase produite (CoSi ou $CoSi_2$), la température à laquelle les phases se forment.

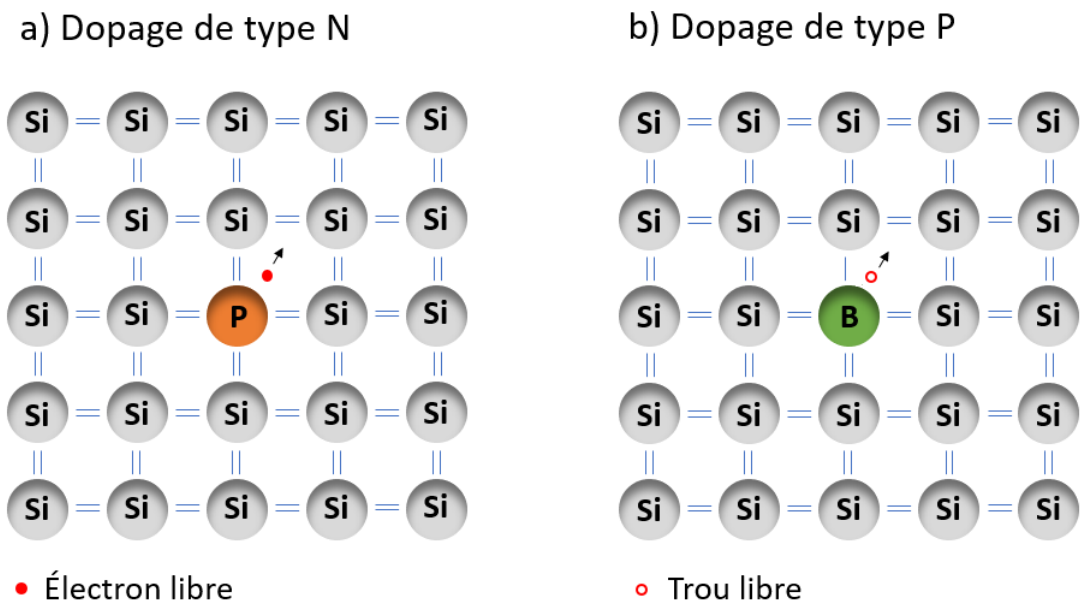

FIGURE 1.11 – a) Dopage du Si au P, dopage de type n. b) Dopage du Si au B, dopage de type p.

En sonde atomique tomographique, les défauts étendus peuvent être étudiés et visualisées de façon indirect. Lorsque les dislocations ou les joints de grains sont porteurs d'une concentration suffisante d'impuretés ils deviennent visibles lors de la reconstruction. Cette interaction entre les impuretés et les défauts a permis de montrer par SAT dès 1999 des nuages d'impuretés de bore qui se regroupent autour de dislocations dans l'aluminium, appelés atmosphère de Cottrell (Figure 1.12.a) [82], ou encore la possibilité d'observer des boucles de dislocations riches en Ni dans du Si [83] (Figure 1.12.b).

Dans de nombreux cas, les reconstructions tridimensionnelles à partir de la tomographie par sonde atomique ne sont pas suffisamment précises pour résoudre les caractéristiques cristallographiques telles que les plans du réseau atomique, les bandes de cisaillement, les défauts d'empilement, les dislocations ou les joints de grains. Par conséquent, une caractérisation cristallographique corrélative est requise, exactement au même endroit de l'échantillon, en plus de la sonde atomique. Plusieurs groupes de recherche ont proposé des études portant sur la microscopie corrélative entre la MET et la SAT [84, 85, 86, 87, 88], notamment à l'institut Max Planck en Allemagne.

Herbig *et al.* ont travaillé sur un alliage FeC étiré à froid puis recuit 2 min at

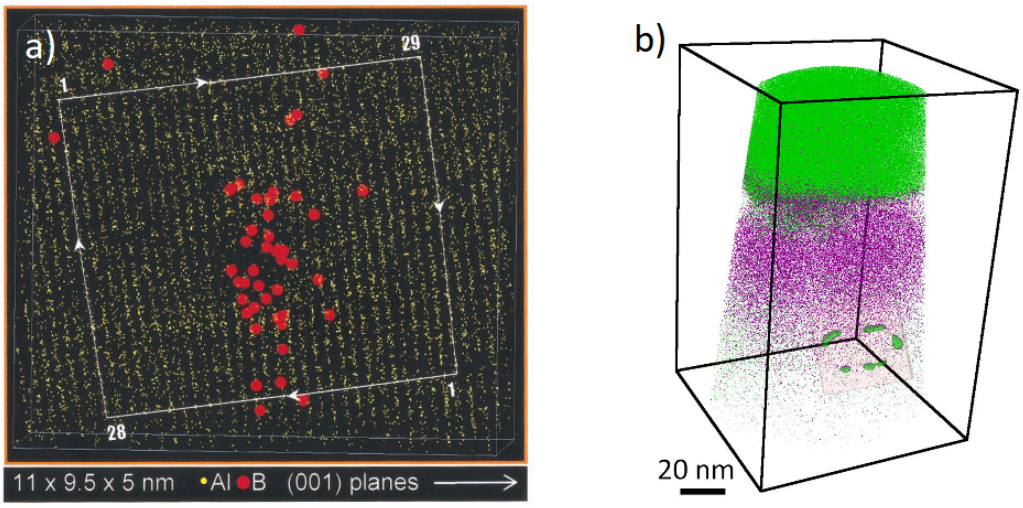

FIGURE 1.12 – a) Impuretés de B autour d'une dislocation dans l'Al (atmosphère de Cottrell) observées par SAT [82] b) Boucle de dislocations enrichies en Ni observée par SAT [83].

400 °C pour créer une microstructure composée de grains d'un diamètre moyen d'environ 30 nm [84]. L'échantillon a été usiné en forme de pointe avec un rayon de courbure inférieur à 50 nm afin d'être analysé en MET (Figure 1.13.a et d) puis en SAT (Figure 1.13.b). Ils ont, d'une part, montré une ségrégation du C sur les joints de grains et que la concentration de C était plus important dans joints de grains à forte désorientation. Dans leurs travaux suivant [85, 86], la diffraction par nanofaisceaux (NBD : nanobeam diffraction) a été ajoutée à leur approche corrélative leur permettant d'obtenir des cartographies d'orientations et des gradients d'orientations des joints de grains étudiés.

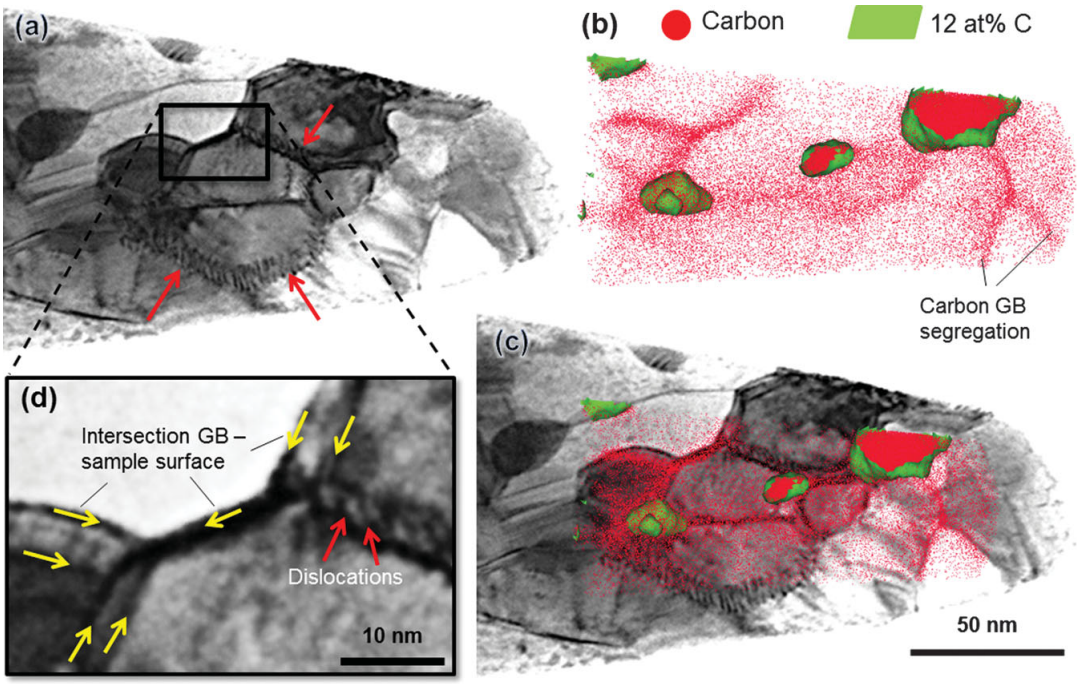

FIGURE 1.13 – a) Micrographie STEM en champ clair d'un échantillon de FeC. Les flèches rouges marquent les lignes de dislocations le long des joints de grains à petit angle de désorientation. b) Projection d'une reconstruction 3D de SAT. Les points rouges marquent les atomes de carbone. Les carbures sont en vert (12 at. % en isoconcentration). c) Superposition de l'image a et b. d) Agrandissement de la zone centrale de l'image a, avec les flèches jaunes qui montrent l'intersection des joints de grains avec la surface supérieure/inférieure de l'échantillon [84].

1.5 Alliages Al-Zr

1.5.1 Alliage binaire Al-Zr

L'aluminium, de par son faible coût et sa faible densité, est un matériau très utilisé dans l'industrie automobile [89], aéronautique [90] ou dans le domaine du transport électrique [91]. Cependant ses faibles performances mécaniques et thermiques limitent ses applications. Il existe plusieurs méthodes pour améliorer considérablement ses propriétés comme l'ajout d'un élément d'alliage accompagné de traitements thermiques ou les traitements mécaniques, comme les procédés SPD.

L'ajout d'autres éléments tels que Si, Mg, Cu, Zn et le Zr ont été largement utilisés pour modifier la résistance des alliages d'Al [49, 92, 93, 94, 95]. Parmi les

alliages binaires possibles c'est l'Al-Zr qui a été étudié au cours de cette thèse. Le Zr est élément attractif puisque la faible diffusivité de celui-ci permet d'améliorer la stabilité thermique des alliages d'Al [96].

La diffusion du Zr dans l'Al est un paramètre important dans le développement de ces alliages, voulus stables à haute température. Si l'élément ajouté à l'Al a un coefficient de diffusion élevé, la mobilité des solutés sera rapide dès que la température de l'alliage sera augmentée, entraînant ainsi un changement de microstructure et donc une modification des propriétés électriques et mécaniques. À l'opposé, le Zr est un élément d'addition à faible diffusivité pouvant entraîner une dense précipitation à l'échelle nanométrique stable jusqu'à 350 °C.

Actuellement, les alliages d'aluminium contenant de 0,1 à 0,4 % en poids de Zr sont considérés comme des matériaux prometteurs pour satisfaire aux exigences de stabilité thermique et de résistance pour le transport d'énergie (fils électriques) [97, 98, 99, 100]. Ces propriétés thermiques et mécaniques sont liées à l'ajout d'une faible quantité de Zr et d'un vieillissement prolongé (jusqu'à 400 h) à haute température qui permet la formation de très fins précipités Al_3Zr cohérents et thermodynamiquement métastables de structure $L1_2$ [93, 101]. Ces précipités, qui ont un paramètre de maille légèrement différent de l'Al, peuvent épingler les joints de grains en mouvement et limiter la croissance des grains lorsque le matériau est exposé à des températures élevées. Ceci permet d'atteindre une stabilité des propriétés mécaniques lors de fonctionnement à haute température [93, 101]. Ces précipités limitent aussi le déplacement des dislocations dans les grains, et donc la ductilité du matériau. Dans la structure $L1_2$, les atomes d'Al et Zr sont ordonnés suivant un réseau cubique face centré (CFC), où les atomes d'Al se retrouvent aux centres des faces et les atomes de Zr aux sommets des arrêtes du cube (Figure 1.14).

La Figure 1.15 représente le diagramme de phase de l'alliage Al-Zr stable et métastable pour la partie riche en aluminium. La ligne horizontale à 660,8 °C représente température en dessous de laquelle il n'y a plus de phase liquide dans l'alliage. À cette température la limite de solubilité du Zr dans l'Al est de 0,083 % (at. %). Les traitements thermiquement effectués sur les échantillons étudiés ici ont été au maximum de 375 °C et la composition nominale en Zr des alliages était au maximum de 0,4 (% poids). Nous nous attendons alors à obtenir des précipités principalement métastables Al_3Zr de structure $L1_2$.

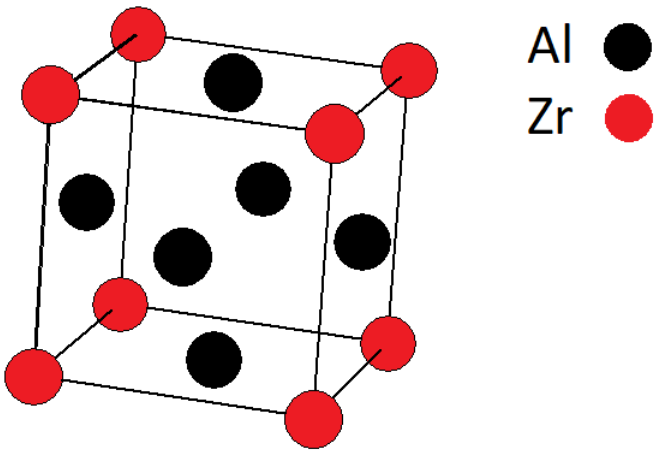

FIGURE 1.14 – Structure $L1_2$ de la phase Al_3 Zr.

La très lente diffusion du Zr dans l'Al ne permet pas d'expliquer les observations de précipitations stables ou métastables dans le système Al-Zr préalablement déformé. L'interaction entre les défauts cristallins et les atomes de soluté est une piste intéressante pour expliquer cette précipitation. Purjan Pun *et al.* ont suggéré, par une étude en dynamique moléculaire, que les dislocations (principalement les dislocations vis) agissaient comme canaux de diffusion rapide pour les atomes de soluté dans un alliage d'aluminium et que les lacunes et les interstitiels n'apporteraient que des contributions mineures [103]. Nicolas Masquelier a montré que la théorie classique de germination dans un alliage d'Al-Zr n'était pas suffisant pour expliquer le flux de germination d'Al_3Zr dans un alliage fortement déformé par laminage [104]. Pour obtenir des résultats théoriques cohérents avec les observations de microscopie, il était non seulement nécessaire de prendre en compte le rôle de courts-circuits de diffusion des dislocations mais qu'il fallait aussi considérer le phénomène de restauration des dislocations, c'est-à-dire tenir compte de la mobilité des dislocations pendant un traitement thermique. Le mouvement des dislocations permettrait d'accélérer la diffusion d'un plus grand nombre d'atome de Zr en soluté.

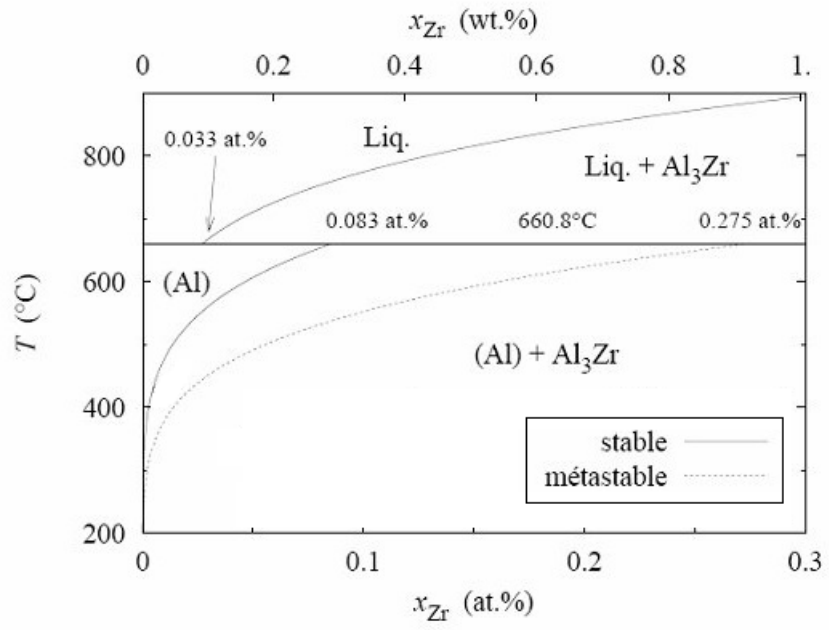

FIGURE 1.15 – Diagramme de phase zone Al-Zr (partie riche en Al) [102].

1.5.2 Alliages ternaires Al-Zr-X

Toujours à la recherche de meilleures performances électriques et mécaniques dans les alliages à base d'Al, l'ajout d'un troisième élément permet d'augmenter encore la tenue mécanique des alliages et leur stabilité thermique [93, 101, 105]. Par exemple, Fine et ses collaborateurs ont suggéré qu'une meilleure stabilité thermique pouvait être atteinte en diminuant l'écart des paramètres de maille entre les précipités d'Al_3Zr et la solution solide d'Al [106, 107]. Ils ont montré que l'ajout des éléments Ti, ou V permettait alors la réduction du paramètre de maille des précipités Al_3Zr stables ($D0_{23}$) et métastables ($L1_2$) et ainsi réduire l'écart avec la matrice d'Al. Zhang *et al.* ont, quant à eux, étudié l'effet de l'ajout d'une petite quantité d'Y (0,08 et 0,16 % poids) dans un alliage d'Al-0,30Zr (% poids) sur les propriétés électriques et mécaniques [108]. Ils ont observé que la taille de grains était dépendante du taux de Y dans l'alliage (Figure 1.16). À l'état brut et sans ajout de Y, la taille de grains est de 592 µm (Figure 1.16.a). Avec des ajouts de 0,08 % et 0,16 % Y, la taille des grains diminue de manière significative à respectivement 396 µm et 291 µm (Figure 1.16.b et c).

Ils ont aussi montré que les précipités $Al_3(Zr,Y)$ de structure $L1_2$ dans un alliage Al-Zr-Y ont une plus grande densité et sont de plus petites tailles que les précipités

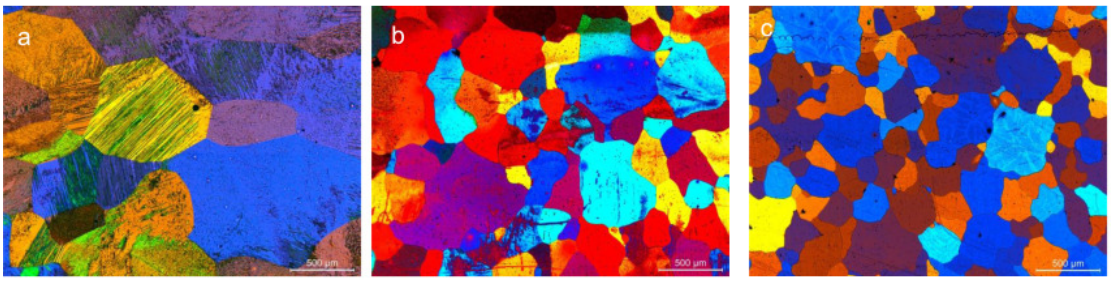

FIGURE 1.16 – Micrographies optiques des alliages bruts Al-0,30Zr (a), Al-0,30Zr-0,08Y (b) et Al-0,30Zr-0,16Y (c) [108].

Al_3Zr ($L1_2$) présents dans les alliages Al-Zr lors d'un vieillissement à 450 °C pendant 50h. Ils ont aussi comparé les propriétés électriques et mécaniques de ces alliages. La conductivité électrique est améliorée avec l'ajout d'Y, qui passe de 58 % IACS (pour International Annealed Copper Standard, ce qui correspond au % de la conductivité d'un métal par rapport au cuivre pur recuit) à plus de 60 % (Figure 1.17.a). Ils ont aussi montré que la dureté était plus importante plus le taux d'Y était élevé dans l'alliage (Figure 1.17.b). Ils attribuent cette augmentation de dureté à l'affinement des grains causé par la plus grande densité de précipitation de $Al_3(Zr,Y)$ dans l'alliage Al-Zr-Y qui limite la recristallisation du matériau lors du vieillissement.

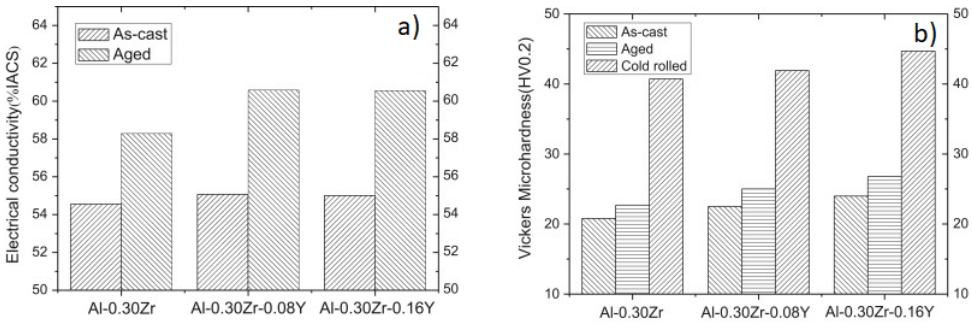

FIGURE 1.17 – a) Conductivité électrique des alliages d'Al–Zr–(Y) bruts et vieillis. b) Dureté des alliages d' Al–Zr-(Y) bruts, vieillis ou laminés [108].

L'ajout d'un troisième élément à l'alliage Al-Zr permet d'obtenir des précipités nanométriques uniformément distribués de Al_3Zr qui sont stables et qui empêchent la croissance des grains à des températures élevées, ce qui assure une bonne stabilité thermique des propriétés jusqu'à 150-230 °C. La combinaison d'un ajout d'un élément plus un vieillissement atteint aujourd'hui ses limites et d'autres moyens doivent être trouvés afin de continuer à améliorer ces alliages.

1.5.3 Alliage binaire Al-Zr soumis à la déformation plastique intense

Le traitement par déformation plastique sévère (SPD) peut être une approche efficace pour améliorer la résistance de divers métaux et alliages, et ainsi atteindre les propriétés obtenues par les alliages ternaires. Ces améliorations sont principalement dues de la formation d'une structure à grains ultrafins et également en raison de l'introduction d'une densité accrue de défauts dans le réseau cristallin [44, 109, 110]. Ces dernières années, l'effet de la SPD sur les propriétés physiques et mécaniques des alliages d'aluminium avec une faible concentration de zirconium a été étudié [51, 111, 112, 113, 114, 115]. Dans un alliage Al-0,4Zr (% poids), Orlova *et al.* ont montré qu'un traitement HPT entraînait un affinement de la taille de grains (2100 nm à 820 nm) et la dissolution de la majeure partie des précipités riches en Zr (Figure 1.18). La densité de précité est estimée à $3{,}6.10^{21}$ m^{-3} avant traitement HPT, puis de $6{,}5.10^{18}$ m^{-3} après déformation. Le traitement HPT permettait aussi une augmentation de la résistance (de 95 à 118 MPa) et une diminution de la conductivité (58,8 % à 55,8 % IACS).

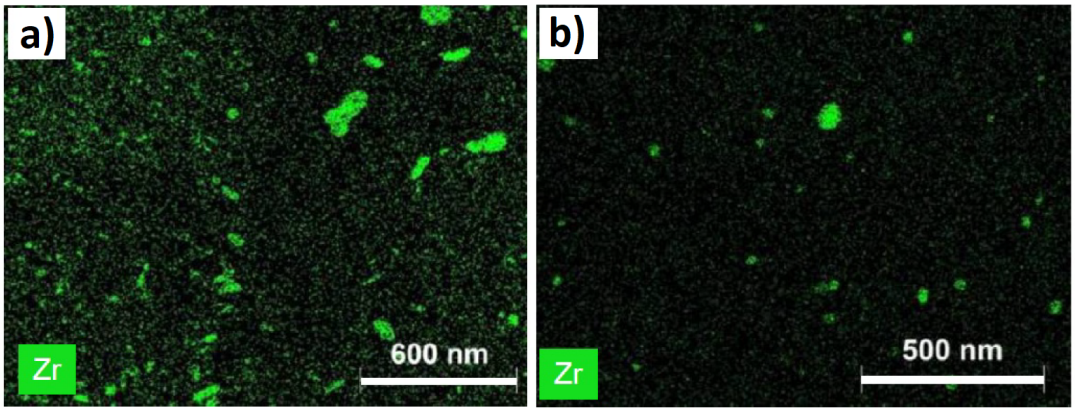

FIGURE 1.18 – a) Cartographie EDX du Zr après traitement thermique. b) cartographie EDX après traitement thermique puis traitement HPT [51].

Pour améliorer les conductivités électriques de l'alliage après traitement HPT, Orlova *et al.* ont proposé l'ajout d'un court traitement thermique à basse température. La conductivité électrique a effectivement été améliorée passant donc de 55,8 % à 58,3 % IACS et la résistance a elle aussi été améliorée, atteignant 142 MPa après un recuit à 230 °C pendant 1h. Dans d'autres travaux, ce même groupe de recherche a continué d'étudier l'effet d'un recuit sur les alliages traités par HPT [111, 112]. Ils ont montré que la limite d'élasticité et la conductivité de l'alliage Al-0,4Zr déformé plastiquement par HPT augmentaient en fonction du temps de recuit (Figure 1.19.a

et b) [111]. Ils ont aussi montré sur ce même alliage, que pour un recuit d'une heure à 230 °C, la dureté maximale était atteinte et pour une température de recuit supérieure à 230 °C, la dureté diminuait (Figure 1.19.c) [112]. Selon eux, les raisons les plus probables de ces changements de propriétés sont la relaxation des joints de grains hors équilibre et la formation de précipités situés aux joints de grains.

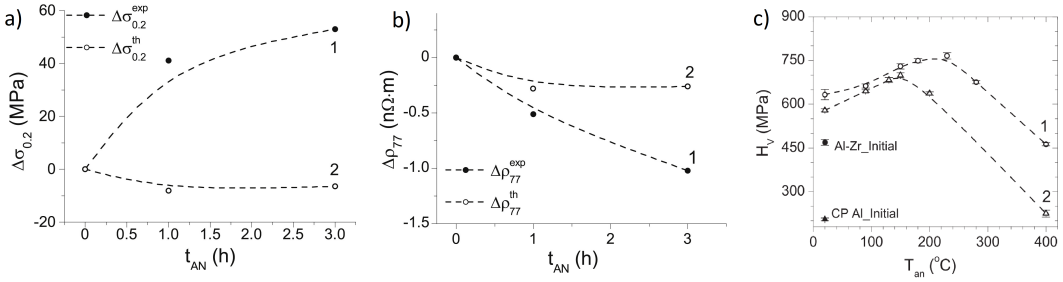

FIGURE 1.19 – : a) Modification de la limite d'élasticité due au recuit par rapport au temps de recuit : La courbe 1 correspond aux valeurs expérimentales et la courbe 2 aux estimations théoriques obtenues à partir des changements de paramètres de microstructure [110]. b) Modification de la résistivité électrique à 77 K due au recuit en fonction du temps de recuit (t_{AN}) pour l'alliage Al-0,4Zr après HPT puis un recuit à 230 °C, valeurs expérimentales (courbe 1) et estimations théoriques (courbe 2). c) Microdureté (H_v) en fonction de la température de recuit de l'alliage Al-Zr traité par HPT (courbe 1) et de l'alliage pur Al traité par HPT (courbe 2) [111]. La durée de chaque recuit était de 1h. Les valeurs de H_v avant le traitement HPT sont également présentées [112].

La précipitation d'Al_3Zr (de phase $L1_2$ ou $D0_{23}$) est au cœur des propriétés électriques et mécaniques des alliages Al-Zr c'est pourquoi plusieurs travaux ont été menés afin de comprendre la cinétique du Zr dans l'Al. Le couplage entre les défauts, ponctuels ou bi-dimensionnels, et les atomes de Zr semblent être le point de départ de cette cinétique accélérée. Il a déjà été montré que les dislocations agissaient comme courts-circuits de diffusion et permettaient d'accentuer la formation de précipités riches en Zr [93, 116]. Cependant, la seule prise en compte des interactions dislocations-solutés ne permettent pas d'expliquer toute la cinétique de précipitation du Zr dans l'Al, en particulier dans les alliages ayant subi une déformation plastique intense. Le rôle des joints de grains et des lacunes doit encore être étudié afin de comprendre leurs contributions à la cinétique de précipitation observée dans les alliages Al-Zr.

1.6 Oxyde de gallium

L'oxyde de gallium est un oxyde transparent conducteur, appelé TCO (pour Transparent Conductive Oxide). Ces matériaux sont définis par deux caractéristiques, ils doivent être de bons conducteurs électriques et être transparents dans un large domaine spectral autour du visible. Les premières études sur ces oxydes seraient attribuées à Baedeker, qui en 1907 aurait conçu un film mince de CdO combinant transparence dans le domaine visible et conduction électrique [117]. Depuis quelques dizaines d'années l'essor des nouvelles technologies telles que les écrans plats ou les cellules photovoltaïques ont conféré un grand intérêt au développement de ces oxydes. L'oxyde de galium est aussi très prometteur dans les appareils électroniques de haute puissance et de haute tension en raison de sa très bonne stabilité chimique et sa capacité à supporter de très forts champs électriques (tension de claquage) due à sa large bande interdite (environ 4,9 eV). Le champ critique supporté par la phase β-Ga_2O_3 est estimé à 8 MV.cm^{-1}. Un résultat prometteur puisque sa production peut être effectuée en grande quantité et pour un coût moindre par rapport au diamant (10 MV.cm^{-1} de champ critique). Récemment des chercheurs ont réussi à atteindre une valeur de tension de claquage de 13,2 MV.cm^{-1} en dopant β-Ga_2O_3 avec du Zn [118]. Ce sont pour ses raisons que la phase β-Ga_2O_3 monoclinique est la structure la plus étudiée du polymorphe Ga_2O_3. Elle est aussi connue pour être la plus stable, à la fois chimiquement et thermiquement, avec un point de fusion autour de 1800 °C. Cependant, la structure monoclinique β-Ga_2O_3 présente plusieurs contraintes qui freinent son développement. Le β-Ga_2O_3 a une structure monoclinique (groupe spatial $C2/m$), cette structure particulière rend difficile la croissance de films de haute qualité sur des hétérosubstrats, et a généralement des propriétés physiques anisotropes (telles que les propriétés thermiques, vibrationnelles et optiques) [119, 120, 121, 122]. De plus, les monocristaux sont sujets au clivage, c'est-à-dire à se fracturer selon une direction cristallographique bien particulière, ce qui pose de sérieux problèmes pour la fabrication à grande échelle. Les chercheurs se tournent peu à peu vers les 4 autres structures du Ga_2O_3 qui sont métastables ; α, ε, γ et σ. Les paramètres de mailles expérimentaux des 5 structures sont présentés Tableau 1.1.

Structure de la phase de Ga_2O_3	**Paramètres de maille (Å)**
β-monoclinique	a=12,23 ; b=3,04 ; c=5,80 ; β=103,7° [123]
ε-hexagonale compacte	a= 2,90 ; b=8,73 ; c=9,26 [124]
α-hexagonale	a=4,983 ; c=13,433 [125]
γ-spinelle	a=8,35 [126]
σ-cubique	a=9,52 [127]

TABLE 1.1 – Rapport m/n de certains ions moléculaires composés de Ga et O détectés lors d'une expérience de sonde atomique assistée par laser.

1.6.1 Phase ε du Ga_2O_3

Récemment, les chercheurs se sont interrogés sur les autres phases existantes du composé Ga_2O_3, notamment la phase ε qui est considérée comme la seconde phase la plus stable (après β) [128, 129]. La bande interdite de ε du Ga_2O_3 a été mesurée comme étant aussi large que la phase β soit environ 4,9 eV. Cependant sa structure cristalline n'était pas claire et est restée obscure jusqu'à ce que Playford *et al.* identifient en 2013 la structure cristalline de l'ε-Ga_2O_3 comme un système hexagonal hautement symétrique avec le groupe spatial $P6_3mc$ [124] (donc une anisotropie moindre que le phase β, ce qui la rend particulièrement attractif). La structure est constituée d'un empilement compacte 4H (séquence ABAC) d'atomes d'oxygène le long de l'axe c, où les atomes de Ga désordonnés occupent une partie des sites octaédriques et tétraédriques pour donner la stœchiométrie 2 :3 (8 :12) [124, 130, 131, 132] (Figure 1.20). Cette structure hexagonale est donc la même que les matériaux ZnO, SiC, GaN ou le saphir c-plane [133], ce qui ouvre la possibilité de fabriquer des dispositifs optoélectroniques combinant l'ε-Ga_2O_3 avec d'autres semi-conducteurs hexagonaux à large bande interdite.

De plus, une étude théorique de Maccioni *et al.* suggère que ε-Ga_2O_3 a une grande polarisation spontanée et pourrait être utilisé pour générer des gaz d'électrons bidimensionnels à haute densité [128]. Leurs prédictions théoriques ont été confirmées par une autre étude dans laquelle la ferroélectricité du ε-Ga_2O_3 a été observée pour la première fois, tout polymorphe de Ga_2O_3 confondus [131]. Cette même étude suggère que même si la phase ε est métastable, une fois stabilisée, elle ne retransformera pas en l'état stable β. Les propriétés physiques uniques du ε-Ga_2O_3 permettent la fabrication de dispositifs électroniques utilisant soit du ε-Ga_2O_3 pur soit la combinaison de ε-Ga_2O_3 et d'autres matériaux à large bande interdite.

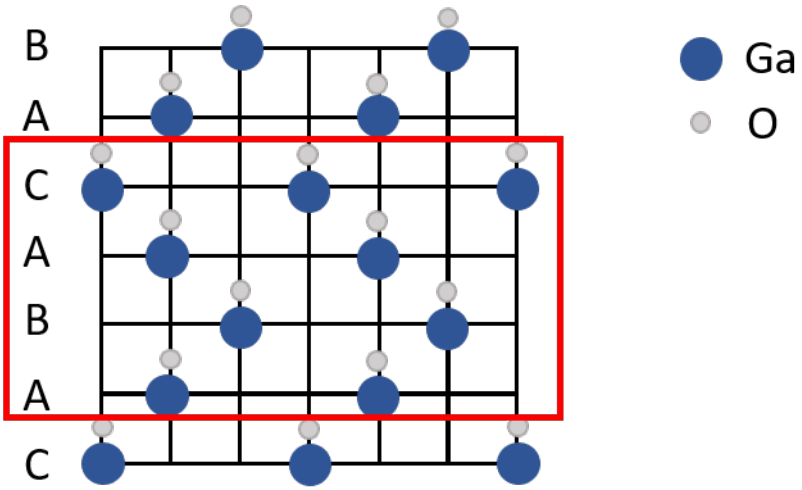

FIGURE 1.20 – Représentation de la structure cristallographique hexagonale compacte 4H (séquence ABAC) de la phase ε-Ga_2O_3 dans l'orientation $[11\bar{2}0]$.

1.6.2 Ga_2O_3 dopé à l'étain

L'une des limites du Ga_2O_3 (phase β ou ε) est sa faible conductivité. Le Ga_2O_3 intrinsèque présente une conductivité de type n induite par des lacunes en oxygène [134, 135]. Cependant, la résistivité est élevée car les lacunes d'oxygène sont des donneurs profonds avec une énergie d'ionisation d'environ 0,7 ± 0,2 eV [136, 137]. Pour remédier à cette résistivité, les éléments du groupe IVb du tableau périodique sont des candidats naturels comme défauts donneurs dans le Ga_2O_3, lorsqu'ils se substituent aux cations Ga. En effet, il a été démontré que Si, Ge et Sn sont des dopants efficaces de type n, pour la phase β-Ga_2O_3 obtenue par des méthodes différentes. Dans ce cas, ces substitutifs créent des états donneurs peu profonds fermés au bas de la bande de conduction de Ga_2O_3 (énergie d'ionisation $\leq$ 60 meV [138, 139]). Ainsi, les électrons supplémentaires peuvent être activés comme porteurs libres, déplaçant le niveau de Fermi au-dessus du minimum de la bande de conduction et rendant le système métallique [136, 140]. Au-delà de conférer un dopage de type n au matériau, l'ajout de Sn lors de la croissance de Ga_2O_3 a un effet particulier sur la phase ε. En 2013, lors des premières caractérisations de la phase cristalline de ε-Ga_2O_3, les échantillons préparés par Playford *et al.* souffraient d'une faible pureté de phase, le meilleur matériau était un mélange de ε-Ga_2O_3 (57 %) et de β-Ga_2O_3 (43 %) [124]. Kracht *et al.* à l'Université de Brême [141] ont eu pour objectif de synthétiser du Ga_2O_3 sous la forme cristalline ε stable et pure. Pour cela, ils ont étudié l'influence de l'ajout de Sn lors de la croissance du Ga_2O_3. La synthèse a été effectuée à 700 °C

par épitaxie à jet moléculaire assistée par plasma sur un substrat d'Al_2O_3 orienté en (0001). Le Ga et le Sn ont été injectés par des cellules d'effusions, où leur flux est contrôlé par le obturateur de la cellule. Et enfin, une source de plasma est utilisée pour introduire l'O. Ils ont ainsi pu mettre en évidence la croissance, assistée par Sn, d'une phase pure de ε-Ga_2O_3 dopé au Sn. Ils ont aussi montré que cette méthode de croissance permet d'avoir un contrôle précis du dopage et permet la réalisation d'hétérostructures à interfaces nettes.

1.7 Conclusion et objectifs

À travers ce premier chapitre, nous avons vu que les défauts étaient au cœur des propriétés fonctionnelles des matériaux métalliques et des semi-conducteurs. Plusieurs procédés ont été décrits pour introduire des défauts supplémentaires dans la structure cristalline dans le but d'améliorer ses propriétés, tels que la déformation plastique sévère pour les métaux ou bien le dopage pour les semi-conducteurs. La SPD produit une augmentation du nombre de joints de grains avec certains joints de grains définis comme étant hors équilibre, ce procédé de déformation induit aussi une importante concentration de dislocations et de lacunes. Les alliages d'Al-Zr ayant subi une telle déformation semblent être des systèmes prometteurs pour des applications de transport d'énergie. Dans ces alliages Al-Zr, le couplage entre les dislocations et les atomes de soluté de Zr permettent d'expliquer, en partie, la précipitation d'Al_3Zr. Les dislocations et leurs déplacements pendant un recuit à basse température agissent comme des courts-circuits de diffusion accélérant la cinétique de précipitation Al_3Zr. Cependant, les estimations théoriques prenant en compte l'effet des dislocations restent encore en deçà des observations faites par MET ou SAT. L'objectif du travail sur ces alliages consiste à obtenir une meilleure compréhension des mécanismes associés au premier stade de la précipitation d'Al_3Zr et de déterminer le rôle des défauts (lacunes, joints de grains) au cours de cette précipitation. Le dopage est un moyen très efficace d'améliorer la conductivité des semi-conducteurs. En fonction du type de dopage, n ou p, les porteurs de charge sont respectivement des électrons ou des trous. Dans l'oxyde de gallium le dopage à l'étain permet un dopage de type n lorsqu'il se substitue aux atomes de gallium. Le dopage au Sn pendant la croissance du Ga_2O_3 permet aussi de former la phase métastable ε-Ga_2O_3, cette structure est difficilement synthétisable par d'autres méthodes. Les études de microscopie et notamment en SAT concernant le Ga_2O_3 sont peu courantes. Avant

tout il a été important de répondre à un certain nombre d'inconnus quant au comportement du Ga_2O_3 et particulièrement la phase ε. Tout d'abord l'objectif a été de faire une étude métrologique de l'évaporation du Ga_2O_3 par SAT assistée par laser, principalement pour étudier les biais de composition lié à l'instrument. Puis le travail s'est orienté sur la fraction et la distribution du Sn au sein du semi-conducteur.

Références

[1] K. Ho and R. A. Dodd, "Point defects in FeAl," vol. 12, no. 11, pp. 1055–1058, 1978.

[2] C. T. Liu, E. H. Lee, and C. G. McKamey, "An environmental effect as the major cause for room-temperature embrittlement in FeAl," vol. 23, no. 6, pp. 875–880, 1989.

[3] Y. A. Chang, L. M. Pike, C. T. Liu, A. R. Bilbrey, and D. S. Stone, "Correlation of the hardness and vacancy concentration in FeAl," vol. 1, no. 2, pp. 107–115, 1993.

[4] R. Krachler, H. Ipser, B. Sepiol, and G. Vogl, "Diffusion mechanism and defect concentrations in β'-FeAl, an intermetallic compound with b2 structure," vol. 3, no. 1, pp. 83–88, 1995.

[5] J. L. Jordan and S. C. Deevi, "Vacancy formation and effects in FeAl," vol. 11, no. 6, pp. 507–528, 2003.

[6] O. Melikhova, J. Čížek, J. Kuriplach, I. Procházka, M. Cieslar, W. Anwand, and G. Brauer, "Positron annihilation study of vacancies in Fe–Al based alloys," vol. 18, no. 4, pp. 592–598, 2010.

[7] J. Čížek, F. Lukáč, I. Procházka, R. Kužel, Y. Jirásková, D. Janičkovič, W. Anwand, and G. Brauer, "Characterization of quenched-in vacancies in Fe–Al alloys," vol. 407, no. 14, pp. 2659–2664, 2012.

[8] S. Kim, M. Song, J. Lee, and J. Kim, "The nanocluster formation and vacancy behavior of step-quenched Fe–Mg–Si alloy and its effect on transition to β" phase via advanced methods," vol. 811, p. 141032, 2021.

[9] S. Tognana, S. Montecinos, and W. Salgueiro, "Influence of quenched-in vacancies on the elastic modulus and its dependence on the temperature in β CuAlBe shape memory alloys," vol. 111, p. 106485, 2019.

[10] M. J. Fluss, L. C. Smedskjaer, M. K. Chason, D. G. Legnini, and R. W. Siegel, "Measurements of the vacancy formation enthalpy in aluminum using positron annihilation spectroscopy," vol. 17, no. 9, pp. 3444–3455, 1978.

[11] P. Dubuisson, D. Gilbon, and J. L. Séran, "Microstructural evolution of ferritic-martensitic steels irradiated in the fast breeder reactor phénix," vol. 205, pp. 178–189, 1993.

[12] O. Anderoglu, J. Van den Bosch, P. Hosemann, E. Stergar, B. H. Sencer, D. Bhattacharyya, R. Dickerson, P. Dickerson, M. Hartl, and S. A. Maloy, "Phase stability of an HT-9 duct irradiated in FFTF," vol. 430, no. 1, pp. 194–204, 2012.

[13] B. H. Sencer, J. R. Kennedy, J. I. Cole, S. A. Maloy, and F. A. Garner, "Microstructural stability of an HT-9 fuel assembly duct irradiated in FFTF," vol. 414, no. 2, pp. 237–242, 2011.

[14] A. D. Marwick, W. A. D. Kennedy, D. J. Mazey, and J. A. Hudson, "Segregation of nickel to voids in an irradiated high-nickel alloy," vol. 12, no. 11, pp. 1015–1020, 1978.

[15] G. Saada, "Interaction de dislocations érouissage et production de défauts ponctuels dans les métaux c.f.c," vol. 9, no. 2, pp. 166–168, 1961.

[16] H. Mecking and Y. Estrin, "The effect of vacancy generation on plastic deformation," vol. 14, no. 7, pp. 815–819, 1980.

[17] M. Militzer, W. P. Sun, and J. J. Jonas, "Modelling the effect of deformation-induced vacancies on segregation and precipitation," vol. 42, no. 1, pp. 133–141, 1994.

[18] R. Swiatek, M. Zehetbauer, and B. Mikulowski, "Work hardening by deformation induced vacancies in low temperature deformed aluminium single crystals," vol. 234-236, pp. 441–444, 1997.

[19] W. Lechner, W. Puff, B. Mingler, M. J. Zehetbauer, and R. Würschum, "Microstructure and vacancy-type defects in high-pressure torsion deformed Al–Cu–Mg–Mn alloy," vol. 61, no. 4, pp. 383–386, 2009.

[20] D. Setman, E. Schafler, E. Korznikova, and M. J. Zehetbauer, "The presence and nature of vacancy type defects in nanometals detained by severe plastic deformation," vol. 493, no. 1, pp. 116–122, 2008.

[21] W. Sprengel, B. Oberdorfer, E.-M. Steyskal, and R. Würschum, "Dilatometry : a powerful tool for the study of defects in ultrafine-grained metals," vol. 47, no. 22, pp. 7921–7925, 2012.

[22] D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, I. O. Lysenko, and I. A. Shuda, "An influence of vacancies and elastic deformation coupling onto phase decomposition of binary systems," vol. 486, pp. 497–507, 2017.

[23] J. D. Robson, "Deformation enhanced diffusion in aluminium alloys," vol. 51, no. 10, pp. 5401–5413, 2020.

[24] C. M. Barr, G. A. Vetterick, K. A. Unocic, K. Hattar, X.-M. Bai, and M. L. Taheri, "Anisotropic radiation-induced segregation in 316l austenitic stainless steel with grain boundary character," vol. 67, pp. 145–155, 2014.

[25] C. Zheng, E. R. Reese, K. G. Field, E. Marquis, S. A. Maloy, and D. Kaoumi, "Microstructure response of ferritic/martensitic steel HT9 after neutron irradiation : effect of dose," vol. 523, pp. 421–433, 2019.

[26] C. Zheng, E. R. Reese, K. G. Field, T. Liu, E. A. Marquis, S. A. Maloy, and D. Kaoumi, "Microstructure response of ferritic/martensitic steel HT9 after neutron irradiation : Effect of temperature," vol. 528, p. 151845, 2020.

[27] C. Lu, T. Yang, K. Jin, N. Gao, P. Xiu, Y. Zhang, F. Gao, H. Bei, W. J. Weber, K. Sun, Y. Dong, and L. Wang, "Radiation-induced segregation on defect clusters in single-phase concentrated solid-solution alloys," vol. 127, pp. 98–107, 2017.

[28] T. Allen, J. Cole, J. Gan, G. Was, R. Dropek, and E. Kenik, "Swelling and radiation-induced segregation in austentic alloys," vol. 342, pp. 90–100, 2005.

[29] J. D. Embury, A. Deschamps, and Y. Brechet, "The interaction of plasticity and diffusion controlled precipitation reactions," vol. 49, no. 10, pp. 927–932, 2003.

[30] A. Deschamps, F. Bley, F. Livet, D. Fabregue, and L. David, "In-situ small-angle x-ray scattering study of dynamic precipitation in an Al-Zn-Mg-Cu alloy," vol. 83, no. 6, pp. 677–692, 2003.

[31] E. Pink and W. M. Webernig, "Precipitation during serrated flow in AlZn5Mg1," vol. 35, no. 1, pp. 127–132, 1987.

[32] W. Z. Han, Y. Chen, A. Vinogradov, and C. R. Hutchinson, "Dynamic precipitation during cyclic deformation of an underaged Al–Cu alloy," vol. 528, no. 24, pp. 7410–7416, 2011.

[33] C. R. Hutchinson, F. de Geuser, Y. Chen, and A. Deschamps, "Quantitative measurements of dynamic precipitation during fatigue of an Al–Zn–Mg–Cu alloy using small-angle x-ray scattering," vol. 74, pp. 96–109, 2014.

[34] Y. Zhang, Z. Zhang, N. V. Medhekar, and L. Bourgeois, "Vacancy-tuned precipitation pathways in Al-1.7Cu-0.025In-0.025Sb (at.%) alloy," vol. 141, pp. 341–351, 2017.

[35] L. Couturier, A. Deschamps, F. De Geuser, F. Fazeli, and W. J. Poole, "An investigation of the strain dependence of dynamic precipitation in an Al-Zn-Mg-Cu alloy," vol. 136, pp. 120–123, 2017.

[36] A. Crewe, J. Wall, and J. Lanomore, "Visibility of single atoms," vol. 168, no. 3937, pp. 1338–1340, 1970.

[37] O. L. Krivanek, M. F. Chisholm, V. Nicolosi, T. J. Pennycook, G. J. Corbin, N. Dellby, M. F. Murfitt, C. S. Own, Z. S. Szilagyi, M. P. Oxley, S. T. Pantelides, and S. J. Pennycook, "Atom-by-atom structural and chemical analysis by annular dark-field electron microscopy," vol. 464, no. 7288, pp. 571–574, 2010.

[38] J. Hong, Z. Hu, M. Probert, K. Li, D. Lv, X. Yang, L. Gu, N. Mao, Q. Feng, L. Xie, J. Zhang, D. Wu, Z. Zhang, C. Jin, W. Ji, X. Zhang, J. Yuan, and Z. Zhang, "Exploring atomic defects in molybdenum disulphide monolayers," vol. 6, no. 1, p. 6293, 2015.

[39] W. Lefebvre, V. Kopp, and C. Pareige, "Nano-precipitates made of atomic pillars revealed by single atom detection in a mg-nd alloy," vol. 100, no. 14, p. 141906, 2012.

[40] S. Koelling, A. Li, A. Cavalli, S. Assali, D. Car, S. Gazibegovic, E. P. A. M. Bakkers, and P. M. Koenraad, "Atom-by-atom analysis of semiconductor nanowires with parts per million sensitivity," vol. 17, no. 2, pp. 599–605, 2017.

[41] C. A. Speicher, W. T. Pimbley, M. J. Attardo, J. M. Galligan, and S. S. Brenner, "Observation of vacancies in the field-ion microscope," vol. 23, pp. 194–196, 1966.

[42] A. S. Berger, D. N. Seidman, and R. W. Balluffi, "A quantitative study of vacancy defects in quenched platinum by field ion microscopy and electrical resistivity—i. experimental results," vol. 21, no. 2, pp. 123–135, 1973.

[43] B. Klaes, R. Lardé, F. Delaroche, C. Hatzoglou, S. Parvianien, J. Houard, G. Da Costa, A. Normand, M. Brault, B. Radiguet, and F. Vurpillot, "Development of wide field of view three-dimensional field ion microscopy and

high-fidelity reconstruction algorithms to the study of defects in nuclear materials," vol. 27, no. 2, pp. 365–384, 2021.

[44] R. Valiev, R. Islamgaliev, and I. Alexandrov, "Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation," vol. 45, no. 2, pp. 103–189, 2000.

[45] Z. B. Wang, N. R. Tao, S. Li, W. Wang, G. Liu, J. Lu, and K. Lu, "Effect of surface nanocrystallization on friction and wear properties in low carbon steel," vol. 352, no. 1, pp. 144–149, 2003.

[46] D. A. Hughes and N. Hansen, "Microstructure and strength of nickel at large strains," vol. 48, no. 11, pp. 2985–3004, 2000.

[47] A. Zhilyaev, G. Nurislamova, B.-K. Kim, M. Baró, J. Szpunar, and T. Langdon, "Experimental parameters influencing grain refinement and microstructural evolution during high-pressure torsion," vol. 51, pp. 753–765, 2003.

[48] R. Z. Valiev and T. G. Langdon, "Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement," vol. 51, no. 7, pp. 881–981, 2006.

[49] R. Z. Valiev, M. Y. Murashkin, A. Kilmametov, B. Straumal, N. Q. Chinh, and T. G. Langdon, "Unusual super-ductility at room temperature in an ultrafine-grained aluminum alloy," vol. 45, no. 17, pp. 4718–4724, 2010.

[50] A. Duchaussoy, X. Sauvage, K. Edalati, Z. Horita, G. Renou, A. Deschamps, and F. De Geuser, "Structure and mechanical behavior of ultrafine-grained aluminum-iron alloy stabilized by nanoscaled intermetallic particles," vol. 167, pp. 89–102, 2019.

[51] T. Orlova, A. Mavlyutov, T. Latynina, E. Ubyivovk, M. Murashkin, R. Schneider, D. Gerthsen, and R. Valiev, "Influence of severe plastic deformation on microstructure, strength and electrical conductivity of aged Al-0.4Zr(wt.%) alloy," vol. 55, no. 1, pp. 92–101, 2018.

[52] R. Valiev, "Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties," vol. 3, no. 8, pp. 511–516, 2004.

[53] R. Z. Valiev, I. V. Alexandrov, Y. T. Zhu, and T. C. Lowe, "Paradox of strength and ductility in metals processed bysevere plastic deformation," vol. 17, no. 1, pp. 5–8, 2002.

[54] Y. Wang, M. Chen, F. Zhou, and E. Ma, "High tensile ductility in a nanostructured metal," vol. 419, no. 6910, pp. 912–915, 2002.

[55] K. Y. Zhu, A. Vassel, F. Brisset, K. Lu, and J. Lu, "Nanostructure formation mechanism of α-titanium using SMAT," vol. 52, no. 14, pp. 4101–4110, 2004.

[56] N. R. Tao, Z. B. Wang, W. P. Tong, M. L. Sui, J. Lu, and K. Lu, "An investigation of surface nanocrystallization mechanism in fe induced by surface mechanical attrition treatment," vol. 50, no. 18, pp. 4603–4616, 2002.

[57] K. Lu and J. Lu, "Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment," vol. 375-377, pp. 38–45, 2004.

[58] M. R. Jandaghi, H. Pouraliakbar, M. K. G. Shiran, G. Khalaj, and M. Shirazi, "On the effect of non-isothermal annealing and multi-directional forging on the microstructural evolutions and correlated mechanical and electrical characteristics of hot-deformed Al-Mg alloy," vol. 657, pp. 431–440, 2016.

[59] Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, and T. Sakai, "Novel ultra-high straining process for bulk materials—development of the accumulative roll-bonding (ARB) process," vol. 47, no. 2, pp. 579–583, 1999.

[60] T. Fujioka and Z. Horita, "Development of high-pressure sliding process for microstructural refinement of rectangular metallic sheets," vol. 50, no. 4, pp. 930–933, 2009.

[61] F. Wetscher, A. Vorhauer, R. Stock, and R. Pippan, "Structural refinement of low alloyed steels during severe plastic deformation," vol. 387, pp. 809–816, 2004.

[62] K. Edalati and Z. Horita, "A review on high-pressure torsion (HPT) from 1935 to 1988," vol. 652, pp. 325–352, 2016.

[63] V. N. Chuvil'deev, V. I. Kopylov, and W. Zeiger, "A theory of non-equilibrium grain boundaries and its applications to nano- and micro-crystalline materials processed by ECAP," vol. 27, no. 3, pp. 55–64, 2002.

[64] O. V. Mishin, V. Y. Gertsman, R. Z. Valiev, and G. Gottstein, "Grain boundary distribution and texture in ultrafine-grained copper produced by severe plastic deformation," vol. 35, no. 7, pp. 873–878, 1996.

[65] R. S. Musalimov and R. Z. Valiev, "Dilatometric analysis of aluminium alloy with submicrometre grained structure," vol. 27, no. 12, pp. 1685–1690, 1992.

[66] A. A. Nazarov, A. E. Romanov, and R. Z. Valiev, "On the structure, stress fields and energy of nonequilibrium grain boundaries," vol. 41, no. 4, pp. 1033–1040, 1993.

[67] X. Sauvage, G. Wilde, S. V. Divinski, Z. Horita, and R. Z. Valiev, "Grain boundaries in ultrafine grained materials processed by severe plastic deformation and related phenomena," vol. 540, pp. 1–12, 2012.

[68] R. Valiev, V. Gertsman, and O. Kaibyshev, "Grain boundary structure and properties under external influences," vol. 97, no. 1, pp. 11–56, 1986.

[69] M. Grabski, "Mechanical properties of internal interfaces," vol. 46, pp. C4–567–C4–579, 1985.

[70] G. J. Tucker and D. L. McDowell, "Non-equilibrium grain boundary structure and inelastic deformation using atomistic simulations," vol. 27, no. 6, pp. 841–857, 2011.

[71] Z. Horita, D. J. Smith, M. Nemoto, R. Z. Valiev, and T. G. Langdon, "Observations of grain boundary structure in submicrometer-grained cu and ni using high-resolution electron microscopy," vol. 13, no. 2, pp. 446–450, 1998.

[72] K. Oh-ishi, Z. Horita, D. J. Smith, and T. G. Langdon, "Grain boundary structure in Al–Mg and Al–Mg–Sc alloys after equal-channel angular pressing," vol. 16, no. 2, pp. 583–589, 2001.

[73] J. Ribbe, D. Baither, G. Schmitz, and S. V. Divinski, "Ultrafast diffusion and internal porosity in ultrafine-grained copper–lead alloy prepared by equal channel angular pressing," vol. 61, no. 2, pp. 129–132, 2009.

[74] S. V. Divinski, G. Reglitz, H. Rösner, Y. Estrin, and G. Wilde, "Ultra-fast diffusion channels in pure ni severely deformed by equal-channel angular pressing," vol. 59, no. 5, pp. 1974–1985, 2011.

[75] J. Fiebig, S. Divinski, H. Rsner, Y. Estrin, and G. Wilde, "Diffusion of ag and co in ultrafine-grained α-ti deformed by equal channel angular pressing," vol. 110, no. 8, 2011.

[76] Y. Amouyal, S. V. Divinski, Y. Estrin, and E. Rabkin, "Short-circuit diffusion in an ultrafine-grained copper–zirconium alloy produced by equal channel angular pressing," vol. 55, no. 17, pp. 5968–5979, 2007.

[77] S. Divinski, J. Ribbe, G. Schmitz, and C. Herzig, "Grain boundary diffusion and segregation of ni in cu," vol. 55, no. 10, pp. 3337–3346, 2007.

[78] N. Choi, V. Kulitckii, J. Kottke, B. Tas, J. Choe, J. H. Yu, S. Yang, J. H. Park, J. S. Lee, G. Wilde, and S. V. Divinski, "Analyzing the 'non-equilibrium state' of grain boundaries in additively manufactured high-entropy CoCrFeMnNi alloy using tracer diffusion measurements," vol. 844, p. 155757, 2020.

[79] C. Detavernier, T. R. L. Van Meirhaeghe, F. Cardon, and K. Maex, "CoSi2 nucleation in the presence of Ge," vol. 384, no. 2, pp. 243–250, 2001.

[80] C. Detavernier, C. Lavoie, and R. L. Van Meirhaeghe, "$CoSi_2$ formation in the presence of Ti, Ta or W," vol. 468, no. 1, pp. 174–182, 2004.

[81] C. Lavoie, C. Cabral, F. M. d'Heurle, J. L. Jordan-Sweet, and J. M. E. Harper, "Effects of alloying elements on cobalt silicide formation," vol. 31, no. 6, pp. 597–609, 2002.

[82] D. Blavette, E. Cadel, A. Fraczkiewicz, and A. Menand, "Three-dimensional atomic-scale imaging of impurity segregation to line defects," vol. 286, no. 5448, pp. 2317–2319, 1999.

[83] K. Hoummada, D. Mangelinck, B. Gault, and M. Cabié, "Nickel segregation on dislocation loops in implanted silicon," vol. 64, no. 5, pp. 378–381, 2011.

[84] M. Herbig, D. Raabe, Y. J. Li, P. Choi, S. Zaefferer, and S. Goto, "Atomic-scale quantification of grain boundary segregation in nanocrystalline material," vol. 112, no. 12, p. 126103, 2014.

[85] M. Herbig, P. Choi, and D. Raabe, "Combining structural and chemical information at the nanometer scale by correlative transmission electron microscopy and atom probe tomography," vol. 153, pp. 32–39, 2015.

[86] M. Herbig, "Spatially correlated electron microscopy and atom probe tomography : Current possibilities and future perspectives," vol. 148, pp. 98–105, 2018.

[87] X. Zhou, X.-x. Yu, T. Kaub, R. L. Martens, and G. B. Thompson, "Grain boundary specific segregation in nanocrystalline fe(cr)," vol. 6, no. 1, p. 34642, 2016.

[88] X. Zhou, J. R. Mianroodi, A. Kwiatkowski da Silva, T. Koenig, G. B. Thompson, P. Shanthraj, D. Ponge, B. Gault, B. Svendsen, and D. Raabe, "The hidden structure dependence of the chemical life of dislocations," vol. 7, no. 16, p. eabf0563, 2021.

[89] W. S. Miller, L. Zhuang, J. Bottema, A. J. Wittebrood, P. De Smet, A. Haszler, and A. Vieregge, "Recent development in aluminium alloys for the automotive industry," vol. 280, no. 1, pp. 37–49, 2000.

[90] T. Dursun and C. Soutis, "Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys," vol. 56, pp. 862–871, 2014.

[91] S. Karabay, "Modification of AA-6201 alloy for manufacturing of high conductivity and extra high conductivity wires with property of high tensile stress after artificial aging heat treatment for all-aluminium alloy conductors," vol. 27, no. 10, pp. 821–832, 2006.

[92] X. Sauvage, N. Enikeev, R. Valiev, Y. Nasedkina, and M. Murashkin, "Atomic-scale analysis of the segregation and precipitation mechanisms in a severely deformed Al–Mg alloy," vol. 72, pp. 125–136, 2014.

[93] K. E. Knipling, D. C. Dunand, and D. N. Seidman, "Precipitation evolution in Al–Zr and Al–Zr–Ti alloys during isothermal aging at 375–425 °C," p. 14, 2008.

[94] K. Knipling, R. Karnesky, C. Lee, D. Dunand, and D. Seidman, "Precipitation evolution in Al-0.1Sc, Al-0.1Zr and Al-0.1Sc-0.1Zr (at.%) alloys during isochronal aging," vol. 58, no. 15, pp. 5184–5195, 2010.

[95] N. D. Alexopoulos, Z. Velonaki, C. I. Stergiou, and S. K. Kourkoulis, "Effect of ageing on precipitation kinetics, tensile and work hardening behavior of Al-Cu-Mg (2024) alloy," vol. 700, pp. 457–467, 2017.

[96] H. Hasegawa, S. Komura, A. Utsunomiya, Z. Horita, M. Furukawa, M. Nemoto, and T. G. Langdon, "Thermal stability of ultrafine-grained aluminum in the presence of Mg and Zr additions," vol. 265, no. 1, pp. 188–196, 1999.

[97] K. Knipling, "Development of a nanoscale precipitation-strengthened creep-resistant aluminum alloy containing trialuminide precipitates," 2006.

[98] N. Belov, A. Alabin, I. Matveeva, and D. Eskin, "Effect of Zr additions and annealing temperature on electrical conductivity and hardness of hot rolled al sheets," vol. 25, no. 9, pp. 2817–2826, 2015.

[99] P. H. L. Souza, C. A. S. d. Oliveira, and J. M. d. V. Quaresma, "Precipitation hardening in dilute Al–Zr alloys," vol. 7, no. 1, pp. 66–72, 2018.

[100] W. Zhou, B. Cai, W. Li, Z. Liu, and S. Yang, "Heat-resistant Al–0.2Sc–0.04Zr electrical conductor," vol. 552, pp. 353–358, 2012.

[101] K. Knipling, D. Dunand, and D. Seidman, "Precipitation evolution in Al-Zr and Al-Zr-Ti alloys during aging at 450-600 °C," vol. 56, no. 6, pp. 1182–1195, 2008.

[102] J. Murray, A. Peruzzi, and J. P. Abriata, "The Al-Zr (aluminum-zirconium) system," vol. 13, no. 3, pp. 277–291, 1992.

[103] G. P. Purja Pun and Y. Mishin, "A molecular dynamics study of self-diffusion in the cores of screw and edge dislocations in aluminum," vol. 57, no. 18, pp. 5531–5542, 2009.

[104] N. Masquelier, "Caractérisation et modélisation de transformations microstructurales pour la mise au point d'une nouvelle génération d'alliages d'aluminium pour conducteurs électriques," 2012.

[105] C. Booth-Morrison, D. N. Seidman, and D. C. Dunand, "Effect of er additions on ambient and high-temperature strength of precipitation-strengthened Al–Zr–Sc–Si alloys," vol. 60, no. 8, pp. 3643–3654, 2012.

[106] Y. C. Chen, M. E. Fine, J. R. Weertman, and R. E. Lewis, "Coarsening behavior of Ll_2 structured $Al_3(Zr_xV_{1-x})$ precipitates in rapidly solidified AlZrV alloy," vol. 21, no. 7, pp. 1003–1008, 1987.

[107] M. Zedalis and M. E. Fine, "Lattice parameter variation of Al_3 (Ti, V, Zr, Hf) in Al-2 At.% (Ti, V, Zr, Hf) alloys," vol. 17, no. 10, pp. 1247–1251, 1983.

[108] Y. Zhang, J. Gu, Y. Tian, H. Gao, J. Wang, and B. Sun, "Microstructural evolution and mechanical property of Al–Zr and Al–Zr–Y alloys," vol. 616, pp. 132–140, 2014.

[109] A. P. Zhilyaev and T. G. Langdon, "Using high-pressure torsion for metal processing : Fundamentals and applications," vol. 53, no. 6, pp. 893–979, 2008.

[110] Y. Iwahashi, J. Wang, Z. Horita, M. Nemoto, and T. Langdon, "Principle of equal-channel angular pressing for the processing of ultra-fine grained materials," vol. 35, no. 2, pp. 143–146, 1996.

[111] T. S. Orlova, T. A. Latynina, A. M. Mavlyutov, M. Y. Murashkin, and R. Z. Valiev, "Effect of annealing on microstructure, strength and electrical conductivity of the pre-aged and HPT-processed Al-0.4Zr alloy," vol. 784, pp. 41–48, 2019.

[112] T. A. Latynina, A. M. Mavlyutov, M. Y. Murashkin, R. Z. Valiev, and T. S. Orlova, "The effect of hardening by annealing in ultrafine-grained Al–0.4Zr alloy : influence of Zr= microadditives," vol. 99, no. 19, pp. 2424–2443, 2019.

[113] A. Mohammadi, N. A. Enikeev, M. Y. Murashkin, M. Arita, and K. Edalati, "Developing age-hardenable Al-Zr alloy by ultra-severe plastic deformation : Significance of supersaturation, segregation and precipitation on hardening and electrical conductivity," vol. 203, p. 116503, 2021.

[114] Y. S. Sato, M. Urata, H. Kokawa, and K. Ikeda, "Recovery retardation in equal channel angular pressed al–zr alloy during friction stir welding," vol. 47, no. 12, pp. 869–873, 2002.

[115] S. El-Hadad, H. Sato, and Y. Watanabe, "Anisotropic mechanical properties of equal channel angular pressed Al–5% Zr alloy containing platelet particles," vol. 527, no. 18, pp. 4674–4679, 2010.

[116] "Séparation de phase dans les alliages Al-Zr-Sc : du saut des atomes à la croissance de précipités ordonnés."

[117] K. Bädeker, "Über die elektrische leitfähigkeit und die thermoelektrische kraft einiger schwermetallverbindungen," vol. 327, no. 4, pp. 749–766, 1907.

[118] E. Chikoidze, T. Tchelidze, C. Sartel, Z. Chi, R. Kabouche, I. Madaci, C. Rubio, H. Mohamed, V. Sallet, F. Medjdoub, A. Perez-Tomas, and Y. Dumont, "Ultra-high critical electric field of 13.2 MV/cm for zn-doped p-type β-Ga_2O_3," vol. 15, p. 100263, 2020.

[119] N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, and H. Kawazoe, "Anisotropy of electrical and optical properties in β-Ga_2O_3 single crystals," vol. 71, no. 7, pp. 933–935, 1997.

[120] F. Ricci, F. Boschi, A. Baraldi, A. Filippetti, M. Higashiwaki, A. Kuramata, V. Fiorentini, and R. Fornari, "Theoretical and experimental investigation of optical absorption anisotropy in β-Ga_2O_3," vol. 28, no. 22, p. 224005, 2016.

[121] Z. Guo, A. Verma, X. Wu, F. Sun, A. Hickman, T. Masui, A. Kuramata, M. Higashiwaki, D. Jena, and T. Luo, "Anisotropic thermal conductivity in single crystal β-gallium oxide," vol. 106, no. 11, p. 111909, 2015.

[122] M. D. Santia, N. Tandon, and J. D. Albrecht, "Lattice thermal conductivity in β-Ga_2O_3 from first principles," vol. 107, no. 4, p. 041907, 2015.

[123] Kohn, J.A., "Characterization of β-Ga_2O_3 and its alumina isomorph, θ-Al_2O_3," 1957. Publication Title : American Mineralogist Table of Contents 1957.

[124] H. Y. Playford, A. C. Hannon, E. R. Barney, and R. I. Walton, "Structures of uncharacterised polymorphs of gallium oxide from total neutron diffraction," vol. 19, no. 8, pp. 2803–2813, 2013.

[125] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, "Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory," vol. 73, no. 2, pp. 515–562, 2001.

[126] R. Roy, V. G. Hill, and E. F. Osborn, "Polymorphism of Ga_2O_3 and the system Ga_2O_3 -H_2O," vol. 74, p. 4, 1952.

[127] H. He, M. A. Blanco, and R. Pandey, "Electronic and thermodynamic properties of β-Ga_2O_3," vol. 88, no. 26, p. 261904, 2006.

[128] M. B. Maccioni and V. Fiorentini, "Phase diagram and polarization of stable phases of Ga_2O_3," 2015.

[129] S. Yoshioka, H. Hayashi, A. Kuwabara, F. Oba, K. Matsunaga, and I. Tanaka, "Structures and energetics of Ga_2O_3 polymorphs," vol. 19, no. 34, p. 346211, 2007.

[130] X. Xia, Y. Chen, Q. Feng, H. Liang, P. Tao, M. Xu, and G. Du, "Hexagonal phase-pure wide band gap ε-Ga_2O_3 films grown on 6h-SiC substrates by metal organic chemical vapor deposition," vol. 108, no. 20, p. 202103, 2016.

[131] F. Mezzadri, G. Calestani, F. Boschi, D. Delmonte, M. Bosi, and R. Fornari, "Crystal structure and ferroelectric properties of ε-Ga_2O_3 films grown on (0001)-sapphire," vol. 55, no. 22, pp. 12079–12084, 2016.

[132] Y. Oshima, E. Ahmadi, S. C. Badescu, F. Wu, and J. S. Speck, "Composition determination of β-$(Al_xGa_{1\text{-}x})_2O_3$ layers coherently grown on (010) β-$_3$ substrates by high-resolution x-ray diffraction," vol. 9, no. 6, p. 061102, 2016.

[133] M. Bosi, P. Mazzolini, L. Seravalli, and R. Fornari, "Ga_2O_3 polymorphs : tailoring the epitaxial growth conditions," vol. 8, no. 32, pp. 10975–10992, 2020.

[134] Z. Hajnal, J. Miró, G. Kiss, F. Réti, P. Deák, R. C. Herndon, and J. M. Kuperberg, "Role of oxygen vacancy defect states in the n-type conduction of β-Ga_2O_3," vol. 86, no. 7, pp. 3792–3796, 1999.

[135] D. Guo, P. Li, Z. Wu, W. Cui, X. Zhao, M. Lei, L. Li, and W. Tang, "Inhibition of unintentional extra carriers by mn valence change for high insulating devices," vol. 6, no. 1, p. 24190, 2016.

[136] J. B. Varley, J. R. Weber, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, "Oxygen vacancies and donor impurities in β-Ga_2O_3," vol. 97, no. 14, p. 142106, 2010.

[137] D. Y. Guo, Z. P. Wu, Y. H. An, X. C. Guo, X. L. Chu, C. L. Sun, L. H. Li, P. G. Li, and W. H. Tang, "Oxygen vacancy tuned ohmic-schottky conversion for enhanced performance in β-Ga_2O_3 solar-blind ultraviolet photodetectors," vol. 105, no. 2, p. 023507, 2014.

[138] M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, "Deep-ultraviolet transparent conductive β-Ga_2O_3 thin films," vol. 77, no. 25, pp. 4166–4168, 2000.

[139] T. Oishi, K. Harada, Y. Koga, and M. Kasu, "Conduction mechanism in highly doped β-Ga_2O_3 single crystals grown by edge-defined film-fed growth method and their schottky barrier diodes," vol. 55, no. 3, p. 030305, 2016.

[140] J. Zhang, J. Shi, D.-C. Qi, L. Chen, and K. H. L. Zhang, "Recent progress on the electronic structure, defect, and doping properties of Ga_2O_3," vol. 8, no. 2, p. 020906, 2020.

[141] M. Kracht, A. Karg, J. Schörmann, M. Weinhold, D. Zink, F. Michel, M. Rohnke, M. Schowalter, B. Gerken, A. Rosenauer, P. J. Klar, J. Janek, and M. Eickhoff, "Tin-assisted synthesis of ε-Ga_2O_3 by molecular beam epitaxy," vol. 8, no. 5, p. 054002, 2017.

Chapitre 2

Matériels et Méthodes expérimentales

Sommaire

2.1 Microscopie électronique en transmission 62

2.1.1 Introduction 62

2.1.2 Principe du MET 62

2.1.3 Aberrations 64

2.1.4 Microscopie électronique en transmission avec filtrage en énergie 66

2.1.5 Microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) 67

2.1.6 STEM *in situ* 69

2.2 La sonde atomique tomographique 70

2.2.1 Introduction 70

2.2.2 Évaporation par effet de champ 71

2.2.3 Spectrométrie de masse à temps de vol 72

2.2.4 Localisation des impacts et reconstruction tridimensionnelle 75

2.3 Préparation des échantillons 77

2.3.1 Polissage électrochimique 78

2.3.2 Préparation MEB/FIB 79

2.3.2.1 Préparation de pointes 79

2.3.2.2 Préparation d'une lame mince par FIB 82

2.4 Elaboration des matériaux 83

2.4.1 Alliages Al-Zr et Al-Mg-Zr 83

2.4.2 Films minces Ga_2O_3 :Sn 84

2.5 Conclusion 85

2.1 Microscopie électronique en transmission

L'analyse des défauts ponctuels et leurs interactions avec leur environnement nécessite l'utilisation d'instruments performants et complexes. Ce chapitre détaille le fonctionnement de la microscopie électronique en transmission (MET) et de la sonde atomique tomographique (SAT), les deux principales techniques d'investigation utilisées au cours de cette thèse. Le MET et la SAT ont permis de caractériser les différents défauts présents dans les matériaux étudiés, que ce soit de l'échelle microscopique à l'échelle atomique. De plus, le MET a permis de suivre les premiers stades d'évolution de ces défauts au cours d'un traitement thermique *in situ*.

2.1.1 Introduction

La microscopie électronique en transmission (MET) est une des méthodes les plus utilisées pour la caractérisation de matériaux cristallins à l'échelle nanométrique. Son principe repose sur l'accélération d'un faisceau d'électrons à très haute tension (entre 80 et 300 keV en général), qui vient traverser un échantillon d'une épaisseur inférieure à 100 nm, placé dans un vide poussé (idéalement $\leq 10^{-8}$ mBar). La détection de l'interaction électron-matière qui en résulte permet de constituer une image plus ou moins explicite de l'échantillon observé. Le principe du MET a été mis au point par Max Knoll et Ernst Ruska à partir de 1931 [1]. La faible longueur d'onde des électrons permet d'obtenir, théoriquement, une meilleure résolution que les microscopes optiques. Aujourd'hui, les meilleurs microscopes peuvent atteindre des résolutions inférieures à l'ångström. De nombreux ouvrages décrivent de façon détaillée les principes fondamentaux de la MET [2] [3].

Dans cette partie nous rappellerons succinctement le principe de la technique et de ses aberrations. Puis nous discuterons de l'emploi de la microscopie électronique en transmission à balayage (STEM).

2.1.2 Principe du MET

Un MET se compose principalement d'une source électronique, de lentilles électromagnétiques et de diaphragmes puis d'un système de détection des électrons

(Figure 2.1).

D'abord il y a le canon à électrons, il en existe plusieurs types. Les sources à émission thermoïonique y sont largement répandues. Lorsque l'on chauffe suffisamment ce type de canon (environ 2500 °C pour un filament de W ou 1500 °C pour un filament de LaB_6) une faible partie des électrons peuvent alors atteindre une énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel qui les maintient dans le solide. Ils sont alors émis hors du filament et accélérés par un champ électrique.

Il existe aussi un second type de canon : les canons à effet de champ. L'effet Schottky désigne un phénomène lié au travail de sortie du canon à électron, qui diminue sous l'effet d'un fort champ électrique, ce qui entraîne une facilité d'émission des électrons. Dans le canon à électrons de type Schottky, les électrons provenant d'une pointe en tungstène peuvent être émis pour une température inférieure à 1800 K. Il est aussi possible d'émettre des électrons à plus basse température comme avec le canon à émission de champ froid (Cold-FEG : Cold-Field Emission Gun). Le principe de ce canon repose sur l'arrachage des électrons d'une pointe en W (d'un rayon de courbure de l'ordre de 100 nm) par effet tunnel. Pour cela le champ à l'apex de la pointe est porté à plusieurs $V.nm^{-1}$, en appliquant une tension de quelques kilovolts à son extrémité.

Le choix de la source détermine les propriétés du flux d'électrons générés comme la brillance ou la dispersion en énergie. Par exemple la brillance des canons FEG et Schottky est supérieure à la brillance des canons thermoïoniques. Une forte brillance permet de focaliser le faisceau en une sonde très fine tout en gardant un fort courant. Cette propriété a permis le développement de la microscopie électronique en transmission à balayage (STEM : Scanning Transmission Electron Microscopy), méthode d'imagerie importante durant ces travaux de thèse, c'est donc les canons FEG qui ont été utilisés pour la MET.

Une fois accélérés, les électrons sont soumis à une première série de lentilles, les lentilles condenseurs. Ces lentilles électromagnétiques permettent la focalisation du faisceau d'électrons sur l'échantillon afin d'obtenir une intensité d'image suffisante même à fort grandissement. De faite, elles contrôlent l'illumination de l'échantillon qui va de l'illumination uniforme d'une grande surface à faible grossissement, à la production d'une sonde électronique de l'ordre de quelques nanomètres ou même de moins d'un nanomètre de diamètre pour la microscopie électronique en transmission

à balayage . Ces lentilles sont placées avant l'échantillon.

Après l'échantillon, on retrouve une lentille objectif de courte distance focale. Elle va donner la première image agrandie, une dizaine de fois, de l'objet. C'est la lentille privilégiée du microscope puisqu'elle détermine la résolution spatiale en MET conventionnelle. Plus cette lentille aura un coefficient d'aberration sphérique faible, meilleure sera la résolution point à point du microscope.

Enfin une dernière série de lentilles transfère, agrandit puis projette l'image de l'objet sur un écran phosphorescent ou une caméra.

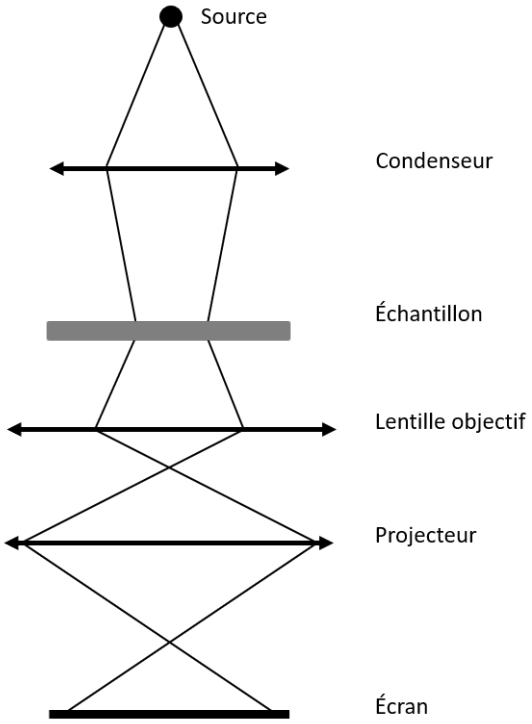

FIGURE 2.1 – Schéma simplifié du fonctionnement d'un MET.

2.1.3 Aberrations

Les lentilles électromagnétiques ne sont pas parfaites. Leurs défauts réduisent systématiquement la résolution des images et la qualité des clichés de diffraction obtenus. On peut noter trois principales aberrations qui limitent les capacités d'un microscope.

La première d'entre elles, l'aberration sphérique, a pour effet de réduire la longueur focale des rayons électroniques traversant les zones extérieures de la lentille, ces rayons convergent avec un angle supérieur que les rayons passant à proximité de l'axe optique de la lentille. La conséquence est que l'image d'un point P n'est plus un point mais un disque P' dans le plan image gaussien, ce qui dégrade la résolution du microscope (Figure 2.2). Les deux microscopes utilisés lors de cette thèse ont des caractéristiques différentes. Dans le cas de l'ARM 200F avec une pièce polaire UHR (ultra haute résolution), en mode conventionnel, la résolution point à point peut atteindre 0,19 nm. Pour l'ARM 200F Cold FEG, avec une pièce polaire HR (haute résolution), la résolution peut atteindre 0,12 nm, cette meilleure résolution s'explique par la présence d'un correcteur image.

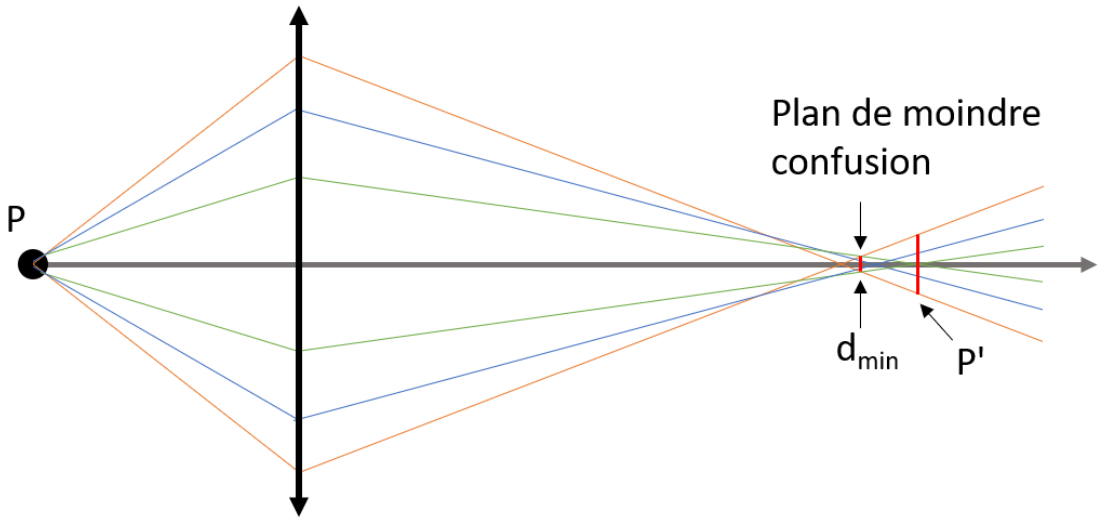

FIGURE 2.2 – Représentation de l'aberration sphérique causée par une lentille électromagnétique. Plus les électrons ont un angle d'incidence grand par rapport à l'axe optique plus ils convergent rapidement.

La seconde est l'aberration chromatique, qui n'est significative uniquement si l'aberration sphérique est corrigée. L'aberration chromatique peut être causée par des fluctuations de l'accélération du faisceau d'électrons, par la variation de l'énergie du faisceau électronique, par la dispersion due aux interactions inélastiques dans l'échantillon et par la fluctuation des courants dans les lentilles . Une nouvelle fois, l'image d'un point sera un disque dans le plan image. De nouveau, les canons FEG ont l'avantage d'avoir une variation d'énergie plus faible que les canons thermoïniques, ce qui leur permettent d'avoir une plus faible aberration chromatique.

Enfin, l'astigmatisme est une aberration liée aux défauts de symétrie du champ : les lentilles électromagnétiques et les diaphragmes ne peuvent pas être fabriqués avec une symétrie cylindrique parfaite et les matériaux utilisés peuvent aussi avoir des inhomogénéités qui se traduisent par une légère distorsion de l'image. Cette distorsion peut être facilement corrigée par des lentilles produisant un champ compensateur.

2.1.4 Microscopie électronique en transmission avec filtrage en énergie

Dans le cadre de ces travaux de thèse nous avons eu besoin d'utiliser un mode particulier du microscope. Le mode EFTEM (Energy-filtered transmission electron microscopy) permet de filtrer les électrons en fonction de leur énergie cinétique et seuls les électrons ayant une énergie cinétique particulière sont utilisés pour former une image. Lorsque qu'un électron va interagir avec la matière, son énergie cinétique va être modifié, et sera modifié en fonction de la nature chimique du matériau rencontré. Il est alors possible d'établir des cartographies chimiques avec une résolution de l'ordre du nanomètre. Dans notre cas, nous avons utilisé le mode EFTEM pour obtenir l'épaisseur de nos échantillons (T) en acquérant une image non filtrée puis une image à perte nulle (seuls les électrons n'ayant pas perdu d'énergie cinétique sont alors collectés) de la même région [4]. Avec ces deux images, une carte d'épaisseur (pixel par pixel) peut être calculée grâce à l'équation suivante :

$$\frac{T}{\lambda} = \ln(\frac{I_t}{I_0}) \tag{2.1}$$

où I_t est l'intensité obtenue pour l'image non filtré, I_0 est l'intensité obtenue pour l'image de perte nulle et λ le libre parcours moyen des électrons dans l'échantillon. Nous obtenons donc une valeur de T/λ pour chacun des pixels. En connaissant la composition de l'échantillon, nous connaissons le libre parcours moyen, λ, des électrons dans celui-ci, et donc nous pouvons calculer l'épaisseur T en chacun des pixels et donc obtenir une épaisseur de nos échantillons.

2.1.5 Microscopie électronique en transmission à balayage (STEM)

La naissance du STEM a été permise grâce à l'invention de sources électroniques à très haute brillance, les canons à électrons de type FEG. C'est à partir de ces canons que A.V. Crewe a pu développer le premier STEM dans les années 1960 [5, 6]. Le mode d'imagerie basé sur la détection annulaire en champ sombre à grand angle (HAADF pour High Angle Annular Dark Field) a permis, dès les années 70, d'imager des atomes uniques d'éléments lourds dans une matrice d'éléments légers [7, 8].

La Figure 2.3 décrit le principe du STEM. Le faisceau d'électrons est focalisé en une sonde électronique (idéalement sub-Å). Un système de bobines placé après les lentilles condenseurs va permettre à cette sonde de balayer la surface de l'échantillon point par point, tout en laissant le faisceau parallèle à l'axe optique. En chaque point, les interactions électron-matière vont émettre un grand nombre de signaux. Ceux-ci sont collectés par différents détecteurs placés dans le microscope, comme par exemple les détecteurs en intensité BF, LAADF, HAADF (pour Bright Field, Low Angle Annular Dark Field et High Angle Annular Dark Field) et les détecteurs sensibles en énergie comme le détecteur EDX (Energy Dispersive X-Ray) ou le spectromètre EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy). Le signal reçu par chacun de ces détecteurs contient une partie de la physique de l'interaction électron-échantillon. En STEM, le grandissement n'est plus contrôlé par les lentilles mais par la dimension de la zone balayée par le faisceau.

La majorité des clichés a été réalisée avec le détecteur HAADF. Ce détecteur annulaire collecte les électrons diffusés à grands angles. Par ailleurs en STEM-HAADF, on choisira des angles de collecte supérieurs aux angles de Bragg afin d'éviter au maximum le signal de la diffraction électronique. Le signal reçu (I_{HAADF}) est alors quasiment proportionnel au carré numéro atomique moyen (Z) de la zone ciblée par la sonde électronique 2.1.5 [9] :

$$I_{HHADF} \propto Z^{1,7-2} \tag{2.2}$$

Plus un atome a un numéro atomique élevé plus la diffusion aux grands angles

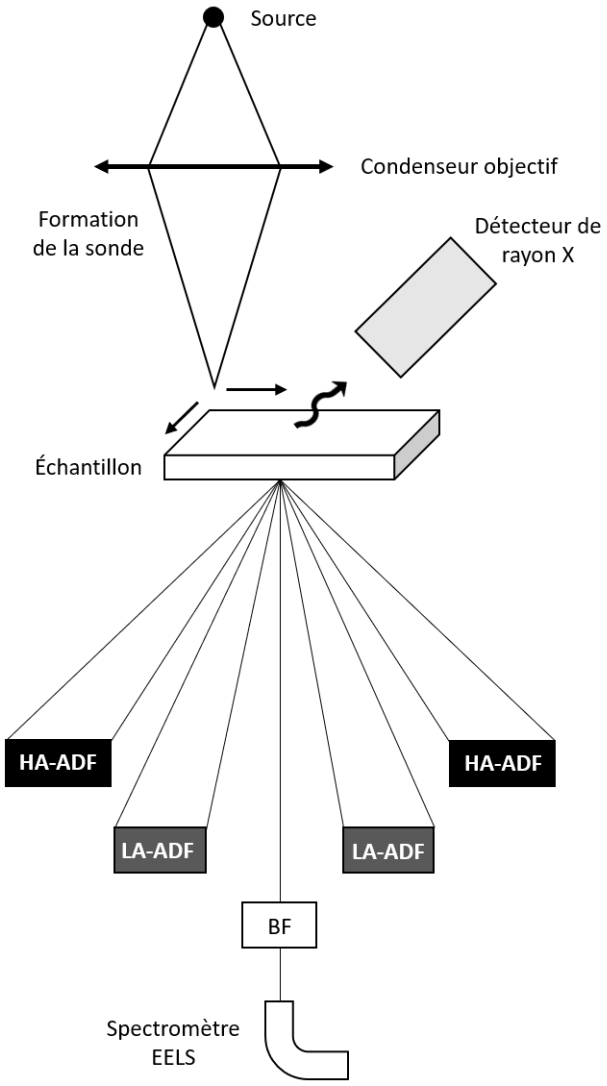

FIGURE 2.3 – Schéma simplifié du fonctionnement d'un MET en mode STEM.

est importante. Ce mode permet d'imager facilement les précipités composés entièrement ou en partie d'atomes plus lourds que les atomes de la matrice, comme c'est le cas des précipités d'Al_3Zr dans une matrice d'Al . Les zones riches en Zr apparaitront plus brillantes que les zones sans Zr. Sur la Figure 2.4.a, les précipités d'Al_3Zr apparaissent plus brillants que la matrice d'Al et sont facilement détectables.

Le détecteur LAADF, quant à lui, recueille les électrons diffusés aux angles un peu plus petits que le détecteur HAADF et aussi une partie des électrons diffractés par l'échantillon. La collecte simultanée de ces électrons issus de la diffusion élastique et inélastique permet d'obtenir une information sur les précipités et aussi sur certains défauts de l'échantillon comme les joints de grains, Figure 2.4.b. Notons que l'angle

de collection des détecteurs (LAADF-HAADF) dépend de la longueur de caméra utilisée.

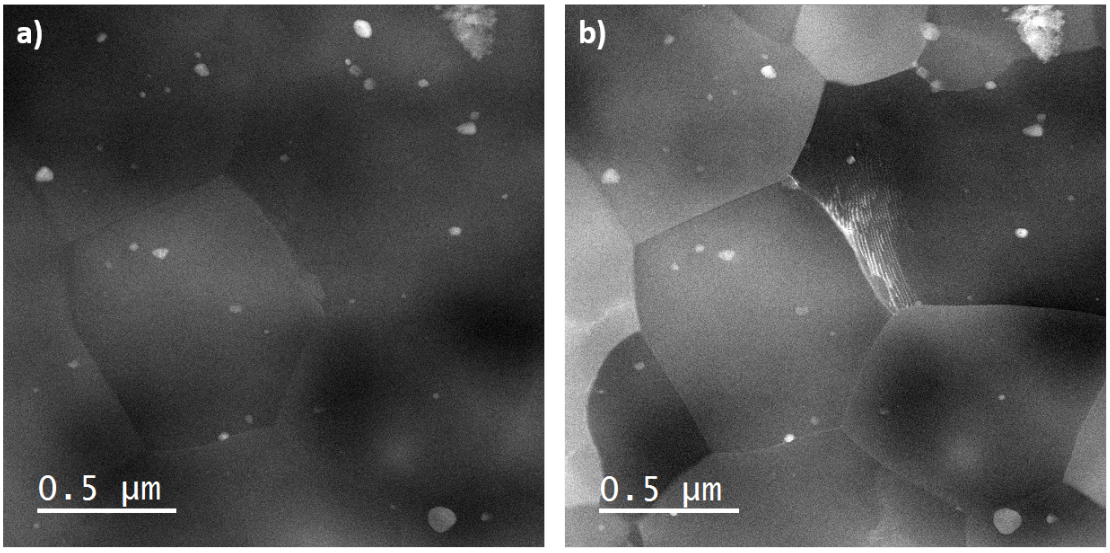

FIGURE 2.4 – Image d'un alliage d'Al contenant des précipités d'Al_3Zr. a) en mode STEM-HAADF, où les électrons détectés proviennent principalement de la diffusion en grand angle provoquée par les zones riche en Zr. b) en mode ADF , où les électrons détectés proviennent en partie de la diffusion à grand angle et de la diffraction, on observe alors les zones riches en Zr et les défauts comme les joints de grains.

2.1.6 STEM *in situ*

Pour les besoins des travaux de cette thèse, nous avons été amenés à utiliser un porte-objet chauffant pour suivre l'évolution de la microstructure des échantillons au cours d'un recuit. Le porte-objet qui a été utilisé est le modèle 652 de Gatan, l'échantillon, en forme de disque de 3 mm de diamètre et transparent en son centre, est placé dans un four en tantale qui est chauffé en appliquant un courant électrique dans une résistance (Figure 2.5). Ce porte-objet à double inclinaison permet d'atteindre rapidement la température souhaitée (30 s pour atteindre 230 °C, et une température maximum de 500 °C).

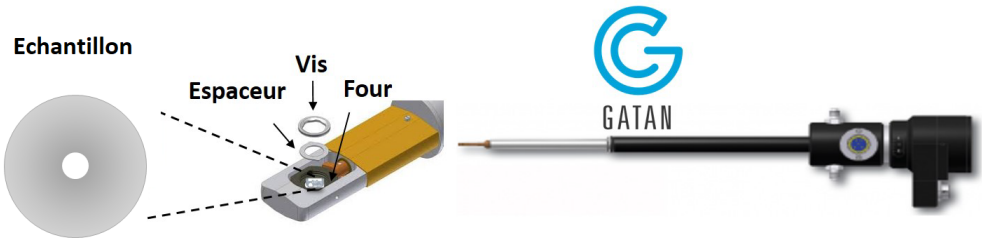

FIGURE 2.5 – Porte-objet chauffant basé sur l'utilisation d'un four en tantale (Modèle Gatan 652).

2.2 La sonde atomique tomographique

2.2.1 Introduction

La sonde atomique tomographique (SAT) est une évolution du microscope ionique à effet de champ, développé par E.W Müller et ses co-auteurs [10, 11]. De nombreux ouvrages décrivent de façon exhaustive les principes fondamentaux de cette technique [12, 13, 14, 15]. L'échantillon analysé est taillé sous forme de pointe de faible rayon de courbure ($R < 50$ nm) et placé dans une enceinte à ultra-vide ($\leq$ 10^{-10} mBar). La pointe est soumise à un haut potentiel électrique, V_{DC}, de plusieurs kilovolts. Par effet de pointe, un important champ électrique est généré à l'apex de l'échantillon. Ce champ électrique peut atteindre plusieurs volts par nanomètre, permettant ainsi l'ionisation des atomes de surface, ce qui conduit à leur évaporation. Ce phénomène est appelé évaporation par effet de champ. Les atomes ionisés sont projetés vers un détecteur sensible en position [16]. Le temps de vol d'un ion entre son impact sur le détecteur et son ionisation permet de remonter jusqu'à la nature chimique de l'ion évaporé, c'est la spectroscopie de masse à temps de vol. Historiquement, les matériaux étudiés en SAT sont conducteurs, les métaux sont de très bons candidats [17]. L'ajout d'une impulsion électrique à la tension continue appliquée à l'échantillon permet une ionisation contrôlée des atomes de surface. Depuis quelques années l'étude de matériaux semi-conducteurs est possible. En effet en LA-APT (Laser-assisted atom prob tomography), les atomes de surface sont ionisés par la combinaison d'un fort champ électrique et d'une impulsion laser ultra-brève [18, 19, 20].

2.2.2 Évaporation par effet de champ

L'échantillon, une pointe considérée comme quasi hémisphérique, est soumis à un potentiel V_{DC} positif de plusieurs kilovolts générant ainsi un fort champ électrique E à l'apex de la pointe. L'intensité du champ E s'exprime alors sous la forme :

$$E = \frac{V_{DC}}{k_F \ . \ R_C} \tag{2.3}$$

avec V_{DC} le potentiel appliqué à la surface de la pointe, R_C le rayon de courbure de la pointe, et k_F le facteur de champ (compris entre 2 et 8). k_F est une constante prenant en compte la forme non sphérique de la pointe et son environnement électrostatique. Ainsi, pour un potentiel $V_{DC} = 5$ kV, un rayon de courbure $R = 50$ nm et un facteur de champs $k_f = 4$, le champ à la surface de la pointe est de l'ordre de 25 V.nm^{-1}.

Ce champ est ainsi suffisamment intense pour permettre l'ionisation des atomes situés sur le bord d'une terrasse atomique. Pour que l'ionisation ait lieu, l'atome doit franchir une barrière d'énergie Q_n (Figure 2.6.a). Cette barrière importante est toutefois diminuée en présence d'un champ électrique (Figure 2.6.b). Elle peut alors être franchie par activation thermique ou par effet tunnel, c'est le principe exploité par l'évaporation par effet de champ. Pour une température non nulle, les vibrations du réseau cristallin permettent le passage de la barrière d'énergie (activation thermique). La fréquence d'évaporation, K, est alors décrite par une loi de Arrhenius/Boltzmann dépendant de Q_n :

$$K = v_0 . \exp(\frac{-Q_n}{k_B T}) \tag{2.4}$$

avec v_0 la fréquence de vibration du réseau, T la température de l'échantillon (20-80 K), k_B la constante de Boltzmann et n correspondant aux nombres de ionisation.

À très faible température (quelques dizaines de K), l'ionisation des atomes de surface est considérée comme spontanée [21, 22, 23]. Les atomes s'évaporent initialement sous la forme d'ions une fois chargés. Ils peuvent ensuite perdre un ou

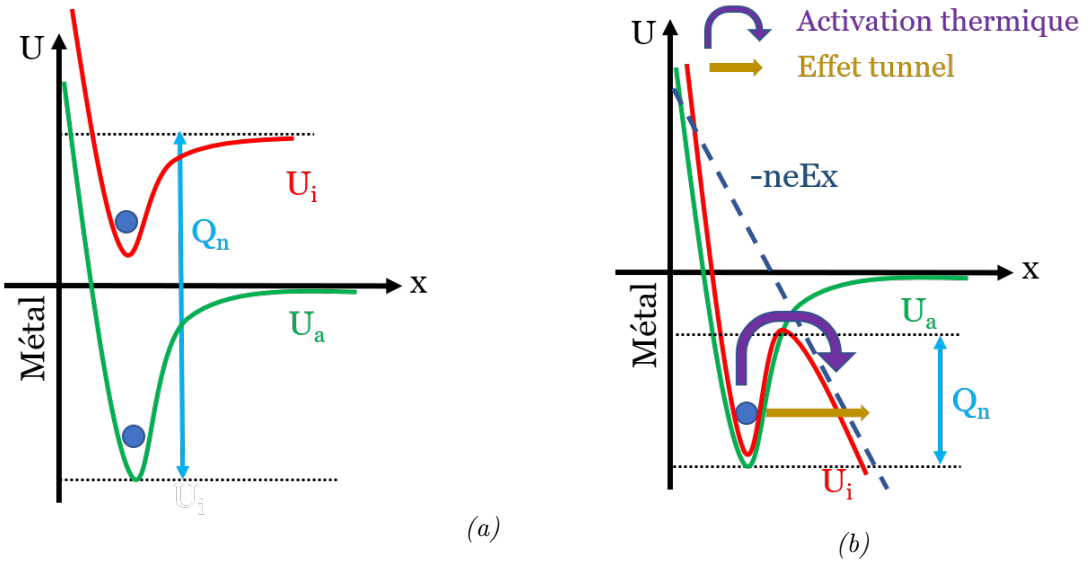

FIGURE 2.6 – a) Potentiels ionique (U_i) et atomique (U_a) à la surface de l'échantillon en fonction de la distance, en l'absence de champ électrique et en b) en présence d'un champ électrique (E).

plusieurs électrons supplémentaires par post-ionisation par effet tunnel à proximité de la surface [24].

2.2.3 Spectrométrie de masse à temps de vol

La spectrométrie de masse à temps de vol permet d'identifier la nature chimique des ions évaporés. Cela consiste à calculer le rapport masse sur charge des ions, m/n, à partir de la mesure de leur temps de vol, t_{vol}. Lorsqu'un atome est ionisé, son énergie potentielle est décrite par l'expression :

$$E_p = n.e.V_{DC} \tag{2.5}$$

où E_p dépend du potentiel V_{DC} appliqué à la surface de la pointe, de la charge élémentaire d'un électron e et de l'état de charge de l'ion n. Au moment où l'ion est arraché à la surface, toute son énergie potentielle est convertie en énergie cinétique, qui a pour expression :

$$E_c = \frac{1}{2}.m.v^2 \tag{2.6}$$

avec m la masse de l'ion évaporé, et v sa vitesse. E_p étant égale à E_c, et en admettant que le temps d'accélération est négligeable devant le temps de vol (la vitesse des ions évaporés est donc constante au cours du temps) nous obtenons l'équation suivante :

$$\frac{1}{2}.m.v^2 = n.e.V_{DC} \tag{2.7}$$

avec $v = \frac{L}{t_{vol}}$ (L étant la distance entre la surface de la pointe et le détecteur, Figure 2.7). Le rapport masse atomique sur l'état de charge d'un ion peut donc s'écrire :

$$\frac{m}{n} = 2.e.V_{DC}.(\frac{t_{vol}}{L})^2 \tag{2.8}$$

où le rapport $\frac{m}{n}$ est donné en unité de masse atomique (uma) ou en daltons (Da).

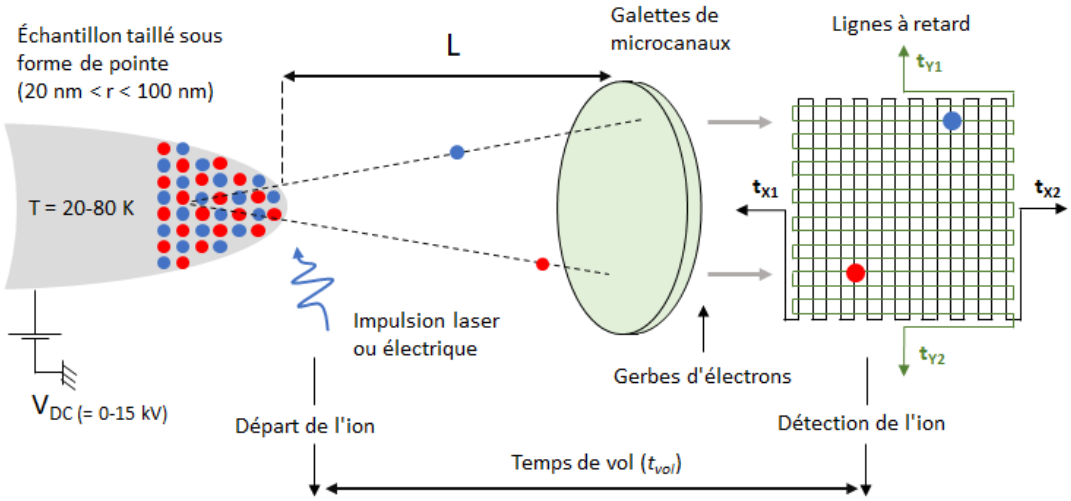

FIGURE 2.7 – Schéma de principe de la sonde atomique. Les atomes à la surface de l'échantillon sont évaporés par effet de champ et accélérés vers un détecteur sensible en position. Le temps vol est mesuré entre le moment l'impulsion électrique ou laser et la détection de l'ion.

La détermination du temps de vol est établie en connaissant l'intervalle de temps entre l'évaporation de l'ion et son impact sur le détecteur. L'évaporation doit être contrôlée. Le potentiel continu appliqué à la pointe permet de porter le champ électrique légèrement au-dessus du potentiel d'évaporation, et c'est l'ajout d'une impulsion électrique périodique ou d'une brève impulsion laser sur la pointe qui va déclencher l'évaporation. Le contrôle de cette impulsion et la détection des ions

permettent la mesure du temps de vol (Figure 2.7). La pointe est alors évaporée atome par atome, et au fur et à mesures que les ions sont détectés, un spectre de masse se forme permettant d'identifier les ions qui composent la pointe.

La Figure 2.8 montre un spectre de masse de Ga_2O_3 obtenu lors d'une analyse SAT assistée par laser. Sur le spectre de masse on observe différents pics, l'indexation de ces pics permet d'identifier les différentes espèces chimiques présentent dans l'échantillon et de quantifier leurs concentrations. Le Tableau 2.1 propose une identification de pic pour les ions Ga et O suivant leurs états de charges. D'autres pics sont présents sur le spectre de masse, ils sont associés à l'évaporation d'ions moléculaires (Tableau 2.2).

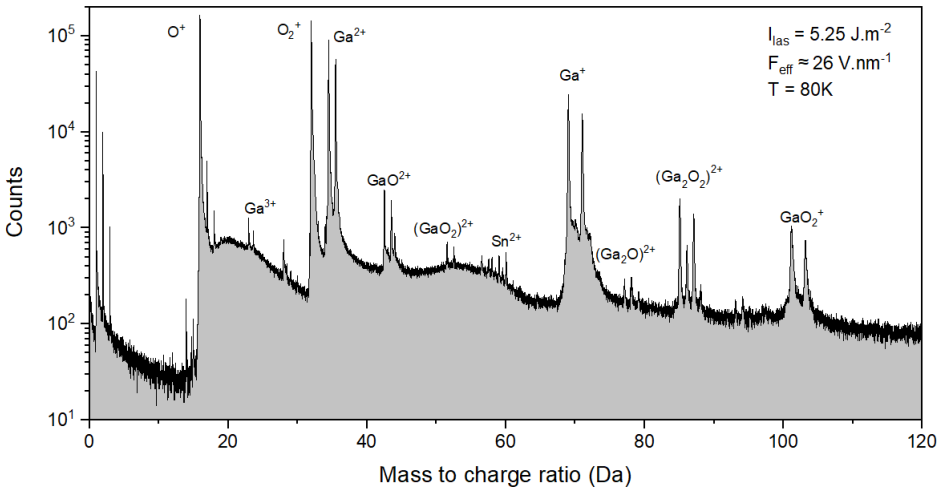

FIGURE 2.8 – Spectre de masse d'un échantillon de Ga_2O_3 obtenu par sonde atomique tomographique assistée par impulsion laser.

	Ga			**O**
Masse atomique (uma)		68,9 / 70,9		16,0
État de charge	1^+	2^+	3^+	1^+
m/n (Da)	68,9 / 70,9	34,5 / 35,5	23,0 / 23,6	16,0

TABLE 2.1 – Rapport m/n des ions Ga et O détectés lors d'une expérience de sonde atomique assistée par laser.

À partir du spectre de masse, et une fois les pics indexés, la fraction atomique (γ) de chaque élément (i) peut être mesurée en comptant le nombre d'atomes contenu chaque pic. Cette fraction s'exprime alors :

	O_2	GaO	GaO_2
Masse atomique	32	85,9 / 87,9	101,9 / 103,9
État de charge	2^+	2^+	1^+
m/n	16	42,95 / 43,95	101,9 / 103,9

TABLE 2.2 – Rapport m/n de certains ions moléculaires composés de Ga et O détectés lors d'une expérience de sonde atomique assistée par laser.

$$\gamma = \frac{N_i}{N_T} \tag{2.9}$$

avec N_i le nombre d'atomes de l'espèce chimique i et N_T le nombre total d'ions détectés.

Enfin les pics associés à des ions moléculaires sont comptés autant de fois qu'ils possèdent d'ions. Par exemple, l'ion moléculaire $GaO_2{}^+$ (Rapport m/n = 101,9 et 103,9) contient un atome de Ga et deux atomes d'O, alors si les pics associés à cette molécule comptent 1000 ions alors il sera comptabilisé 1000 ions de Ga et 2000 ions d'O.

2.2.4 Localisation des impacts et reconstruction tridimensionnelle

L'évaporation et la détection atome par atome permet une caractérisation chimique en 3D à l'échelle atomique, ce qui rend la SAT unique en son genre [17]. L'ion évaporé lors du pulse électrique ou laser est projeté en direction d'un détecteur sensible en position qui est composé par un ensemble de galettes de microcanaux (MCP : Micro Channel Plate) et de lignes à retard [16]. L'impact de l'ion sur les galettes de microcanaux provoquent une cascade d'électrons secondaires (gerbes d'électrons) qui permettent l'amplification du signal. Notons que l'utilisation de ce type de détecteur affecte l'efficacité de détection Q (36 % pour le LEAP 4000 HR, et 60 % pour le LaWaTap), cette efficacité est contrôlée principalement par la surface ouverte des galettes de microcanaux. Puis, 2 lignes à retard indépendantes et désorientées de 90° l'une de l'autre sont placées après le détecteur. Ces lignes convertissent les gerbes d'électrons reçus en signal électrique. Chacune des lignes enregistrent 2 temps t_{X1}, t_{X2} pour la ligne X et t_{Y1}, t_{Y2} pour la ligne Y (Figure 2.7). La différence entre les 2 temps de chaque ligne permet de calculer la position x et y de l'ion sur le détecteur.

À partir de cette position sur le détecteur et d'une projection quasi-stéréographique (Figure 2.9) on peut en déduire la position de l'ion à la surface de la pointe (x_s et y_s) lors de son évaporation.

$$x_s = \frac{x}{G} \tag{2.10}$$

$$y_s = \frac{y}{G} \tag{2.11}$$

Le grandissement G est dépendant du rayon de courbure R_C de la pointe :

$$G = \frac{L}{(m+1).R_C} \tag{2.12}$$

où m (compris entre 0,5 et 1) est un facteur de compression dû à la géométrie de l'échantillon, qui traduit la position du point de projection P. Pour une pointe parfaitement sphérique à l'apex, m serait égale à 0.

La troisième coordonnée, z, dépend du nombre d'atomes évaporés précédents. L'analyse étant destructive, chaque atome qui s'évapore incrémente la profondeur d'analyse d'une valeur de δz donnée par la relation :

$$\delta z = \frac{V_{at}}{Q.S} \tag{2.13}$$

avec :

— V_{at} le volume atomique de l'ion évaporé,

— Q l'efficacité de détection

— S la surface analysée qui s'exprime en fonction du grandissement G et de la surface du détecteur S_D ($S = S_D/G^2$).

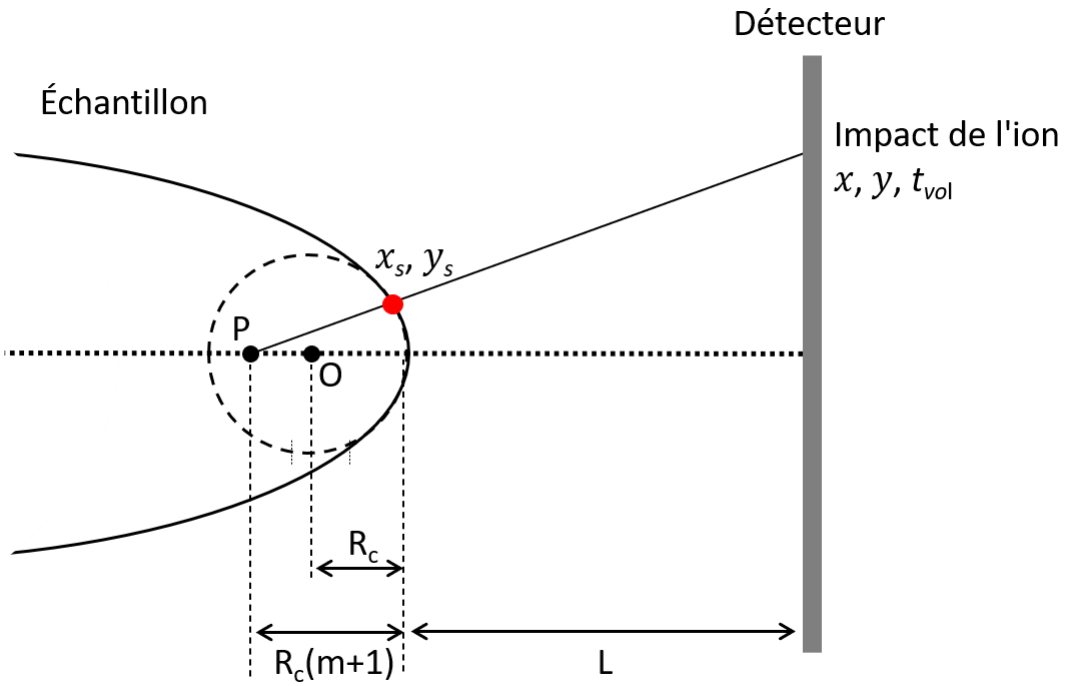

FIGURE 2.9 – Représentation de la projection quasi-stéréographique pendant l'évaporation par effet de champ. Les coordonnées x_s et y_s d'un atome à la surface de l'échantillon sont calculées à partir de l'impact de l'ion sur le détecteur.

2.3 Préparation des échantillons

Dans ce travail de thèse, une attention particulière a été portée à la préparation d'échantillon. Les méthodes de préparations seront présentées dans cette partie. Les alliages d'aluminium étudiés ont subi un traitement de haute pression et torsion qui fait que nous avons à disposition des échantillons de quelques cm^2. De même pour les alliages d'oxyde de gallium, étant élaborés par épitaxie à jet moléculaire, le matériau se présente sous forme de couche mince de quelques cm^2 (les techniques d'élaboration des matériaux seront ensuite). Au vu des dimensions des échantillons disponibles pour ce travail, une partie de la préparation d'échantillon a été réalisée par polissage électrochimique et une autre partie s'est faite par l'utilisation d'un microscope électronique à balayage couplé d'une colonne à ions focalisés (MEB/FIB).

2.3.1 Polissage électrochimique

À partir des matériaux disponibles, une partie des échantillons de MET a été préparée par polissage mécanique puis par polissage électrolytique afin obtenir des disques de 3 mm de diamètre (3 mm étant le diamètre des portes objets de MET). L'échantillon massif est poli jusqu'à une épaisseur d'environ 150 µm puis rincé à l'isopropanol et nettoyé dans un bain à ultrason. Une carotteuse permet d'y extraire un disque de 3 mm de diamètre. Ce disque est ensuite placé dans une solution composée à 70 % de méthanol (CH_3OH) et à 30 % d'acide nitrique (HNO_3) refroidie à -30 °C afin d'y subir un polissage électrolytique à double jet (TenuPol-5), Figure 2.10 [25]. Une tension d'environ 17 V est appliquée sur l'échantillon. Lorsque le faisceau lumineux, placé d'un côté de l'échantillon, atteint le détecteur placé en face, l'échantillon est percé. Le trou créé par ce polissage n'excède pas quelques microns de diamètre. Ce sont les bords du trou, faisant moins de 100 nm d'épaisseur, qui seront transparents aux électrons et observés en MET [26].

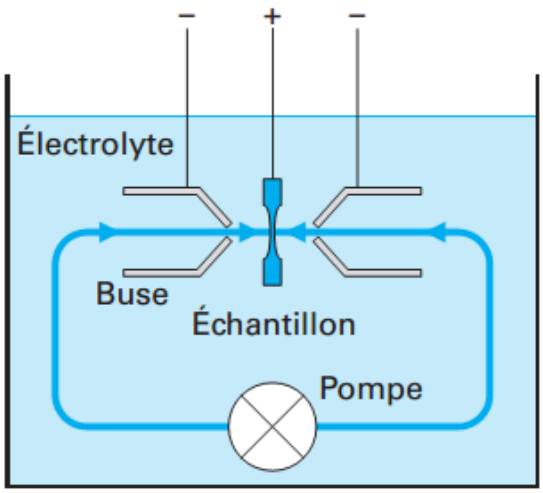

FIGURE 2.10 – Schéma du polissage électrolytique double jets [25].

Un passage au PIPS II (Precision Ion Polishing System | Gatan, Inc.) peut être effectué afin de nettoyer l'oxydation de l'échantillon causée par le polissage électrolytique. Cela permettra aussi d'agrandir le diamètre de trou et d'affiner ces bords. Cet amincissement par bombardement ionique d'Ar^+ peut se faire à faible angle (de ± 3° à ± 8°) et à basse énergie (500 eV) afin de ne pas endommager la microstructure.

Enfin juste avant insertion dans le MET, une dernière étape de nettoyage par

plasma est réalisée pendant quelques minutes. Le nettoyage au plasma consiste à placer l'échantillon dans un vide primaire et à ioniser un gaz d'oxygène ou de l'air au contact de l'échantillon. Cette dernière étape permet d'éliminer les impuretés et les contaminants en surface de l'échantillon, étape nécessaire pour limiter la contamination au carbone lors d'expérimentations à très haute résolution ou de longues durées.

2.3.2 Préparation MEB/FIB

Le FIB (Focused Ion Beam) est un outil qui permet d'effectuer des dépôts et des usinages à l'échelle micro ou nanométrique. La colonne ionique est généralement insérée dans un MEB (Microscope Électronique à Balayage). Le couplage des deux colonnes permet une imagerie électronique et ionique d'un même échantillon.

2.3.2.1 Préparation de pointes

L'analyse en sonde atomique nécessite un échantillon taillé en pointe de rayon de courbure inférieur à 50 nm. Pour satisfaire cette condition, lorsque que les échantillons se présentent sous forme massive ou de disque de 3 mm de diamètre (Alliage Al-Zr) ou sous forme de couches minces déposées sur un substrat plan (Ga_2O_3), la méthode appelée « lift-out » est utilisée [27, 28, 29, 30].

Une des problématiques connues lors de l'usinage des alliages d'Al par FIB aux ions Ga^+ est la diffusion de ces ions Ga^+ aux joints de grains [31, 32], rendant l'analyse de ceux-ci compliquée et fragilisant la pointe lors des expériences de SAT. Une nouvelle approche a été mise au point par L. Lilensten *et al.*, afin de limiter la diffusion du Ga lors de l'usinage, cette méthode consiste à usiner à une température constante de 82 K [33]. Au GPM, le FIB aux ions Ga^+ (FIB Zeiss NVision 40) n'est pas équipé pour fonctionner à basse température. La préparation des échantillons d'aluminium s'est faite sur un FIB aux ions Xe^+, le Helios 5 PFIB ThermoFisher. Zhong *et al.* ont démontré que l'Al était bien moins sensible aux artéfacts liés à l'usinage aux ions Xe^+ qu'à l'usinage aux ions Ga^+. En effet comme le montrent les images issus de leurs travaux [32], Figure 2.11, la cartographie EDX indique une très faible implantation ionique de Xe contrairement aux atomes Ga qui sont présents au niveau de l'interface.

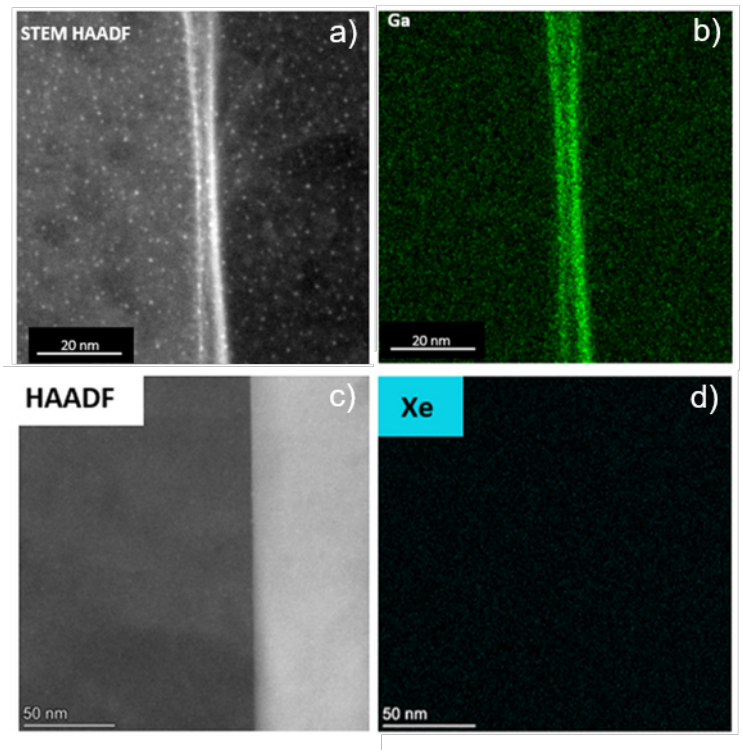

FIGURE 2.11 – a) Image STEM-HAADF après usinage aux ions Ga^+ avec b) la cartographie EDX correspondante. c) Image STEM-HAADF après usinage aux ions Xe^+ avec d) la cartographie EDX correspondante [32].

La préparation des pointes de Ga_2O_3 a été réalisée sur FIB Ga^+. Bien que l'utilisation du P-FIB (Xe^+) aurait été pertinente, celui-ci n'était pas encore disponible lors des campagnes d'expériences.

- Lift-out

La Figure 2.12 représente les différentes étapes du « lift-out », technique qui consiste à retirer une petite partie du matériau depuis un échantillon massif.

L'usinage au faisceau d'ions Ga^+ génère une couche amorphe due à la formation de défauts, il est donc nécessaire, dans un premier temps (Figure 2.12.a), de déposer une couche de protection en platine ou en tungstène d'environ 2 µm de largeur et d'épaisseur pour une longueur d'une dizaine de µm sur la zone à analyser. Cette protection permet de protéger la zone des dégâts causées par l'implantation ionique à chaque étape de préparation. Ce dépôt peut s'effectuer sous faisceau d'ions à faible énergie ou sous faisceau d'électrons.

L'étape suivante consiste à usiner, à l'aide du faisceau ionique (30 kV, 15 nA) autour du dépôt de platine (5 µm de profondeur) afin d'obtenir un mur attaché par un coté. Ces étapes se font avec un angle de tilt de 52° par rapport à la colonne électronique, c'est-à-dire en face de la colonne ionique. De retour à un angle de 0° et après avoir soudé le micromanipulateur sur l'extrémité dégagée du mur, une coupe horizontale et une coupe sur le dernier coté sont effectuées (Figure 2.12.b). Enfin la dernière étape consiste à retirer délicatement le mur usiné de l'échantillon (Figure 2.12.c).

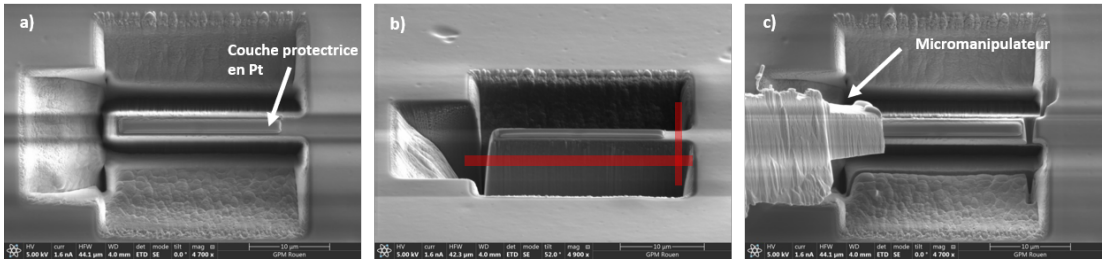

FIGURE 2.12 – Préparation d'un mur pour la méthode d'extraction par lift-out. a) Usinage autour d'une couche de protection en Pt. b) Découpe horizontale et verticale (bandes rouges) afin de libérer le mur pour l'extraction. c) Extraction du mur avec un micromanipulateur.

- Usinage annulaire

Le mur est ensuite déposé et soudé sur une pré-pointe de W (Figure 2.13.a). Cette pré-pointe a été préalablement décapitée afin d'obtenir une surface plane et circulaire d'environ 2 µm de diamètre. Une dernière coupe est effectuée afin de séparer le micromanipulateur de l'échantillon soudé sur la pré-pointe (Figure 2.13.b). Puis en plaçant la pré-pointe et l'échantillon face à la colonne ionique, une succession d'usinages avec un balayage annulaire sont effectués afin de donner à l'échantillon une forme de pointe, Figure 2.13.c. Puis en réduisant le diamètre de l'usinage annulaire et en diminuant le courant d'usinage une pointe avec un rayon de courbure inférieur à 50 nm peut être réalisée, Figure 2.13.d. Ajuster le temps d'usinage et le courant utilisé, permet d'avoir un contrôle sur la forme de la pointe. Par exemple, une pointe avec un angle de cône important permettra, en sonde assisté par laser, une dissipation rapide de la chaleur induite par l'impulsion laser [34]. Et lors d'une expérience en sonde électrique, le pulse électrique sera moins perturbé par une pointe avec un faible angle de cône.

- Nettoyage à faible énergie

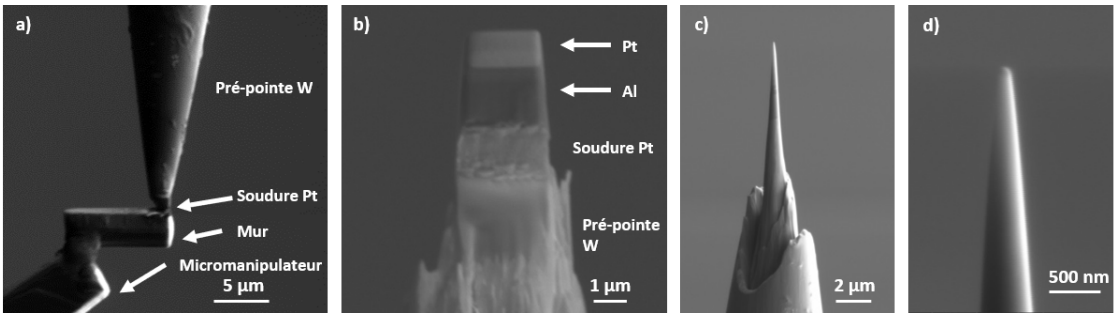

FIGURE 2.13 – a) Déposition du mur sur une pré-pointe. b) Échantillon soudé à la pré-pointe prêt pour l'usinage annulaire. c) Usinage annulaire permettant d'obtenir un échantillon en forme de pointe. d) Pointe finale d'un rayon de courbure de 50 nm.

L'usinage annulaire se fait généralement à 30 kV, ce qui induit une implantation d'ionique dans la zone d'intérêt et des dommages en surface, comme une couche amorphe de plusieurs nm qui enveloppe la pointe. Une dernière étape d'usinage à faible tension est nécessaire afin d'éliminer un maximum de dommages induits par les étapes précédentes. Sur le P-FIB (Xe^+), le nettoyage a été effectué à 12 kV-10 pA, et sur le NVision 40 (Ga^+), les paramètres étaient de 2 kV-10 pA

2.3.2.2 Préparation d'une lame mince par FIB

Enfin une dernière partie des échantillons a été préparée sous forme de lame mince par FIB afin d'être analysés en MET.

Afin de réaliser une lame transparente pour la MET, les premières étapes sont semblables à celle utilisées pour la réalisation de pointe, Figure 2.12. Cette fois-ci, le mur peut être soudé sur différents support telle qu'une pré-pointe de W (Figure 2.14.a) ou une grille de microscopie de type omniprobe. La lame et le support sont placés ensuite face au FIB afin de procéder à l'amincissement du mur jusqu'à obtenir une lame suffisamment mince, 100-150 nm (Figure 2.14.b). Comme précédemment, l'usinage FIB endommage la surface plus ou moins profondément suivant la tension et le courant utilisé. Afin de garantir une meilleure qualité de la lame, l'étape de nettoyage s'est effectuée sur le PIPS II Gatan à 500 eV avec des angles d'incidences de $\pm 3°$. Avec des temps de bombardement d'une dizaine de minute, en plus d'éliminer les surfaces endommagées par l'usinage FIB, la lame subit un amincissement de plusieurs nm qui lui permet d'obtenir une très bonne transparence pour la MET

(Figure 2.14.c).

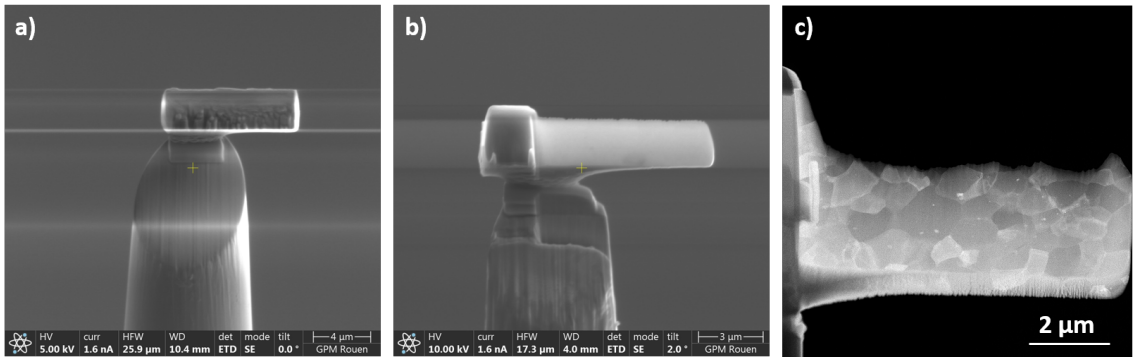

FIGURE 2.14 – a) Déposition du mur sur une pré-pointe W. b) Lame amincie en FIB vu en MEB. c) Lame transparente après nettoyage au PIPS II vu en MET.

2.4 Elaboration des matériaux

2.4.1 Alliages Al-Zr et Al-Mg-Zr

Les alliages d'Al ont été élaborés au département de fabrication des métaux de l'Université nationale des sciences et technologies MISiS, (Moscou, Russie). La Figure 2.15 présente les différentes étapes du procédé d'élaboration [35]. Les éléments composant les alliages sont mélangés à 800 °C, puis plusieurs étapes de purification sont effectuées.

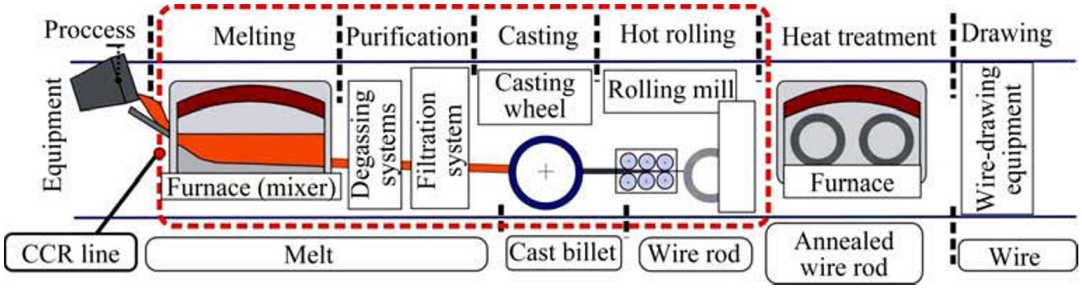

FIGURE 2.15 – Schéma détaillant l'élaboration des alliages à base d'Al [35].

Les lingots d'Al-Zr obtenus sont transformés en tige de 9,5 mm de diamètre par coulage-laminage combinés à 300 °C (Section 1.3.1). Des échantillons de 8 mm de hauteur ont été découpés dans les tiges puis comprimés sous une pression de 6 GPa

jusqu'à une hauteur de 1,5 mm, et enfin soumis à un recuit de longue durée à 375 °C pendant 60h. Une partie des échantillons recuit a été traitée par HPT (Figure 1.8 à 10 tours sous une pression hydrostatique de 6 GPa à température ambiante. À la suite d'un tel traitement, des échantillons en forme de disque d'un diamètre de 20 mm et d'une épaisseur de 1,2 mm ont été obtenus. La déformation à une distance de 5 mm du centre du disque est de $\varepsilon \pm 6,6$. Ensuite, certains échantillons ont été soumis à un recuit à T_{AN}= 150 °C ou 230 °C, le temps de recuit t_{AN} a varié de 1 à 3h.

Pour les échantillons d'Al-Mg-Zr, le processus de coulage-laminage à 300 °C a permis d'obtenir des tiges de 16 mm de diamètre. Ces tiges ont été soumises à un recuit à 375 °C pendant 366 h, puis des cylindres de 5,5 mm y ont été découpés et ont été soumis à un traitement HPT de 10 tours sous une pressions hydrostatique de 2 GPa à température ambiante. Ce qui a permis de produire des disques d'un diamètre de 20 mm et d'une épaisseur de 1,5 mm. La déformation à une distance de 5 mm du centre du disque était $\varepsilon \pm 6,0$. Puis les mêmes traitements thermiques de courtes durées que pour l'alliage Al-Zr ont été effectués.

La composition chimique précise des alliages obtenus a été déterminée avec un spectromètre d'émission optique (Tableau 2.3), et les traitements HPT ont été réalisés sur la presse HPT-07 de Walter Klement GmbH.

	Al	**Zr**	**Mg**	**Fe**	**Si**	**Ti+V+Cr+Mn**
Al-Zr	99,25	0,393	-	0,242	0,023	0,092
Al-Mg-Zr	99,085	0,270	0,530	0,062	0,052	0,001

Table 2.3 – Composition des alliages étudiés à l'état brut.

2.4.2 Films minces Ga_2O_3 :Sn

Les films minces de Ga_2O_3 ont été élaborés par epitaxie par jets moléculaires sur des substrats de saphir orientés (0001) dans un système Riber Compact 12. Avant la croissance, les substrats sont nettoyés dans de l'acétone dans un bain à ultrasons, puis dans de l'isopropanol, suivi d'un traitement plasma O_2 de 10 min à 700 °C dans la chambre de croissance. La température de croissance a été fixée à 700 °C. Le gallium et l'étain sont fournis par des cellules d'effusion, lors de la croissance des

films minces, la présence d'étain permet de stabiliser et d'obtenir la phase ε. Pour mesurer les flux de métaux, un manomètre a été utilisé à la position de l'échantillon pour déterminer la pression équivalente au faisceau (BEP pour Bean Equivalent Pression). Une source de plasma (Oxford Applied Research HD 25) a été utilisée pour l'alimentation en oxygène. La puissance du plasma pendant la croissance a été maintenue constante à 150 W et le débit d'O_2 a été réglé à 0,5 sccm, la BEP du Sn a varié de $2{,}1.10^{-8}$ à $4{,}2.10^{-7}$ mbar, et la BEP du Sn était de $1{,}17.10^{-11}$ mbar. L'épaisseur du film obtenue a été déterminée par réflexion optique.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les techniques qui ont été utilisées pendant ces travaux de thèse elles permettent une caractérisation précise à l'échelle atomique et des défauts ponctuels. La MET permet d'accéder à des résolutions spatiales inférieurs à l'échelle atomique, ce qui fait du MET et ses différents modes d'imagerie, la technique de prédilection pour caractériser les défauts de tous types et notamment les agrégations de lacunes. Des limites spatiales et quantitatives existent tout de même lors des caractérisations chimiques des défauts. La SAT est une technique complémentaire au MET, bien que les volumes des analyses soient faibles, les compositions chimiques obtenues sont d'une grande fiabilité. Les chapitres suivants seront consacrés à l'études des défauts ponctuels par MET et SAT dans des alliages d'aluminiums fortement déformés et dans un oxyde de galium dopé à l'étain.

Références

[1] M. Knoll and E. Ruska, "Das Elektronenmikroskop," *Zeitschrift für Physik*, vol. 78, no. 5-6, pp. 318–339, 1932. Number : 5-6.

[2] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy : A Textbook for Materials Science*. Springer US, 2 ed., 2009.

[3] L. Reimer and H. Kohl, *Transmission Electron Microscopy : Physics of Image Formation*. Springer Series in Optical Sciences, New York : Springer-Verlag, 5 ed., 2008.

[4] M. A. Aronova, Y. C. Kim, G. Zhang, and R. D. Leapman, "Quantification and thickness correction of EFTEM phosphorus maps," *Ultramicroscopy*, vol. 107, pp. 232–244, Feb. 2007.

[5] A. Crewe, "Scanning electron microscopes : Is high resolution possible ?," *Science*, vol. 154, no. 3750, pp. 729–738, 1966. Number : 3750.

[6] A. Crewe, J. Wall, and L. Welter, "A high-resolution scanning transmission electron microscope," *Journal of Applied Physics*, vol. 39, no. 13, pp. 5861–5868, 1968. Number : 13.

[7] A. Crewe, J. Wall, and J. Lanomore, "Visibility of single atoms," *Science*, vol. 168, no. 3937, pp. 1338–1340, 1970. Number : 3937.

[8] M. Isaacson, M. Ohtsuki, and M. Utlaut, "Electron Microscopy of Individual Atoms," in *Introduction to Analytical Electron Microscopy* (J. J. Hren, J. I. Goldstein, and D. C. Joy, eds.), pp. 343–368, Boston, MA : Springer US, 1979.

[9] S. Yamashita, J. Kikkawa, K. Yanagisawa, T. Nagai, K. Ishizuka, and K. Kimoto, "Atomic number dependence of Z contrast in scanning transmission electron microscopy," *Scientific Reports*, vol. 8, p. 12325, Aug. 2018. Bandiera_abtest : a Cc_license_type : cc_by Cg_type : Nature Research Journals Number : 1 Primary_atype : Research Publisher : Nature Publishing Group Subject_term : Graphene ;Microscopy Subject_term_id : graphene ;microscopy.

[10] D. G. Brandon, "Field Ion Microscopy. Principles and Applications. Erwin W. Müller and Tien Tzou Tsong. Elsevier, New York, 1969. x, 314 pp., illus. $19," *Science*, vol. 169, pp. 970–970, Sept. 1970. Number : 3949 Publisher : American Association for the Advancement of Science Section : Book Reviews.

[11] E. W. Müller, "Advances in atom-probe field ion microscopy," *Journal of Microscopy*, vol. 100, no. 2, pp. 121–131, 1974. Number : 2 _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1365-2818.1974.tb03922.x.

[12] W. Lefebvre, F. Vurpillot, and X. Sauvage, *Atom Probe Tomography : Put Theory Into Practice.* June 2016. Pages : 402.

[13] M. K. Miller, A. Cerezo, M. G. Hetherington, and G. D. W. S. FRS, *Atom Probe Field Ion Microscopy.* Monographs on the Physics and Chemistry of Materials, Oxford, New York : Oxford University Press, Sept. 1996.

[14] E. W. Müller, J. A. Panitz, and S. B. McLane, "The Atom-Probe Field Ion Microscope," *Review of Scientific Instruments*, vol. 39, pp. 83–86, Jan. 1968. Number : 1 Publisher : American Institute of Physics.

[15] B. Gault, M. Moody, J. Cairney, and S. Ringer, "Atom probe microscopy," *Springer series in material sciences, Vol. 160.*, Jan. 2012.

[16] G. Da Costa, F. Vurpillot, A. Bostel, M. Bouet, and B. Deconihout, "Design of a delay-line position-sensitive detector with improved performance," *Review of Scientific Instruments*, vol. 76, p. 013304, Jan. 2005. Number : 1.

[17] D. Blavette, A. Bostel, J. Sarrau, B. Deconihout, and A. Menand, "An atom probe for three-dimensional tomography," *Nature*, vol. 363, pp. 432–435, June 1993.

[18] T. T. Tsong, Y. Liou, and S. B. McLane, "Methods for a precision measurement of ionic masses and appearance energies using the pulsed-laser time-of-flight atom probe," *Review of Scientific Instruments*, vol. 55, pp. 1246–1254, Aug. 1984. Number : 8 Publisher : American Institute of Physics.

[19] B. Gault, F. Vurpillot, A. Vella, M. Gilbert, A. Menand, D. Blavette, and B. Deconihout, "Design of a femtosecond laser assisted tomographic atom probe," *Review of Scientific Instruments*, vol. 77, p. 043705, Apr. 2006. Number : 4 Publisher : American Institute of Physics.

[20] D. Blavette, T. A. Kassab, E. Cadel, A. Mackel, F. Vurpillot, M. Gilbert, O. Cojocaru, and B. Deconihout, "Laser-assisted atom probe tomography and nanosciences," *International Journal of Materials Research*, vol. 99, pp. 454–460, May 2008. Number : 5 Publisher : De Gruyter Section : International Journal of Materials Research.

[21] M. K. Miller and G. D. W. Smith, "An atom probe study of the anomalous field evaporation of alloys containing silicon," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 19, pp. 57–62, May 1981. Number : 1 Publisher : American Vacuum Society.

[22] E. W. Müller, "Field Ionization and Field Ion Microscopy," in *Advances in Electronics and Electron Physics* (L. Marton and C. Marton, eds.), vol. 13, pp. 83–179, Academic Press, Jan. 1960.

[23] C. Oberdorfer and G. Schmitz, "On the Field Evaporation Behavior of Dielectric Materials in Three-Dimensional Atom Probe : A Numeric Simulation," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 17, pp. 15–25, Feb. 2011. Number : 1 Publisher : Cambridge University Press.

[24] R. Haydock and D. R. Kingham, "Post-Ionization of Field-Evaporated Ions," *Physical Review Letters*, vol. 44, pp. 1520–1523, June 1980. Number : 23 Publisher : American Physical Society.

[25] M. Karlík and B. Jouffrey, "Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Microscope, échantillons et diffraction," p. 20, 2008.

[26] N. Ünlü, "Preparation of high quality Al TEM specimens via a double-jet electropolishing technique," *Materials Characterization*, vol. 59, pp. 547–553, May 2008. Number : 5.

[27] I. Blum, F. Cuvilly, and W. Lefebvre, "Chapter 4 :Atom Probe Sample Preparation in Atom Prob Tomography : Put Theory Into Practice," June 2016.

[28] S. Padalkar, J. R. Riley, Q. Li, G. T. Wang, and L. J. Lauhon, "Lift-out procedures for atom probe tomography targeting nanoscale features in core-shell nanowire heterostructures," *physica status solidi (c)*, vol. 11, pp. 656–661, Feb. 2014. Number : 3-4.

[29] M. K. Miller, K. F. Russell, and G. B. Thompson, "Strategies for fabricating atom probe specimens with a dual beam FIB," *Ultramicroscopy*, vol. 102, pp. 287–298, Mar. 2005. Number : 4.

[30] K. Thompson, D. Lawrence, D. J. Larson, J. D. Olson, T. F. Kelly, and B. Gorman, "In situ site-specific specimen preparation for atom probe tomography," *Ultramicroscopy*, vol. 107, pp. 131–139, Mar. 2007. Number : 2-3.

[31] K. A. Unocic, M. J. Mills, and G. S. Daehn, "Effect of gallium focused ion beam milling on preparation of aluminium thin foils," *Journal of Microscopy*, vol. 240, no. 3, pp. 227–238, 2010. Number : 3 _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1365-2818.2010.03401.x.

[32] X. Zhong, C. A. Wade, P. J. Withers, X. Zhou, C. Cai, S. J. Haigh, and M. G. Burke, "Comparing Xe^+ pFIB and Ga^+ FIB for TEM sample preparation of Al alloys : Minimising FIB-induced artefacts," *Journal of Microscopy*, p. jmi.12983, Dec. 2020.

[33] L. Lilensten and B. Gault, "New approach for FIB-preparation of atom probe specimens for aluminum alloys," *PLOS ONE*, vol. 15, p. e0231179, Apr. 2020. Number : 4 Publisher : Public Library of Science.

[34] L. Arnoldi, *Interaction laser-nanopointe sous champ électrique intense : application à la sonde atomique.* phdthesis, Université de Rouen, Dec. 2014.

[35] N. A. Belov, A. N. Alabin, I. A. Matveeva, and D. G. Eskin, "Effect of Zr additions and annealing temperature on electrical conductivity and hardness of hot rolled Al sheets," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 25, pp. 2817–2826, Sept. 2015.

Chapitre 3

Cinétique de précipitation dans des alliages Al-Zr déformés par HPT

Sommaire

3.1 Introduction 92

3.2 Etude *ex-situ* de la précipitation Al_3Zr 92

3.2.1 État Al-0,4Zr AG-HPT 93

3.2.2 État Al-0,4Zr AG-HPT-AN(1h150 °C) 94

3.2.3 État Al-0,4Zr AG-HPT-AN(1h230 °C) 95

3.2.4 État Al-0,4Zr AG-HPT-AN(3h230 °C) 97

3.2.5 Étude par Sonde Atomique Tomographique 99

3.2.6 Discussion de la cinétique et la structure de précipitation dans l'alliage Al-0,4Zr après déformation plastique intense 101

3.2.7 Cinétique de précipitation dans l'alliage binaire Al-0,53Mg-0,27Zr soumis à une déformation plastique intense 105

3.2.7.1 État Al-0,53Mg-0,27Zr AG-HPT 105

3.2.7.2 État Al-0,53Mg-0,27Zr AG-HPT-AN(1h-150 et 230 °C) 105

3.2.8 Étude par Sonde Atomique Tomographique 107

3.2.9 Discussion Al-Mg-Zr 108

3.3 Etude *in-situ* de la précipitation Al_3Zr dans l'alliage Al-0,4 Zr . . . 110

3.3.1 Évolution de la microstructure à l'échelle micrométrique par traitement *in situ* : évolution rapide des joints grains hors équilibre 110

3.3.2 Formation de cavités dès les premiers instants du recuit *in situ* 112

3.3.3 Suivi de la précipitation intergranulaire lors du recuit *in situ* 118

3.4 Discussion du mécanisme de précipitation intergranulaire 120

3.5 Conclusions 125

3.1 Introduction

Comme évoqué dans le premier chapitre, les alliages d'Al-Zr (ou Al-Mg-Zr) peuvent obtenir un bon compromis entre propriétés électriques et propriétés mécaniques en optimisant les traitements thermiques et mécaniques. Cependant des questions sont encore ouvertes concernant la microstructure de ces alliages et en particulier sur la précipitation de la phase Al_3Zr après de courts traitements thermiques à températures modérées (inférieurs à 300-350 °C). La diffusion du Zr au sein d'un cristal d'Al est très lente et pourtant la présence de précipités riches en Zr est largement observée pour ce type de traitements thermiques. La présence de ces précipités est aujourd'hui expliquée par le couplage des atomes de solutés, Zr, avec les dislocations existantes dans les alliages [1, 2].

Ce chapitre propose, dans une première partie, de caractériser par MET et SAT la précipitation Al_3Zr formée après un long traitement thermique et un traitement HPT dans les alliages Al-0,4Zr (% poids) et Al-0,53Mg-0,27Zr (% poids) suivie de différents recuits à basses températures et de courtes durées. Puis dans une seconde partie d'élucider certains mécanismes en jeu lors des premières étapes de précipitation, en particulier la précipitation intergranulaire observée dans l'alliage Al-0,4Zr (% poids) et de suivre son évolution au cours du temps grâce à une expérience de MET *in situ*.

3.2 Etude *ex-situ* de la précipitation Al_3Zr

La composition du premier alliage étudié est 99,25Al - 0,393Zr - 0,023Si - 0,242Fe - 0,018Zn - 0,026V (% poids). L'alliage a subi plusieurs traitements successifs et les différents états ont été caractérisés. D'abord, l'alliage a subi un premier traitement thermique à 375 °C pendant 60 h, ce traitement sera nommé « AG » dans ce chapitre. Ensuite, un traitement mécanique de type HPT a été réalisé (10 tours sous 6 GPa à température ambiante), noté « HPT ». Et enfin un dernier traitement thermique à plus faible température a été effectué pendant 1 ou 3 heures à 150 ou 230 °C, noté « AN ». Ces échantillons ont été fournis par le groupe du Pr. Tatiana Orlova de l'université de St-Petersbourg, alliages qu'ils étudient afin de trouver les meilleurs compromis entre propriétés électriques et mécaniques. L'objectif de notre collabo-

ration est d'apporter une analyse à l'échelle micro et nanométrique permettant une compréhension aboutie des phénomènes de couplages entre défauts et précipitations dans le matériau, influant sur les propriétés macroscopiques.

3.2.1 État Al-0,4Zr AG-HPT

La Figure 3.1.a est une image mode STEM-HAADF de l'alliage Al-0,4 Zr HPT. Dans ce mode d'imagerie les zones riches en atomes de haut numéro atomique, tel que le Zr, apparaissent plus brillantes que les zones composées d'Al (Z= 13 pour Al et 40 pour Zr). La Figure 3.1.a montre une faible précipitation hétérogène riche en Zr dans l'alliage après traitement HPT. La densité de précipités est de (8,8 ± 0,9).10^{17} précipités.m^{-3}. La population de précipités a largement diminué par rapport à l'alliage sans traitement HPT étudié par Orlova *et al.* qui était de (3,63 ± 0,60).10^{21} [3]. Les densités de précipités ont pu être calculées ici en utilisant le mode EFTEM en MET qui permet d'estimer l'épaisseur de la zone observée (entre 30 ± 5 et 70 ± 5 nm suivant les échantillons). Les précipités restants ont une taille moyenne de 56,9 ± 5,2 nm (Tableau 3.1), résultat en accord avec l'étude précédente [3]. Le traitement HPT a conduit à une dissolution de la majorité des précipités d'Al_3Zr. La dissolution de précipités induite par déformation plastique sévère a déjà été observée pour des alliages d'Al-Cu [4, 5] et Al-Mg-Si [6]. À partir des paramètres morphologiques des précipités obtenus par les images MET, nous avons pu estimer la concentration en solution du Zr, $C_{sol}{}^{Zr} = 0{,}37 \pm 0.01$ (% poids). Pour atteindre cette valeur plusieurs hypothèses ont été émises, d'abord nous avons convenu que tous les précipités avaient la même stœchiométrie, étaient sphériques et étaient de la phase Al_3Zr, puis nous avons établi la fraction volumique estimée par les mesures STEM et EFTEM. Nous arrivons ainsi à une composition moyenne pour les zones observées dans la solution solide. La Figure 3.1.b est une image de la même zone, cette fois-ci prise en mode STEM-LAADF. Les grains observés ont une taille moyenne inférieure au micromètre (820 ± 220 nm) [3].

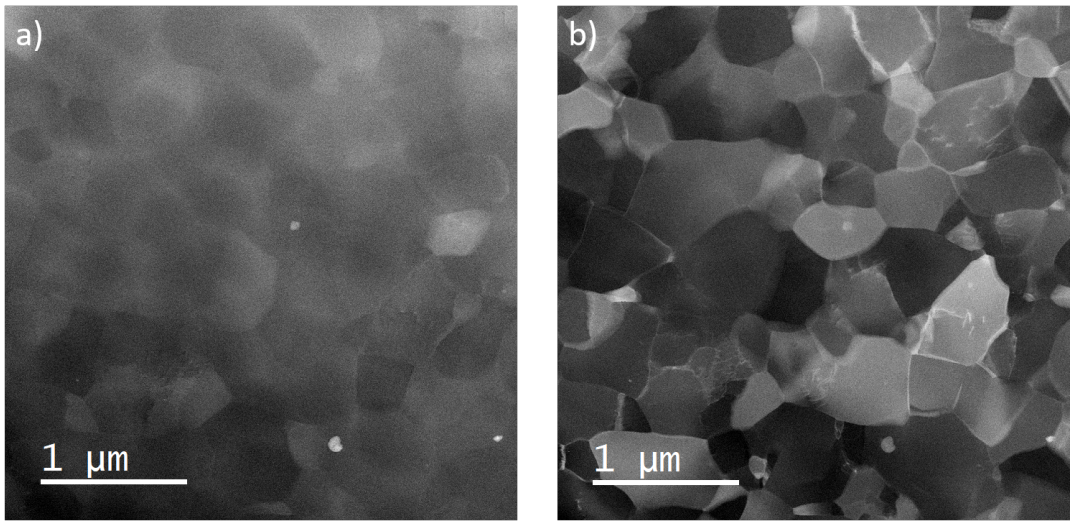

FIGURE 3.1 – Images STEM réalisées sur l'alliage Al-0,4Zr HT-HPT ; a) avec le détecteur HAADF, b) avec le détecteur LAADF.

3.2.2 État Al-0,4Zr AG-HPT-AN(1h150 °C)

Après le traitement de déformation plastique intense, différents traitements thermiques ont été réalisés afin de mettre en évidence l'impact du procédé HPT sur la cinétique de décomposition de l'alliage. La Figure 3.2 montre l'état microstructural de l'alliage après un recuit de 1h à 150 °C (AG-HPT-AN(1h-150 °C)). Après ce traitement on remarque la formation d'une précipitation hétérogène et peu dense. La densité de cette précipitation a toutefois augmenté par rapport à l'état précédent (AG-HPT sans recuit), la densité n_{pt} est estimée à (3,2 ± 0,3).10^{20} m^{-3}. La taille moyenne de ces précipités est de 21,9 ± 1,9 nm. De part ces mesures obtenues par les images MET, la concentration en Zr dans la matrice est alors estimée à $C^{sol}{}_{Zr}$ = 0,25 ± 0,06 (% poids) (Tableau 3.1). On observe alors une purification partielle de la matrice d'Al, les atomes de soluté Zr se sont en partie regroupés sous forme de précipités riche en Zr .

En comparant la Figure 3.2.a avec b et c avec d (images faites sur la même zone avec des détecteurs différents, HAADF et LAADF) on observe que l'essentiel des précipités sont situés à l'intérieur des grains et peu se trouvent sur les joints de grains. La formation de cette précipitation de faible densité a probablement été permise par la présence de défauts structuraux existant dans le matériau, favorisant la diffusion du Zr, cependant il est difficile ici d'établir une corrélation entre défauts et précipitations par ces simples images.

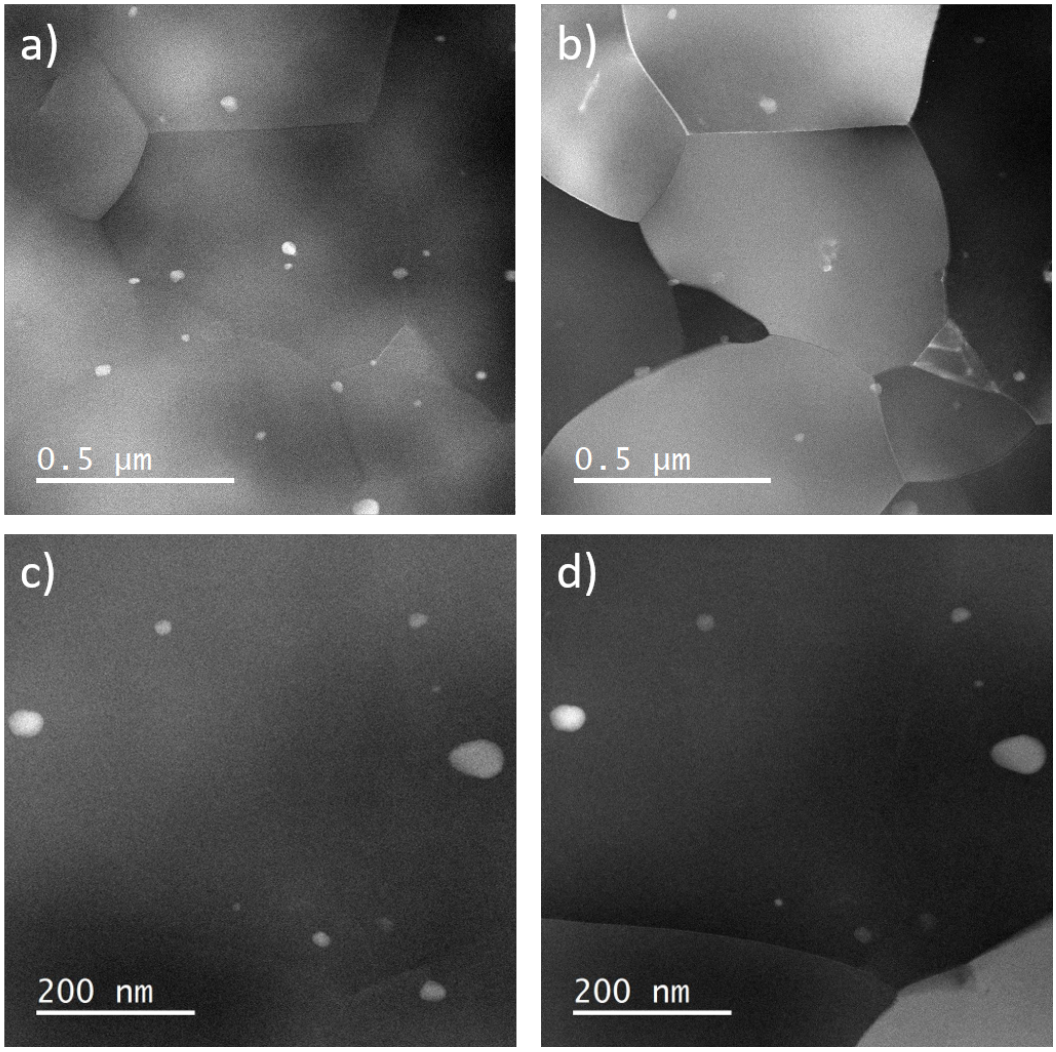

FIGURE 3.2 – Images STEM réalisées sur l'alliage Al-0,4Zr AG-HPT-AN(1h-150 °C) ; a) et c) avec le détecteur HAADF, b) et d) avec le détecteur LAADF.

3.2.3 État Al-0,4Zr AG-HPT-AN(1h230 °C)

Les Figures 3.3.a. et b. présentent l'état AG-HPT-AN(1h230°C). Après un recuit de 1h à 230 °C, la précipitation hétérogène dans l'échantillon est toujours présente mais en revanche, on observe ici un autre type de précipitation, intergranulaire. Cette précipitation est imagée Figure 3.3.c-f, la comparaison entre les images prises en mode STEM-HAADF et LAADF nous permet de situer cette précipitation le long des joints de grains (3.3.c-f). Notamment les images e et f qui montrent un précipité circulaire (dans le plan de l'image) accompagné par trois précipités ayant une forme triangulaire. À ce stade, la précipitation aux joints de grains est un phénomène

assez rare, seuls quelques joints de grains sont concernés par cette précipitation intergranulaire.

Pour cet état la densité de précipité a été estimée à $n_{pt} = (3{,}0 \pm 0{,}4).10^{20}$ m^{-3}, qui est du même ordre de grandeur qu'après un recuit à 150 °C pendant 1h et $C^{sol}{}_{Zr} = 0{,}18 \pm 0{,}06$ (% poids) (estimée avec les images MET à partir de la fraction volumique de précipitée mesurée en supposant une stœchiométrie Al_3Zr). De par son caractère exceptionnel et le fait que la mesure de la densité de précipitation s'est basée sur des images à faible grossissement, les quelques précipités présents aux joints de grains n'ont pas été pris en compte pour le calcul de $C^{sol}{}_{Zr}$.

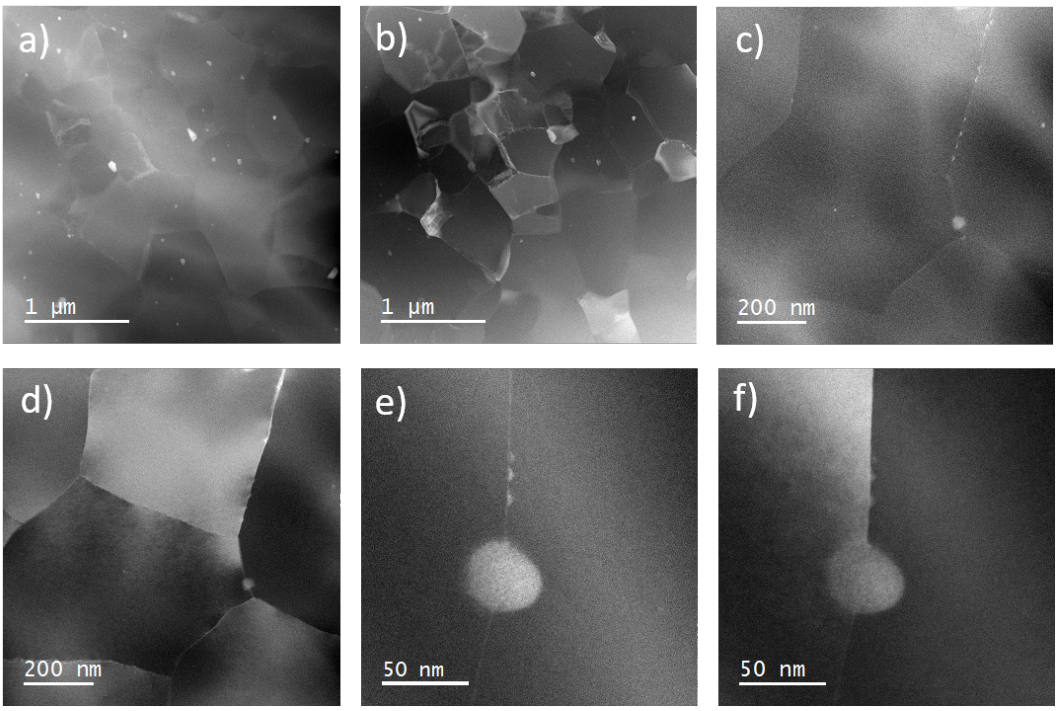

FIGURE 3.3 – Images STEM réalisées sur l'alliage Al-0,4Zr HT-HPT-AN(1h-230 °C) ; a, c et e) avec le détecteur HAADF ; b, d et e) avec le détecteur LAADF.

3.2.4 État Al-0,4Zr AG-HPT-AN(3h230 °C)

Après 3h de recuit à 230 °C la densité de précipitation hétérogène est de (2,9 ± 0,3).10^{20} m^{-3} et d'une taille moyenne de 27,1 ± 1,5 nm (Tableau 3.1, ce sont des valeurs semblables aux densités et aux tailles de la précipitation après 1h de recuit à 150 °C et 230 °C. La concentration de Zr en solution solide ($C^{sol}{}_{Zr}$), estimée avec les images MET, est de 0,14 ± 0,07 (% poids), en raison de son caractère inhomogène, de sa petite taille et son dénombrement difficile, la précipitation n'a une nouvelle fois pas été considérée pour l'estimation de $C^{sol}{}_{Zr}$ bien que cette précipitation soit davantage évidente par rapport à l'état précédent (Figure 3.4.a et b). Les flèches rouges sur la Figure 3.4.a (STEM-HAADF) indiquent chaque zone où la précipitation s'est développée et les flèches rouges sur la Figure 3.4.b (STEM-LAADF) montrent les joints de grains associés à cette précipitation. Les précipités les plus imposants (flèches jaunes) sont identifiés comme étant des particules intermétalliques riches en Fe. Après 3h à 230 °C la précipitation est présente sur un nombre plus important de joints de grains que pour l'état précédent (AG-HPT-AN(1h230 °C)). Néanmoins, il est évident que tous les joints de grains ne sont pas décorés de précipités. Les images en Figure 3.4.c à f ont été prises à plus petite échelle, on observe que la précipitation a généralement lieu en grand nombre le long du joint de grains. Lorsque que l'on étudie un joint de grains en particulier (comme sur les images Figure 3.4.e et f), plusieurs éléments sont remarquables. D'abord, les précipités germent uniquement d'un côté du joint de grains. Quelques précipités semblent de l'autre côté mais cela peut être due à l'inclinaison du joint de grains dans la profondeur du cliché. Puis la forme et le contraste des précipités sont intéressants. On ne retrouve pas une forme circulaire comme pour la précipitation intragranulaire plus classique. Ici on observe une forme triangulaire en projection avec la base du triangle proche du joint de grains et le sommet qui pointe vers l'intérieur du grain. De plus on observe une inhomogénéité du contraste du précipité, dans l'orientation proposée Figure 3.4.e et f ([001]), le centre des précipités est systématiquement plus sombre.

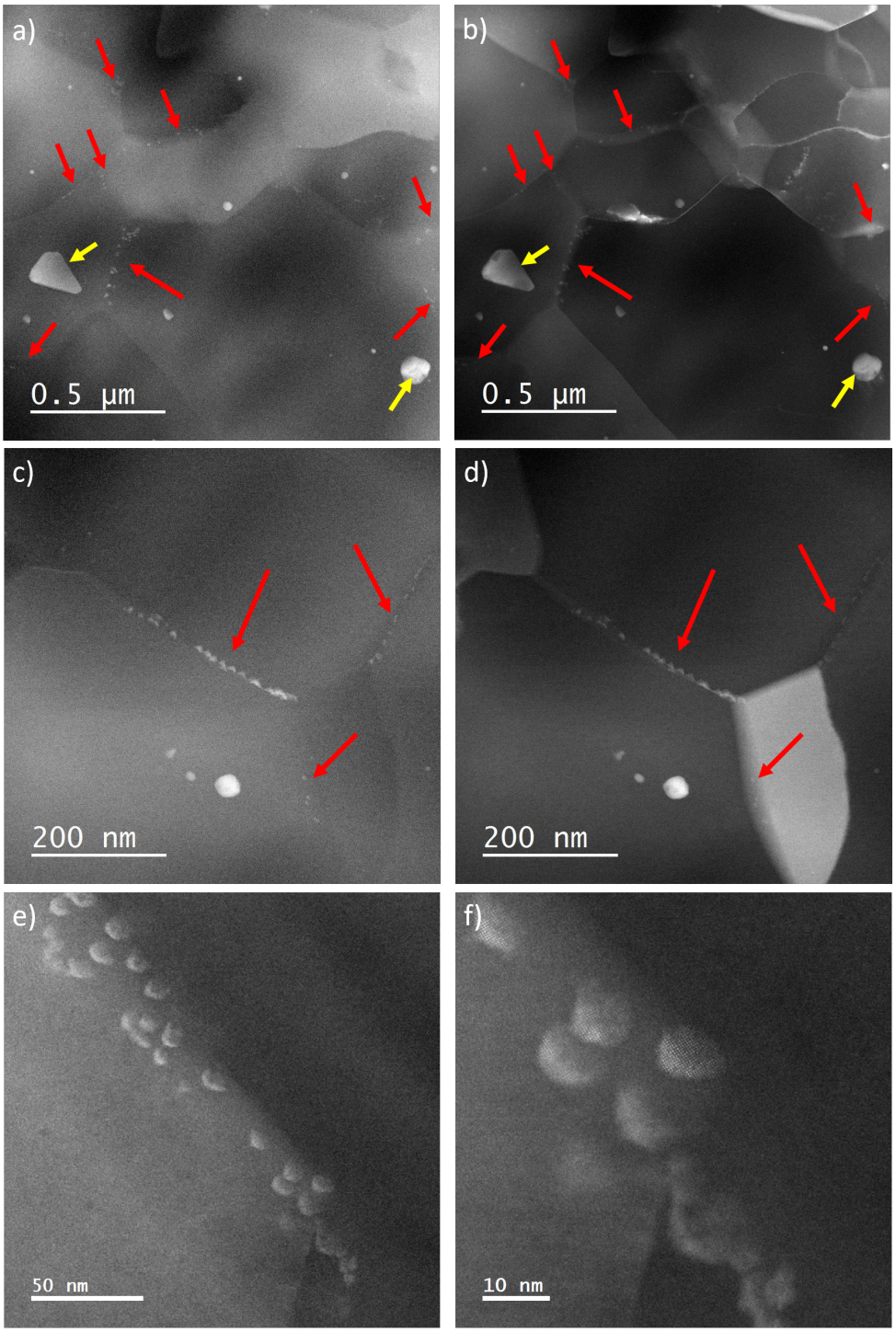

FIGURE 3.4 – Images STEM réalisées sur l'alliage Al-0,4Zr AG-HPT-AN(3h-230 °C) ; a) et c) avec le détecteur HAADF où les flèches rouges indiquent les zones où la précipitation intergranulaire est présente, les précipités les plus larges sont identifiés comme riche en Fe (flèches jaunes). b) et d) avec le détecteur LAADF où les flèches rouges montrent les joints de grains associés à la précipitation. Les images e) et f) montrent à plus petite échelle la précipitation intergranulaire.

	$\mathbf{d}_{pt}$ (nm)	$\mathbf{n}_{pt}$ (pt.m^{-3})	$\mathbf{C}^{sol}{}_{Zr}$ (%)
Pre-aged (Orlova [3])	13 ± 2	(3,63 ± 0,60).10^{21}	-
AG-HPT	56,9 ± 5,2	(8,8 ± 0,9).10^{17}	0,38 ± 0,02
AG-HPT-AN (1h-150 °C)	21,9 ± 1,9	(3,2 ± 0,3).10^{20}	0,25 ± 0,06
AG-HPT-AN (1h-230 °C)	25,5 ± 1,2	(3,0 ± 0,4).10^{20}	0,18 ± 0,06
AG-HPT-AN (3h-230 °C)	27,1 ± 1,5	(2,9 ± 0,3).10^{20}	0,14 ± 0,07

TABLE 3.1 – Paramètres microstructuraux obtenus par MET (STEM et EFTEM) de l'alliage Al-0,4Zr après différents traitements. d_{pt} représente le diamètre moyen des précipités, n_{pt} est la densité moyenne des précipités et $C^{sol}{}_{Zr}$ équivaut à la concentration de Zr en solution solide dans l'alliage.

3.2.5 Étude par Sonde Atomique Tomographique

Une étude par SAT a été réalisée sur trois des quatre états étudiés. Un spectre de masse typique est présenté Figure 3.5. Tous les pics caractéristiques de l'alliage y sont présents, les pics d'aluminium se retrouvent à 23,0 et 13,5 Da, ce qui correspond à l'état de charge 1^+ et 2^+, l'aluminium est aussi évaporé sous forme d'hydrure d'aluminium et apparaît aux pics 24 et 25 Da (pour AlH^+ et $AlH_2{}^+$). Ensuite les isotopes majoritaires du zirconium sont détectés avec des états de charges de 2 ou 3, qui sont représentés par une série de pic allant de 44,95 à 46,95 pour le Zr^{2+} et de 30,0 à 31,30 pour le Zr^{3+}. Un pic de Ga^{3+} est présent à 23,3 Da qui est dû à l'implantation du Ga pendant la préparation FIB de l'échantillon, et enfin des pics attribués à H^+ et $H_2{}^+$ sont visibles à 1 et 2 Da, élément contenu dans la chambre d'analyse sous ultravide et très compliqué à évacuer. Le Tableau 3.2 regroupe les compositions chimiques des différents états de l'alliage et la Figure 3.6 est la reconstruction tridimensionnelle d'une pointe d'Al-0,4Zr HT-HPT. Les éléments de l'alliage sont distribués de façon homogène dans le volume reconstruit, l'évaporation s'est faite à l'intérieur d'un grain, dans la matrice. Les compositions obtenues en SAT sont en accord avec les résultats acquis en MET. On observe une diminution de $C_{sol}{}^{Zr}$ après un recuit à faible température. Ce déficit en Zr dans la matrice est expliqué par la présence de précipités riches en Zr. La différence de composition obtenue entre les résultats SAT et MET peuvent être expliquée par les incertitudes plus élevées présentes en MET.

	Al (% poids)	Zr (% poids)	Si (% poids)
AG-HPT	99,66 ± 0,01	0,33 ± 0,02	0,01 ± 0,01
AG-HPT-AN (1h-230 °C)	99,69 ± 0,01	0,30 ± 0,02	0,01 ± 0,01
AG-HPT-AN (3h-230 °C)	99,74 ± 0,01	0,25 ± 0,02	0,01 ± 0,01

TABLE 3.2 – Composition obtenue par SAT de l'alliage Al-0,4Zr en fonction des traitements effectués.

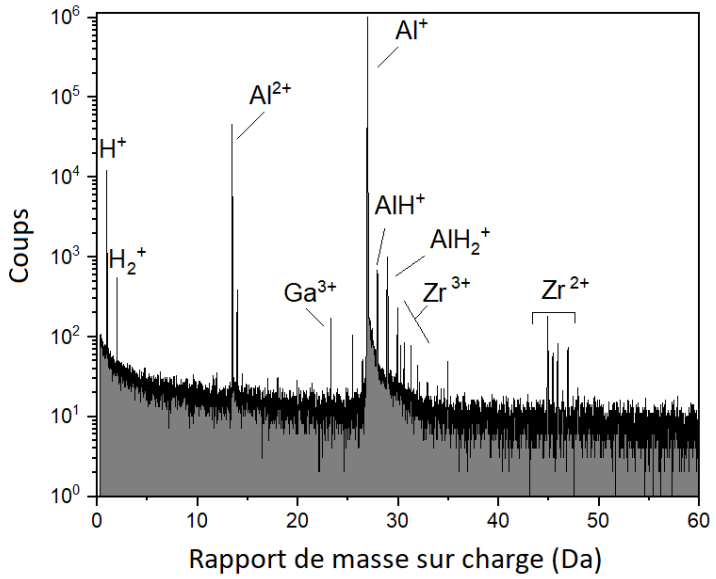

FIGURE 3.5 – Spectre de masse de l'alliage Al-0,4Zr HT-HPT. Les conditions d'analyses sont : T = 45 K ; Fraction d'impulsion = 20 % ; Taux de détection = 0,2 %.

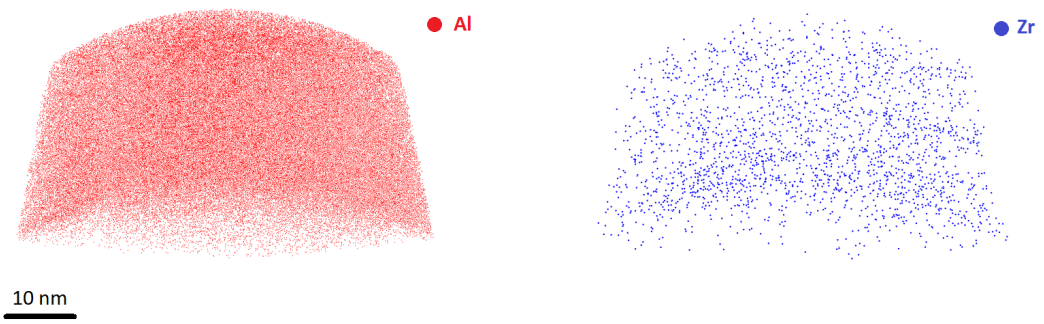

FIGURE 3.6 – Reconstruction 3D de SAT de l'alliage Al-0,4Zr AG-HPT des 2 espèces majoritaires (Al et Zr).

3.2.6 Discussion de la cinétique et la structure de précipitation dans l'alliage Al-0,4Zr après déformation plastique intense

Dans cette partie nous avons étudié les propriétés microstructurales de l'alliage Al-0,4Zr après un traitement mécanique de type HPT et différents traitements thermiques. Après le traitement HPT, la majorité du Zr se trouve en solution solide, la concentration de Zr en solution solide estimée à partir des images MET est de 0,38 ± 0,02 (% poids) et de 0,33 ± 0,02 par SAT. Le processus HPT contribue à une dissolution des précipités Al_3Zr contenus dans l'alliage après vieillissement (AG).

Malgré la très lente diffusion du Zr dans l'Al, D = $1{,}1.10^{-31}$ $m^2.s^{-1}$ à 150 °C et $6{,}2.10^{-27}$ m^2s^{-1} à 230 °C (avec un facteur pré exponentielle (D_0) égale à $7{,}28.10^2$ $m^2.s^{-1}$ et une énergie d'activation pour la diffusion (Q) égale à 242 $KJ.mol^{-1}$ [7, 8]), on observe une précipitation hétérogène intragranulaire dans l'échantillon d'une densité de l'ordre de 1.10^{20} précipités.m^{-3} pour chaque état recuit (1h à 150 °C, 1h et 3h à 230 °C). On observe aussi une légère augmentation de la taille moyenne des précipités. En parallèle de cette précipitation, on observe également un appauvrissement en Zr de la matrice (0,25 ± 0,02 % poids après 3h de recuit à 230 °C (résultat SAT)). Cette valeur représente une grande sursaturation de la solution solide. À 400 °C la solubilité du Zr dans l'alliage binaire Al-Zr est inférieure à 0,1 (% poids) (pour un équilibre avec la phase métastable Al_3Zr-$L1_2$ [9, 10].

A partir de des coefficients de diffusion, D, la distance de diffusion, λ, peut être estimée par l'équation suivante :

$$\lambda = \sqrt{6Dt} \tag{3.1}$$

Les différentes distances de diffusion sont résumées dans le tableau suivant (3.3).

	λ **(m)**
1h à 150 °C	$4{,}9.10^{-14}$
1h à 230 °C	$1{,}2.10^{-11}$
3h à 230 °C	$2{,}0.10^{-11}$

Table 3.3 – Diffusion du Zr dans l'Al en fonction de la température et du temps.

Ces très faibles distances de diffusion ne permettent donc pas expliquer la précipitation observée dans les différents états étudiés. Si la force motrice de précipitation est grande en raison de la forte sursaturation en Zr de la solution solide, la diffusion volumique du Zr rend a priori impossible les densités de précipitation observées expérimentalement. Actuellement la précipitation accélérée après déformation plastique intense est expliquée par le rôle de courts-circuits de diffusion joué par les dislocations [11], celles-ci accélérant la diffusion des atomes de Zr, d'autant plus si les dislocations acquièrent une certaine mobilité pendant les différents recuits.

Lorsque la température de recuit est de 230 °C, un phénomène de précipitation intergranulaire est remarquable. En effet à partir d'une heure de recuit à 230 °C, on note l'apparition de précipités d'une taille de quelques nanomètres situés sur les joints de grains. Peu nombreux après 1h de recuit, leur densité augmente après 3h de recuit. Plusieurs illustrations de ces précipités sont présentées en Figure 3.4. Les images STEM-HAADF haute résolution montrent que les précipités sont de la forme métastable $L1_2$. Dans cette structure les atomes de Zr occupent les sommets d'un cube à faces centrées, tandis que les atomes d'Al se trouvent au centre des six faces du cube pour obtenir la phase Al_3Zr. La phase semi-cohérente d'équilibre $D0_{23}$ qui se forme pour des temps de vieillissement plus important n'a pas été observée dans les alliages étudiés.

La majeure partie des précipités ne sont pas homogènes dans leur forme ou dans leur contraste contrairement aux précipités issus de la précipitation intragranulaire (supposée hétérogène) qui sont plutôt sphériques, comme présentés précédemment ou dans différents travaux [12, 13, 14].

Lorsque l'on observe un grain en particulier, comme le grain imagé en Figure 3.7.a, on remarque que plusieurs zones de ses joints de grains sont soumises à une précipitation. La base des précipités s'appuie sur un joint de grains. Les précipités ne se développent que dans l'un des grains adjacents et le sommet (dans le plan de l'image) du précipité pointe vers le centre du grain. Par exemple, les précipités en haut à droite (en zone orange, Figure 3.7.c) pointent en bas à gauche et les précipités à gauche (en zone jaune, Figure 3.7.d) pointent vers la droite. Cette précipitation aux joints de grains est souvent localisée proche des triples joints de grains (Figure 3.7.b et c) ou d'une discontinuité du joint de grains (Figure 3.7.e). Encore une fois, il est utile de remarquer que tous les joints de grains de sont pas décorés par ce type de précipités.

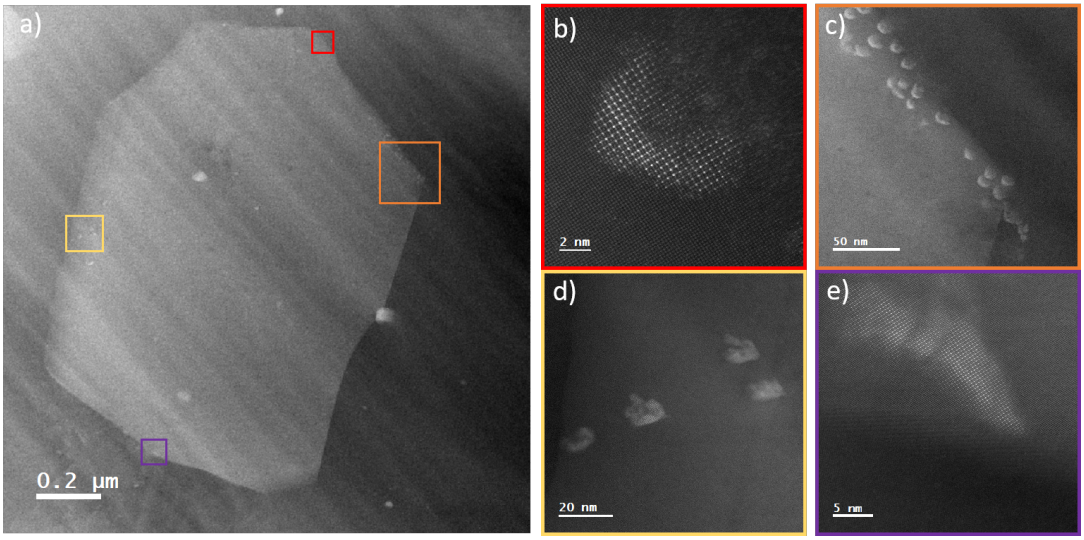

FIGURE 3.7 – a) Image STEM-HAADF d'un grain contenant plusieurs zones de précipitation intragranulaire. b-e) Images STEM-HAADF haute résolution des zones de précipitations.

Certains précipités ont la particularité d'être séparés par une paroi d'antiphase, qui est représentée ici par un décalage d'un plan atomique des colonnes atomiques de Zr et d'Al. Cette spécificité est régulièrement observée dans cette structure [14] (Figure 3.8).

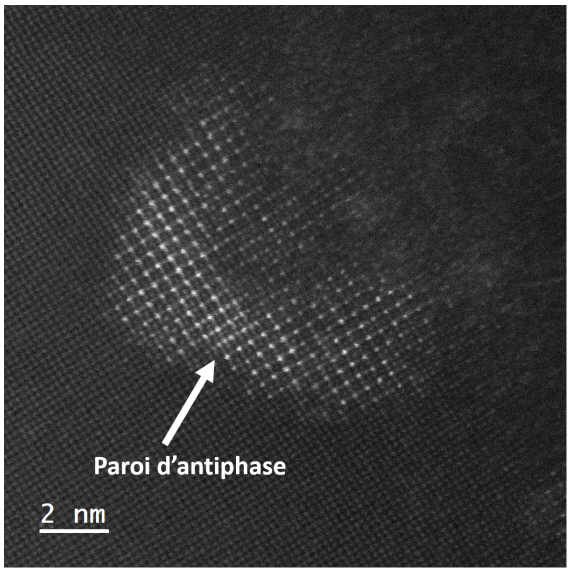

FIGURE 3.8 – Illustration d'une paroi d'antiphase dans un précipité Al_3Zr-$L1_2$.

L'observation par STEM-HAADF des précipités Al_3Zr intergranulaires met généralement en évidence une configuration triangulaire ou en forme de croissant avec un contraste plus sombre au centre (Figure 3.9.a-d) et donc plus brillant sur les

extérieurs. Plusieurs scénarios peuvent expliquer le contraste observé. Le premier d'entre eux est celui d'un changement local de composition au sein du précipité avec la présence d'un élément de plus petit numéro atomique au centre. Or, des analyses EDX ont montré que ces précipités sont composés uniquement d'Al et de Zr, et que des éléments plus légers que le Zr, tel que le Si (impureté de l'alliage) n'y sont pas présents (Figure 3.9.e et f). La partie plus sombre située au sein d'un précipité peut être due à une plus faible abondance ou une absence d'atome de Zr (Figure 3.9.a-d). Une configuration cœur/coquille peut alors être compatible où le cœur est constitué d'Al et entouré d'une structure d'Al_3Zr. Cette configuration n'a cependant jamais été observée dans la littérature et n'est pas thermodynamique favorable, en raison de l'importance que prendrait l'énergie interfaciale pour une telle configuration. Le contraste pourrait alors être expliqué par la présence d'une cavité à l'intérieur du précipité. La structure Al_3Zr se formerait autour d'amas de lacunes contenues dans les joints de grains. Afin de révéler les premiers stades de croissance des précipités intergranulaires et d'apporter une explication au contraste particulier de ces précipités, une étude de recuit *in situ* a été réalisée et sera présentée un peu plus tard dans ce chapitre.

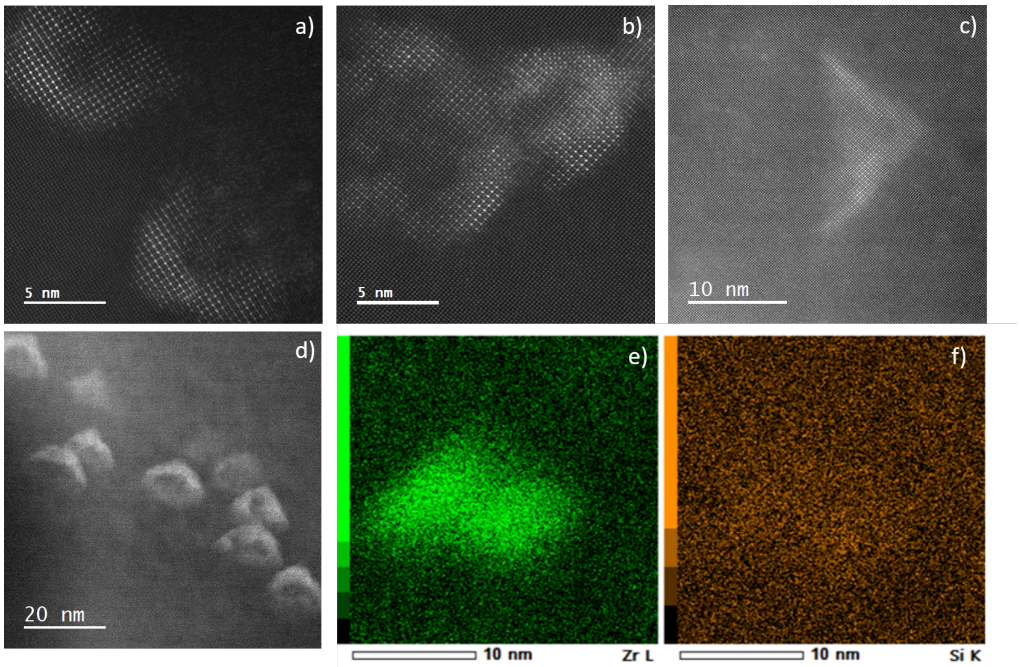

FIGURE 3.9 – a-d) Images STEM-HAADF haute résolution de précipités intergranulaire dans l'alliage Al-0,4Zr HT-HPT-AN(3h-230 °C) ; e) Imagerie chimique STEM-EDX du Zr et du Si en f).

3.2.7 Cinétique de précipitation dans l'alliage binaire Al-0,53Mg-0,27Zr soumis à une déformation plastique intense

Le second alliage étudié dans cette partie est l'Al - 0,53Mg - 0,27Zr - 0,052Si - $<$ 0,009(Ti + V + Cr + Mn) (% poids). L'alliage a lui aussi subi plusieurs traitements successifs et les différents états ont été caractérisés. D'abord, l'alliage a subi un premier traitement thermique à 385 °C pendant 366 h, « AG ». Ensuite, un traitement mécanique de type HPT a été réalisé (10 tours sous 2 GPa à température ambiante), noté « HPT ». Et enfin un dernier traitement thermique à plus faible température a été effectué pendant 1h à 150 ou 230 °C, noté « AN ».

3.2.7.1 État Al-0,53Mg-0,27Zr AG-HPT

La Figure 3.10 présente l'alliage Al-0,53Mg-0,27Zr après traitement HPT. La taille moyenne des précipités est de 10,5 ± 0,4 nm, leur densité est de (3,2 ± 0,6).10^{21} précipités.m^{-3} et la concentration de Zr en solution solide, calculée à partir des images MET, est estimée à 0,17 (% poids) (Tableau 3.4).

Contrairement à l'alliage Al-0,4Zr, le traitement HPT n'a pas dissolu tous les précipités riches en Zr, et près de 38 % du Zr contenu dans l'alliage se trouve encore sous forme de précipités. Comme pour l'alliage précédent avant recuit, ces précipités sont situés à l'intérieur des grains. Les précipités sont de forme sphérique, ils appartiennent à la phase Al_3Zr ($L1_2$) (Figure 3.10.d).

3.2.7.2 État Al-0,53Mg-0,27Zr AG-HPT-AN(1h-150 et 230 °C)

La Figure 3.11 présente les états recuits après 1h à 150 °C (Figure 3.11.a) et après 1h à 230 °C (Figure 3.11.b). La densité de précipités calculée, toujours à partir des images MET, est de (1,2 ± 0,2).10^{21} précipités.m^{-3} et de (2,0 ± 0,5).10^{21} après 1h de recuit à 230 °C (Tableau 3.4). Les propriétés microstructurales de l'alliage n'ont pas évolué après les recuits à différentes températures. Les densités de précipités et leur taille moyenne sont équivalentes après et avant recuit. Contrairement à l'alliage précédent aucune précipitation intergranulaire n'a été observée.

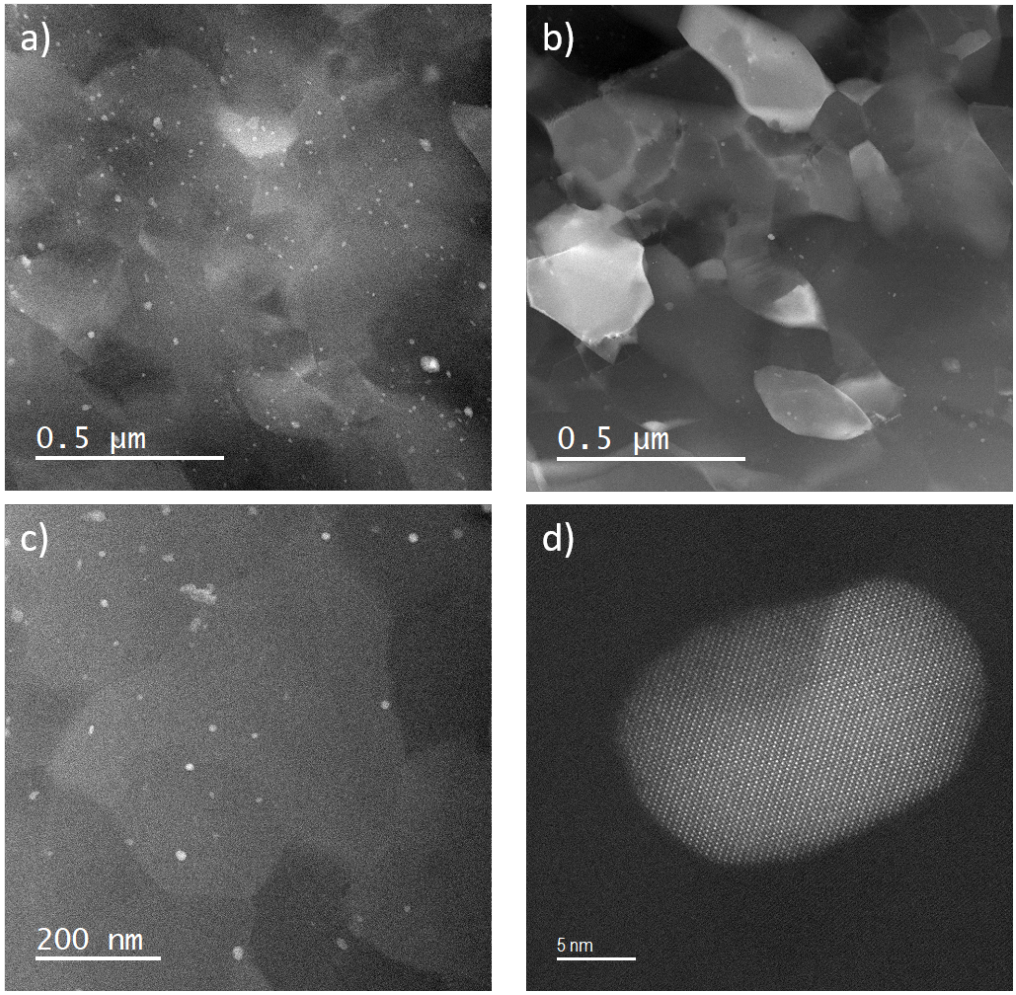

FIGURE 3.10 – Images STEM réalisées sur l'alliage Al-0,53Mg-0,27Zr AG-HPT ; a et c) avec le détecteur HAADF ; b) avec le détecteur LAADF ; d) Image STEM-HAADF haute résolution d'un précipité Al_3Zr en orientation [110].

	$\mathbf{d}_{pt}$	$\mathbf{n}_{pt}$	$\mathbf{C^{sol}}_{Zr}$
AG-HPT	10,4 ± 0,4	(3,2 ± 0,6).10^{21}	0,11 ± 0,05
AG-HPT-AN (1h-150 °C)	13,4 ± 1,3	(1,2 ± 0,2).10^{21}	0,14 ± 0,04
AG-HPT-AN (1h-230 °C)	11,6 ± 0,4	(2,0 ± 0,5).10^{21}	0,13 ± 0,05

TABLE 3.4 – Paramètres microstructuraux obtenues par MET (STEM et EFTEM) de l'alliage Al-0,53Mg-0,27Zr après différents traitements. d_{pt} représente le diamètre moyen des précipités, n_{pt} est la densité moyenne des précipités et $C^{sol}{}_{Zr}$ équivaut à la concentration de Zr en solution solide dans l'alliage.

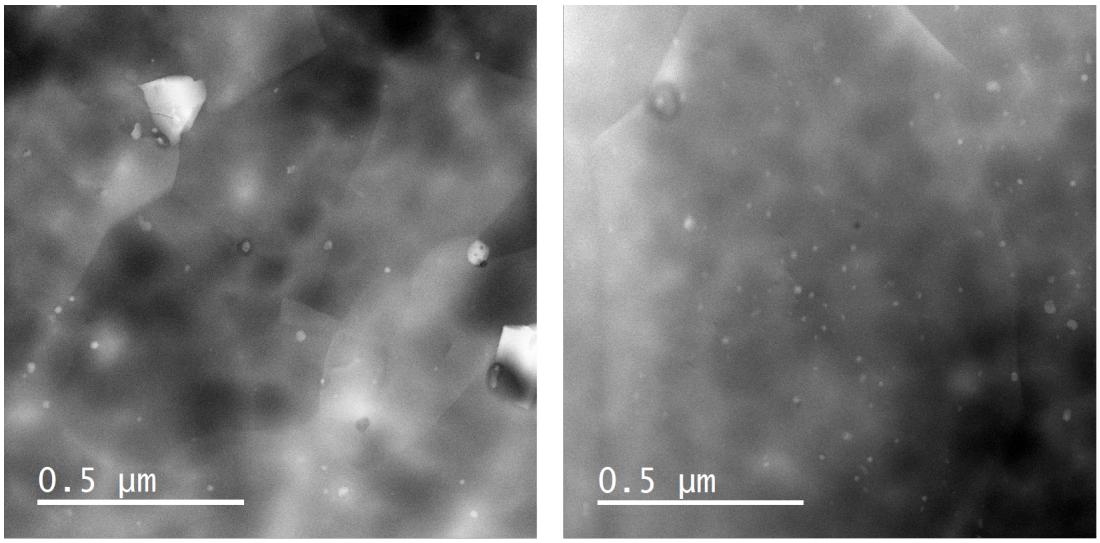

FIGURE 3.11 – Images STEM réalisées sur l'alliage Al-0,53Mg-0,27Zr HT-HPT ; a) après 1h de recuit à 150 °C ; b) après 1h de recuit à 230 °C.

3.2.8 Étude par Sonde Atomique Tomographique

Un spectre de l'alliage Al-0,53Mg-0,27Zr HT-HPT est présenté en Figure 3.12. Les mêmes pics, que pour l'alliage Al-0,4Zr, associés à l'Al et au Zr sont observés. L'ajout du Mg sans cet alliage, se caractérise par l'apparition de trois pics à 12,0 - 12,5 et 13,0 Da qui correspondent à la détection de Mg^{2+}. Des reconstructions tridimensionnelles par SAT de Al-Mg-Zr (AG-HPT) sont présentées sur la Figure 3.13. Le volume de l'analyse APT est petit ($35 \times 35 \times 40$ nm^3) par rapport à la taille du grain, l'évaporation a été faite dans une matrice (à l'intérieur du grain). Comme le montre la Figure 3.13, chaque élément de l'alliage (HT-HPT) est distribué de manière homogène. La composition chimique est (99,51 ± 0,03)Al - (0,37 ± 0,01)Mg - (0,11 ± 0,01)Zr - (0,01 ± 0,01)Si (% poids), les quantités des autres éléments (Fe-Ti-V-Cr-Mn) ne sont pas suffisantes pour être quantifiées en SAT (3.5).

Par rapport à la composition initiale, Mg et Zr sont déficitaires. Le déficit en Zr s'explique par la précipitation de Zr dans les alliages en phase métastable Al_3Zr ($L1_2$). Le déficit en Mg peut être expliqué par une migration du Mg vers les joints de grains lors du traitement HPT [1, 2, 15]. Des cartographies STEM-EDX ont été réalisées sur des joints de grains (Figure 3.14), ces cartographies n'ont pas pu mettre en évidence de ségrégation de Mg sur les joints de grains.

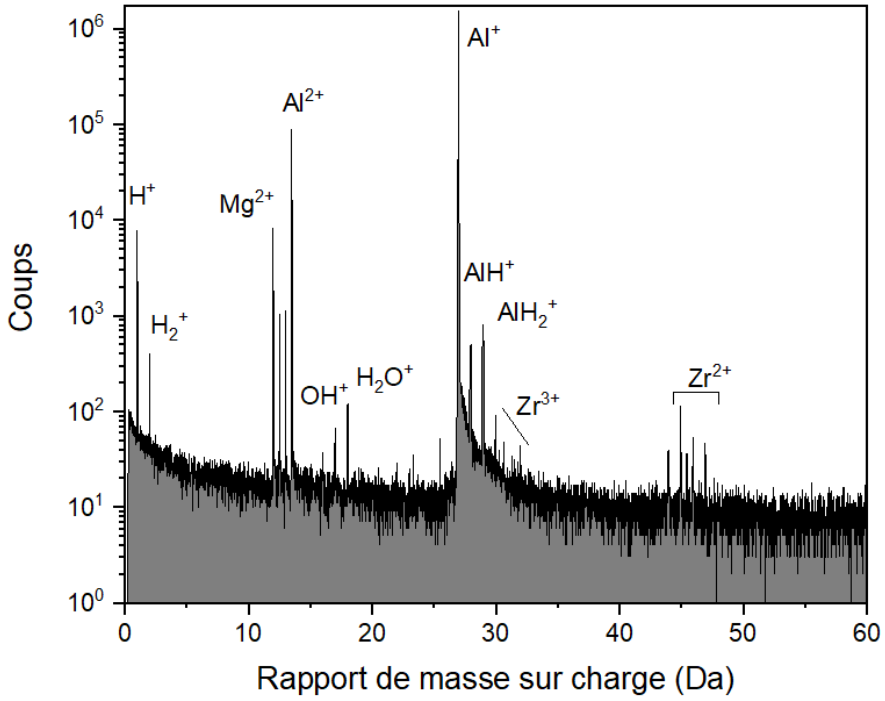

FIGURE 3.12 – Spectre de masse de l'alliage Al-0,53Mg-0,27Zr AG-HPT. Les conditions d'analyses sont : T = 45 K ; Fraction d'impulsion = 20 % ; Taux de détection = 0,2 %.

3.2.9 Discussion Al-Mg-Zr

La structure de précipitation mise en évidence dans l'alliage Al-0,53Mg-0,27Zr est différente de celle observée dans l'Al-0,4Zr. D'abord, le traitement HPT n'a pas permis de dissoudre les précipités riches en Zr malgré une déformation plastique quasi similaire ($\varepsilon_{Al-Zr} = 6{,}6$ et $\varepsilon_{Al-Mg-Zr} = 6{,}0$). Pour l'alliage Al-0,4Zr, le traitement HPT avait permis de diminuer fortement la densité de précipités et avait vu l'augmentation de la taille des moyennes des précipités restants. Dans l'alliage Al-Mg-Zr, la taille moyenne des précipités après HPT a diminué de 15 nm [16] à 10 nm. La présence d'une forte densité de précipités et une composition initiale en Zr plus faible explique le taux de Zr en solution plus faible dans l'alliage Al-Mg-Zr que dans l'alliage Al-Zr. Cette sursaturation plus faible de Zr dans la matrice peut donc être à l'origine d'une cinétique de précipitation différente de la phase Al_3Zr dans les deux alliages (Al-0,53Mg-0,27Zr et Al-0,4Zr) lors des recuits à faible température et de courte durée. La distribution des précipités et leur localisation intragranulaire n'ont pas évoluées au cours des différents recuits et aucune précipitation intergranulaire (de Zr ou de Mg) n'a été observée.

	Al (% poids)	Mg (% poids)	Zr (% poids)	Si (% poids)
AG-HPT	99,51 ± 0,03	0,37 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,01 ± 0,01
AG-HPT-AN (1h-150 °C)	99,59 ± 0,03	0,31 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,01 ± 0,01
AG-HPT-AN (1h-230 °C)	99,55 ± 0,03	0,36 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,01 ± 0,01

Table 3.5 – Composition obtenue par SAT de l'alliage Al-0,53Mg-0,27Zr en fonction des traitements effectués.

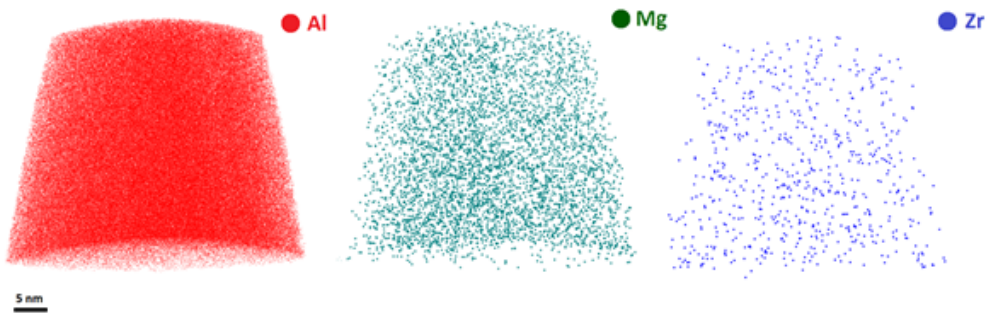

Figure 3.13 – Reconstruction 3D des principaux éléments (Al, Mg, Zr) pour l'état Al-0,53Mg-0,27Zr AG-HPT, au cœur de la solutions solide.

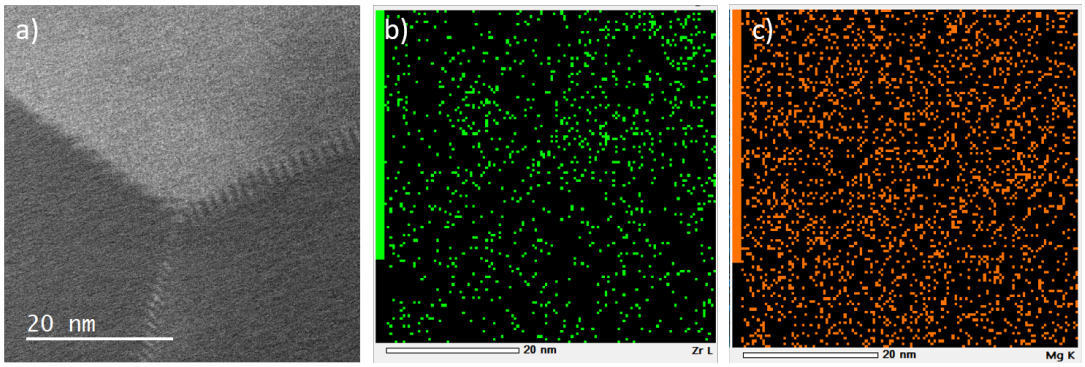

Figure 3.14 – a) Image STEM-LAADF d'un triple joint de grains ; b) Cartographie du Zr en STEM-EDX ; c) Cartographie du Mg en STEM-EDX.

3.3 Etude *in-situ* de la précipitation Al_3Zr dans l'alliage Al-0,4 Zr

Les deux alliages étudiés dans ce chapitre ont des cinétiques et structures de précipitation différentes. En poursuivant l'objectif initial de cette étude, à savoir les éventuels couplages entre défauts à l'origine d'une cinétique de précipitation accélérée de Al_3Zr, nous avons fait le choix de nous focaliser sur le système binaire. Nous allons donc nous concentrer sur la précipitation aux joints de grains présente dans l'alliage Al-0,4Zr lors d'un recuit à 230 °C. Afin d'élucider les mécanismes en jeu au cours des premières étapes du recuit de l'alliage, une expérience de recuit *in situ* dans un MET a été réalisée. L'expérience consiste à placer l'échantillon dans un porte-objet chauffant, où la température est fixée à 230 °C et d'imager l'échantillon en mode STEM-HAADF et STEM-LAADF durant son maintien à 230 °C pendant 3h. Les hypothèses pouvant expliquer la formation de précipités riches en Zr reposent sur le rôle éventuel des courts-circuits de diffusion, notamment les dislocations, qui permettraient au Zr de diffuser plus facilement dans la matrice et ainsi former des précipités riches en Zr. C'est pourquoi une attention particulière a été portée à l'évolution de la microstructure à l'échelle du grain.

3.3.1 Évolution de la microstructure à l'échelle micrométrique par traitement *in situ* : évolution rapide des joints grains hors équilibre

La Figure 3.15.a présente l'alliage à l'état initial, après déformation intense (AG-HPT). Les flèches blanches indiquent plusieurs zones où un contraste brillant signale la présence de dislocations. La densité de dislocations pour cet état a été calculée par diffraction à rayons X, et est de $L_{dis} = 2{,}3.10^{12}$ m^2 [17]. Sur les Figures 3.15.b et 3.15.c la même zone est imagée après 20 s et 2h27 de recuit à 230 °C. On observe une diminution de contraste de diffraction due à la présence de dislocations. Les flèches blanches indiquent les zones où les dislocations sont encore présentes après recuit *in situ* alors que les flèches rouges montrent la disparition de certains contrastes signifiant l'annihilation des dislocations correspondantes. Ce résultat est en bon accord avec la diminution de la densité de dislocations mesurée après un tel recuit ($L_{dis} = 4{,}3.10^{11}$ m^2 après 1h de recuit à 230 °C et $L_{dis} = 5{,}0.10^{11}$ m^2 après 3h à 230 °C, [17]).

Une des premières hypothèses que nous avions émises afin de comprendre l'origine de la précipitation intergranulaire après recuit, et qui nous avait poussé à réaliser une expérience *in situ*, était que les joints de grains pouvaient migrer sur quelques nanomètres ou plus et ainsi permettre la formation de nanoprécipités dans leur sillage en drainant les atomes de Zr dans leur déplacement. En observant les joints de grains au cours du recuit, on remarque que certains joints de grains se redressent. Les flèches jaunes sur les Figure 3.15 montrent des joints de grains avant et après 20 s puis après 2h27 de recuit. Avant recuit, certains de ces joints de grains présentent des courbures locales assez fortes. Après recuit, un redressement de ces joints de grains est visible et ceux-ci sont plus proche d'une orientation planaire. Le recuit à 230 °C implique donc un réarrangement évident de certains joints de grains.

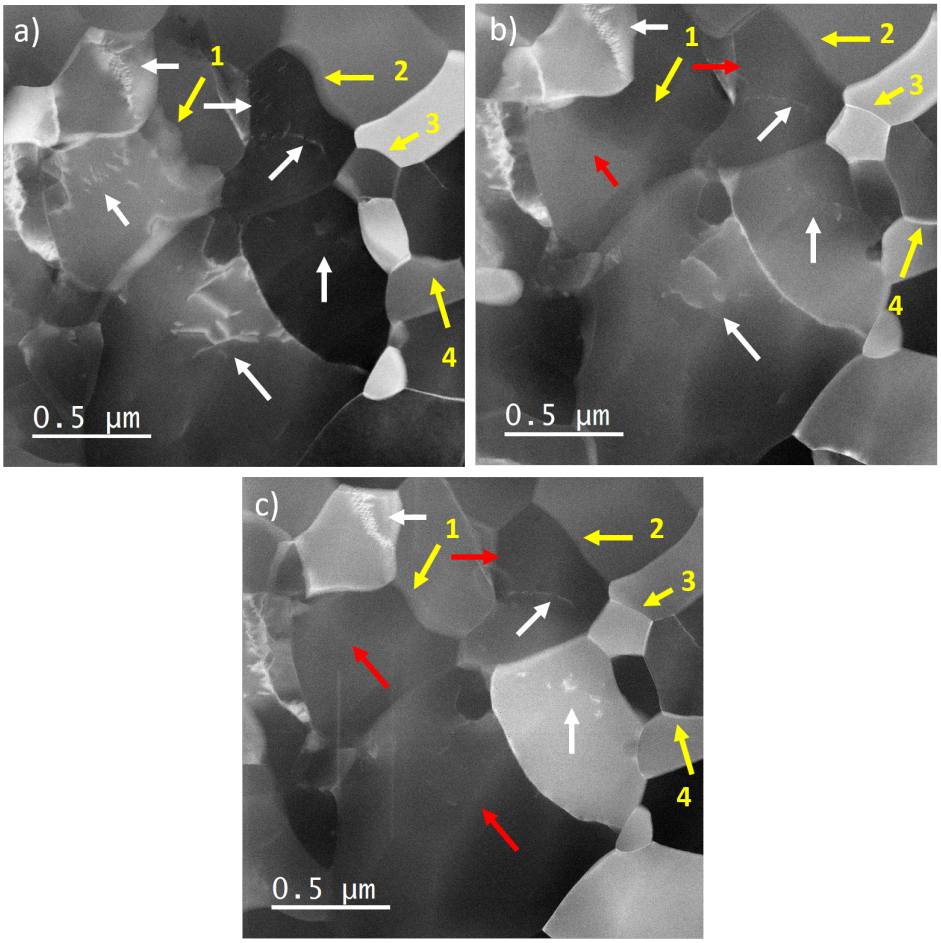

FIGURE 3.15 – Images STEM-LAADF de l'alliage Al-0,4Zr AG-HPT ; a) avant recuit *in situ* ; b) après 20 s de recuit *in situ* ; c) après 2h27 de recuit *in situ* à 230 °C. Les flèches blanches indiquent la localisation des dislocations, les flèches rouges montrent les dislocations qui ont disparu pendant le recuit et les flèches jaunes montrent deux joints de grains qui se sont réarrangés pendant le recuit.

Après seulement 20 s de recuit (Figure 3.15.b), le réarrangement des joints de grains est déjà visible, en particulier pour les joints de grains noté 2, 3 et 4. Pour le joint de grains n°1, il faut attendre plusieurs heures de recuit pour observer l'apparition d'un contraste net (Figure 3.15.c). Ces observations sont la preuve expérimentale que certains joints de grains relâchent rapidement leur configuration pendant le recuit *in situ*. De plus on observe que le contraste de certains grains change entre le début et la fin du recuit, cette modification est due à une légère modification de l'orientation des grains.

Le traitement HPT est connu pour introduire des joints de grains qualifiés « hors équilibre » [18, 19, 20, 21]. Pendant la déformation plastique sévère, ces joints de grains obtiennent des configurations singulières en particulier une énergie interfaciale qui n'est pas minimale. Avec l'effet de la température et lors des premières secondes de recuit, les joints de grains vont pouvoir sortir de leur état de non équilibre et se stabiliser dans un état d'énergie inférieur. Dans la micrographie en deux dimensions réalisée par MET, cela se représente par une diminution de la surface des joints de grains, où les joints de grains qui sont à l'origine courbés, même ondulés et deviennent plus planaires après quelques secondes. Ces joints de grains hors équilibre susceptibles de se réarranger pendant le recuit sont caractérisés, notamment, par la présence d'un excès de volume libre qui leurs permettent de s'adapter au décalage du réseau atomique entre deux grains fortement désorientés [18, 20, 21]

3.3.2 Formation de cavités dès les premiers instants du recuit *in situ*

Les Figures 3.16.a et b présentent l'état microstructural de l'échantillon avant recuit et les Figures 3.16.c et d présentent l'échantillon après 75 s de recuit. Les images ont été acquises simultanément sur la même région. En Figure 3.16.a et c le détecteur HAADF a été utilisé. La variation d'intensité entre la partie située en bas à droite (plutôt sombre) et la partie en haut à gauche (plutôt claire) est dues à la variation d'épaisseur causée par la préparation en biseau de l'échantillon MET. En Figure 3.16.b et d c'est le détecteur LAADF qui a été choisi pour une nouvelle fois observer les contrastes de diffraction permettant de révéler les joints de grains par exemple. Dès les premières secondes du recuit *in situ*, des contrastes sombres d'une dizaine de nanomètres de diamètre sont apparues comme le montrent les flèches sur la Figure 3.16.c. Ce contraste sombre peut avoir plusieurs origines en

STEM-HAADF. L'intensité des pixels étant liée à la proportion d'électrons diffusés à des angles élevés, une intensité significativement plus faible (observée dans les cavités identifiées) est liée à un numéro atomique significativement plus faible (en moyenne) dans la région correspondante. Donc ce contraste sombre peut être associé soit à des trous dans l'échantillon soit à la ségrégation d'éléments plus légers. Or une analyse chimique du matériau a été effectuée par SAT sur l'état initial et après recuit (Figure 3.5), et ne révèle pas la présence d'autres éléments d'alliage légers qui pourraient conduire au contraste sombre dans les images STEM-HAADF. Il est donc conclu qu'aucune ségrégation rapide d'éléments légers ne pourrait être la raison du contraste sombre observé sur certains joints de grains dès les premières étapes (75 s) du traitement thermique *in situ*. Ces contrastes sombres ne peuvent donc être attribués qu'à des cavités.

La Figure 3.5.d permet de situer avec précision l'emplacement de ces cavités par rapport aux grains. Les cavités sont principalement situées aux jonctions de plusieurs joints de grains. Seules quelques-unes d'entre elles sont observées le long des joints de grains simples, il est important de noter qu'aucune des cavités n'est observée dans le cœur des grains. D'ailleurs la Figure 3.5.d montre bien que la cavité située le plus en haut de la micrographie est placée à l'intersection de plus de deux grains. La taille typique des cavités est d'environ 40-90 nm et la plus grande dimension mesurée ne dépasse pas 120 nm (Tableau 3.6).

Cavité	**Surface initial après 75 s (nm^2)**	**Diamètre équivalent (nm)**	**Volume estimé (nm^3)**
1	$(6{,}0 \pm 0{,}3).10^3$	87 ± 5	$(3{,}5 \pm 0{,}3).10^5$
2	$(4{,}2 \pm 0{,}2).10^3$	73 ± 5	$(2{,}1 \pm 0{,}2).10^5$
3	$(3{,}6 \pm 0{,}2).10^3$	68 ± 4	$(1{,}6 \pm 0{,}2).10^5$
4	$(1{,}7 \pm 0{,}1).10^3$	46 ± 3	$(0{,}5 \pm 0{,}1).10^5$
5	$(3{,}3 \pm 0{,}2).10^3$	65 ± 4	$(1{,}5 \pm 0{,}2).10^5$
6	$(4{,}9 \pm 0{,}3).10^3$	49 ± 5	$(2{,}6 \pm 0{,}2).10^5$
7	$(3{,}0 \pm 0{,}2).10^3$	61 ± 4	$(1{,}2 \pm 0{,}1).10^5$

TABLE 3.6 – Paramètres morphologiques associés aux cavités observées au tout début du recuit *in-situ* en STEM (Figure 3.17). Les sections transversales initiales ont été mesurées sur l'image. Un diamètre équivalent a été déduit des sections transversales. Une estimation du volume des cavités a été calculée en utilisant l'hypothèse d'une forme sphérique.

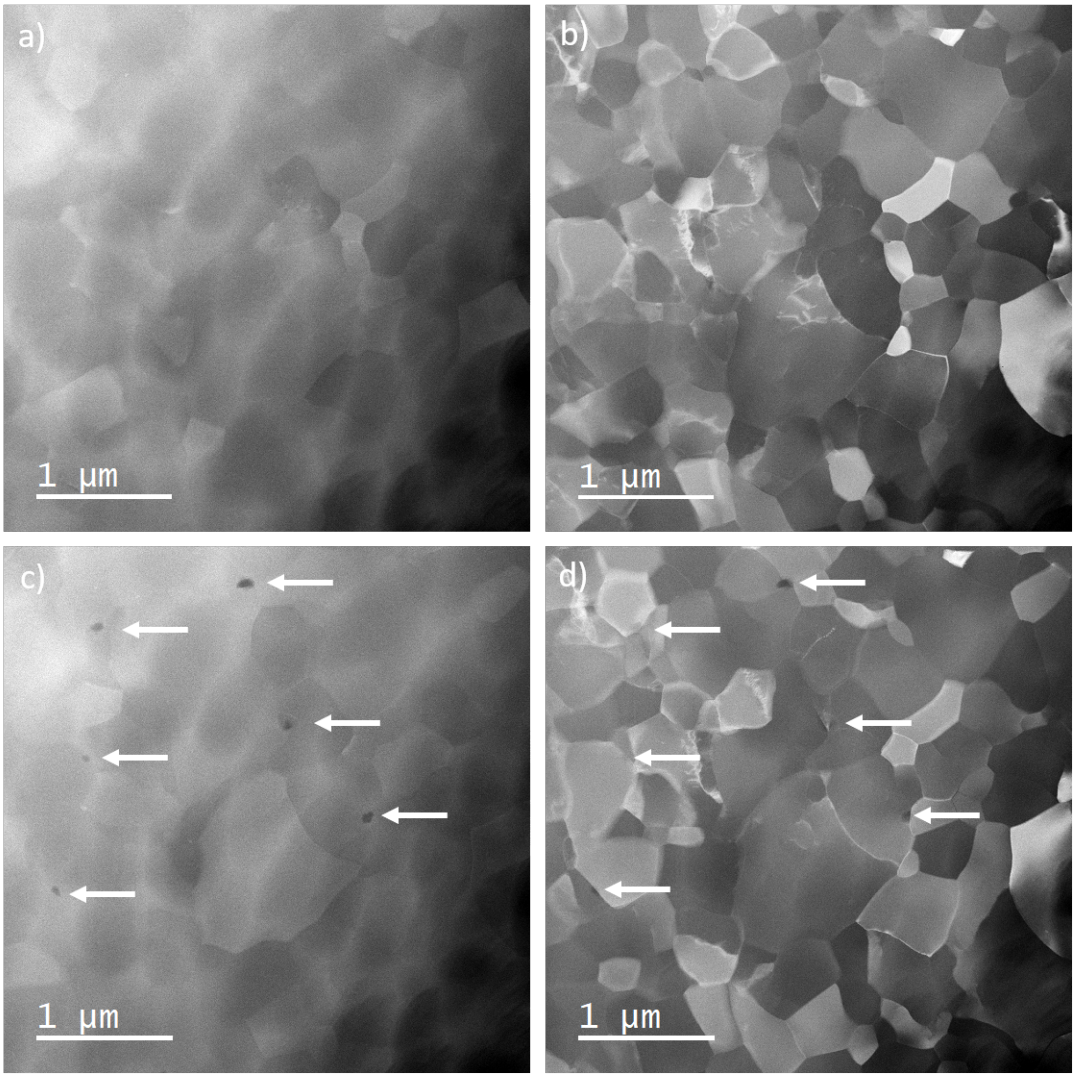

FIGURE 3.16 – a) Observations STEM de l'alliage Al-0,4Zr AG-HPT avant recuit *in-situ* (a,b) et après 75 s de recuit à 230 °C (c,d) ; (a) et (c) sont des images STEM-HAADF tandis que (b) et (d) sont des images STEM-LAADF. Les flèches blanches indiquent les endroits où les nanocavités se forment.

La Figure 3.17 montre l'évolution de l'échantillon, sur la même région, durant les 3h de recuit *in situ*. L'attribution d'un numéro aux cavités permet de suivre leur évolution distincte au cours du recuit. Comme l'illustre le Tableau 3.6, au début du traitement thermique, le diamètre des cavités est compris entre 40 nm et 90 nm et leur volume estimé est compris entre $(0{,}5 \pm 0{,}1).10^5$ nm^3 et $(3{,}5 \pm 0{,}3).10^5$ nm^3. En observant la Figure 3.17, on remarque que certains cavités disparaissent au fur

et à mesure que le temps de recuit augmente. En raison d'un léger déplacement de l'échantillon pendant l'expérience, la cavité numéro 5 n'est plus visible à partir de la Figure 3.17.c.

Le Tableau 3.7 montre la surface des différentes cavités pendant le recuit. Pour chacune des cavités la tendance est à la diminution de leur taille jusqu'à la disparition de celles-ci. Après 2690 s les cavités 2 et 7 sont totalement comblés, et après 3640 s seule la cavité 6 a encore un contraste bien défini. À partir de 3640 s, et à l'emplacement des cavités 1 et 3, un léger contraste est encore visible sur les Figures 3.17.e et f. Les cavités semblent être reconstituées mais il subsiste encore un faible contraste d'épaisseur.

Temps de recuit *in situ* (s)	**Surface des cavités (nm^2 x 10^3)**							
	1	2	3	4	5	6	7	Moyenne
75	6,0±0,3	4,2±0,2	3,6±0,2	1,7±0,1	3,3±0,2	4,9±0,3	3,0±0,2	3,8±0,2
510	5,9±0,3	4,1±0,2	2,0±0,2	1,9±0,1	-	4,7±0,3	2,6±0,2	3,5±0,2
950	5,5±0,3	4,2±0,1	1,8±0,2	1,0±0,1	-	4,7±0,3	0	2,9±0,2
1330	4,9±0,3	4,1±0,1	2,0±0,2	1,0±0,1	-	4,3±0,3	0	2,7±0,2
2100	5,5±0,3	4,0±0,2	2,5±0,2	1,2±0,1	-	4,2±0,3	0	2,9±0,2
2690	5,4±0,3	0	1,0±0,2	1,0±0,1	-	4,3±0,3	0	2,0±0,2
3640	0	0	0	0	-	4,1±0,3	0	0,7±0,1
5030	0	0	0	0	-	4,1±0,3	0	0,7±0,1
7200	0	0	0	0	-	4,2±0,3	0	0,7±0,1
8810	0	0	0	0	-	4,1±0,3	0	0,7±0,1

TABLE 3.7 – Surfaces des différentes cavités en fonction du temps de recuit.

Plusieurs types de sollicitations peuvent conduire à la formation de cavités dans les alliages. Parmi ces sollicitations figurent la déformation à haute température et l'irradiation. Dans le premier cas, des modèles ont été proposés pour prédire la cinétique et la thermodynamique de la formation des cavités [22, 23]. Dans le second cas, les cavités peuvent être le résultat de la condensation de l'He [24]. La formation

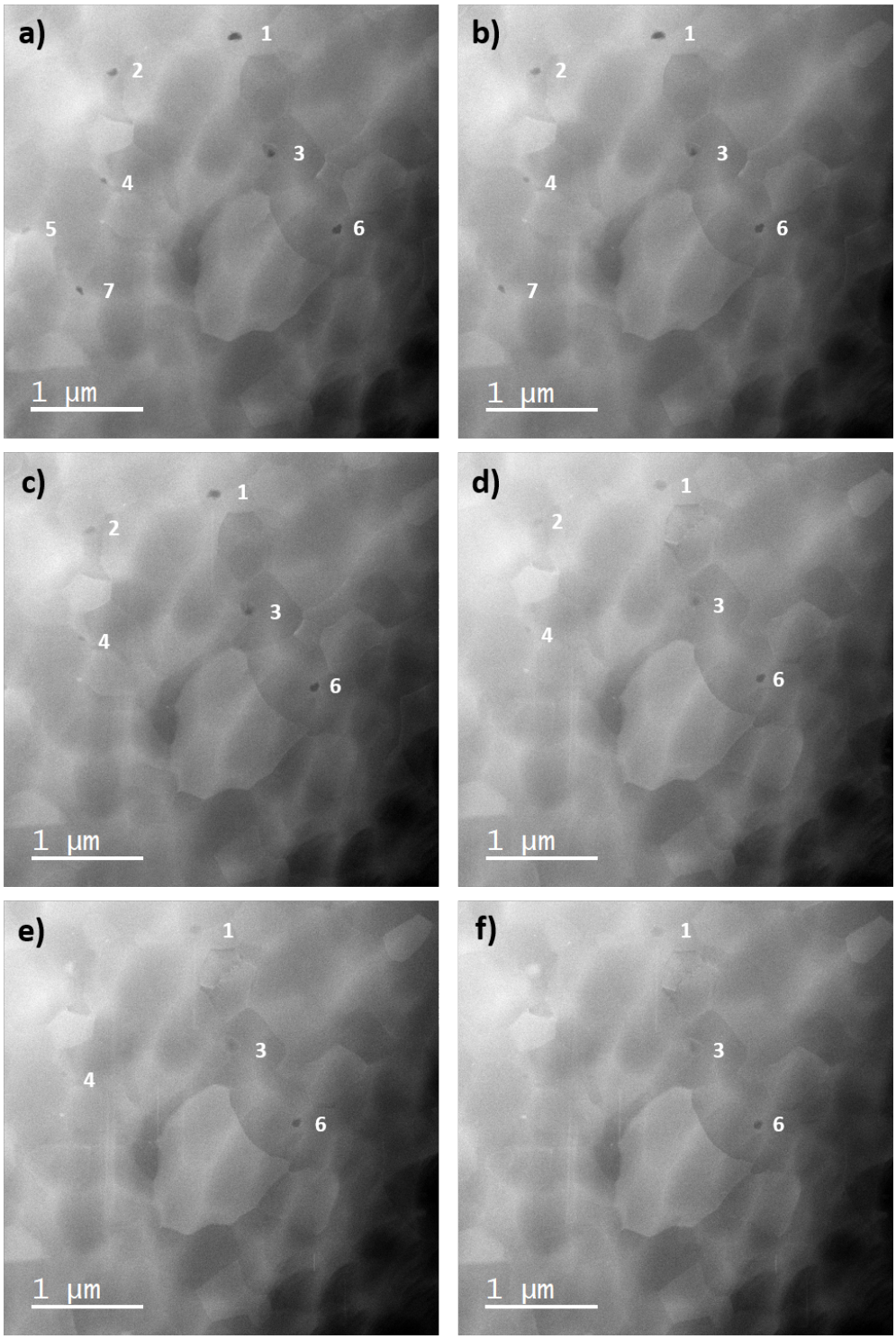

FIGURE 3.17 – Images STEM-HAADF de l'alliage Al-0,4Zr AG-HPT obtenues à différents moments du recuit *in-situ* à 230 °C : (a) 75 s, (b) 500 s, (c) 950 s, (d) 2100 s, (e) 3640 s, (f) 8800 s. Les numéros sont placés pour distinguer chaque nanocavité.

observée de cavités au début du recuit et leur lente disparition avec la poursuite du traitement thermique est plus probablement associée à une agglomération rapide de lacunes aux multiples jonctions de joints de grains suivie d'une libération de ces lacunes dans un second temps. Travaillant sur un sujet plus proche, Vetrano *et al.* [25] ont montré que des cavités peuvent se former le long des joints de grains des alliages Al-Mg-Mn pendant une trempe appliquée après une déformation superplastique. Les auteurs ont conclu que les cavités résultent d'un excès de lacunes localisées résultant du glissement des joints de grains. Ils ont également montré que les cavités n'étaient pas stables lors d'un vieillissement à 175 °C.

Une raison de la rapide formation de cavités est liée à la présence de joints de grains hors équilibre présents dans l'échantillon. Comme cela a été montré précédemment, lors des premières secondes de recuits, certains joints de grains relâchent leurs configurations dites hors équilibre. En adoptant une configuration davantage planaire, ils diminuent ainsi leur énergie. Ces joints de grains particuliers contiennent des dislocations et des défauts ponctuels supplémentaires (par rapport à un joint de grains avec une configuration classique) qui leurs permettent de s'adapter aux fortes désorientations existantes entre les grains, c'est ce que l'on appelle le volume libre en excès [26]. La transition des joints de grains d'un état de non équilibre à un état équilibré s'accompagne d'un réarrangement du réseau atomique. Ce réarrangement entraîne la libération d'une importante quantité de lacunes découlant de la disparition des volumes libres en excès.

Le volume libre en excès dans un joint de grains hors équilibre peut être estimé. Selon la littérature le volume libre en excès d'un joint de grains hors équilibre est de l'ordre de 3 et 10 % du volume d'un grain à l'équilibre [26, 27, 28] et que les zones proches d'un joint de grains hors équilibre sont caractérisées par une augmentation du volume libre [26]. Ces zones proches contenant des volumes libres en excès peuvent être considéré comme une augmentation de la largeur des joints de grains hors équilibre. Cette largeur de joints de grains a pu être montrée dans différents travaux [29, 30, 31], et est associée à la présence de défauts, principalement des dislocations. Ces défauts entrainent la modification des propriétés physiques des joints de grains et par des mesures de résistances électriques et de spectroscopie Mössbauer des estimations de la largeur des joints de grains hors équilibre (δ) ont pu être réalisées. Pour le Cu et Ni pure, $\delta = 2{,}1$ et 3,7 nm [30], $\delta = 8{,}4$ nm pour le Fe avec des grains ultrafins [29] et $\delta = 9{,}0$ nm pour l'Al déformé par HPT [31]. La largeur physique des joints de grains hors équilibre de ces métaux est beaucoup plus grande que la

largeur cristallographique, qui équivaut généralement à quelques plans atomiques.

En considérant que la largeur des joints de grains hors équilibre dans l'Al-Zr est égale à celle dans l'Al (les deux déformés par HPT), $\delta = 9{,}0$ nm et pour une taille de grains de 1000 nm alors le volume libre en excès de trois joints de grains qui forment un triple joint de grains peut être estimé entre 0,9 et $2{,}7.10^6$ nm^3 [32]. Nous avons vu que le volume des cavités observées par MET était estimé entre $(0{,}5 \pm 0{,}1).10^5$ nm^3 et $(3{,}5 \pm 0{,}3).10^5$ nm^3, une valeur inférieure d'un facteur 10 au volume libre en excès calculé dans les joints de grains hors équilibre. Cette différence est attribuée à la géométrie de l'échantillon analysé, qui est une lame mince d'environ 50 nm d'épaisseur. Cette géométrie presque bidimensionnelle, contraint les surfaces de l'échantillon d'agir comme d'importants puits de défauts par rapport à un échantillon massif. Une fraction significative des lacunes contenues dans les volumes libres en excès vont s'annihiler sur les surfaces, et ne contribue pas à la formation des cavités observées. Cela peut expliquer pourquoi le volume des cavités est d'un ordre de grandeur inférieur au volume libre en excès estimé dans les joints de grains hors équilibre.

3.3.3 Suivi de la précipitation intergranulaire lors du recuit *in situ*

La Figure 3.18 montre les effets du traitement thermique *in situ* après 2h20 de recuit à 230 °C. On observe une précipitation intergranulaire similaire au traitement *ex situ*, avec cependant moins de joints de grains touchés par la précipitation. La taille des précipités le long des joints des grains est également de l'ordre de 10 nm (Figure 3.18.b). D'abord, le joint de grains présent au centre de la Figure 3.18.a (ligne pointillée blanche) présente plusieurs variations de courbure à proximité des précipités. Les précipités semblent épingler le joint de grains. En effet, le joint de grains semble courbé vers le grain supérieur entre les deux précipités, alors qu'il semble courbé vers le grain inférieur à l'emplacement des précipités.

La structure des précipités est de nouveau similaire à celle obtenue par traitement *ex situ*. La présence d'un contraste sombre sur la base du précipité, associé à l'existence d'une cavité, est visible Figure 3.18.a. Le grain supérieur (grain 1) (contraste plus clair sur la Figure 3.18.a) est orienté le long de l'axe de zone [111] comme les précipités. Les précipités présentent des interfaces cohérentes avec la matrice du grain dans lequel ils sont formés. Projetées dans cette direction, trois interfaces sont

observables. La trace (direction d'intersection) de la première interface dans le plan (111) de projection est $[0\bar{1}1]$, tandis que la trace de l'autre interface est $[\bar{2}11]$. Ces deux traces sont compatibles avec des plans de type {220}.

A la température de recuit (230 °C), les interfaces observées sont des interfaces de faible énergie attendues. En effet, dans le cas de la Figure 3.18, les directions $[\bar{2}11]$ et $[0\bar{1}1]$ sont les traces respectives des plans $[0\bar{2}2]$ et [200] dans le plan de projection (111). D'après les travaux de Clouet *et al.*, dans le cas de précipités Al_3Zr dans une matrice d'Al, les énergies d'interfaces des plans {002} sont les plus faibles (estimés à 100 $mJ.m^{-2}$ [33] et en accord avec Robson *et al.* [34]) suivi des interfaces {022} et des interfaces {111}. La différence des énergies interfaciales tend à diminuer avec la température jusqu'à la formation de précipités isotropes à haute température (> 600 °C). A 300 °C, toujours selon Clouet *et al.* [33], les précipités devraient être principalement composés d'interfaces abruptes {002}, interfaces qui ont été observées expérimentalement par MET dans les travaux de Masquelier *et al.* [14, 35]. La dernière interface est située sur le joint de grains, due à son importante rugosité elle n'a pas pu être définie. C'est d'ailleurs au niveau de cette troisième interface que la croissance des précipités a lieu.

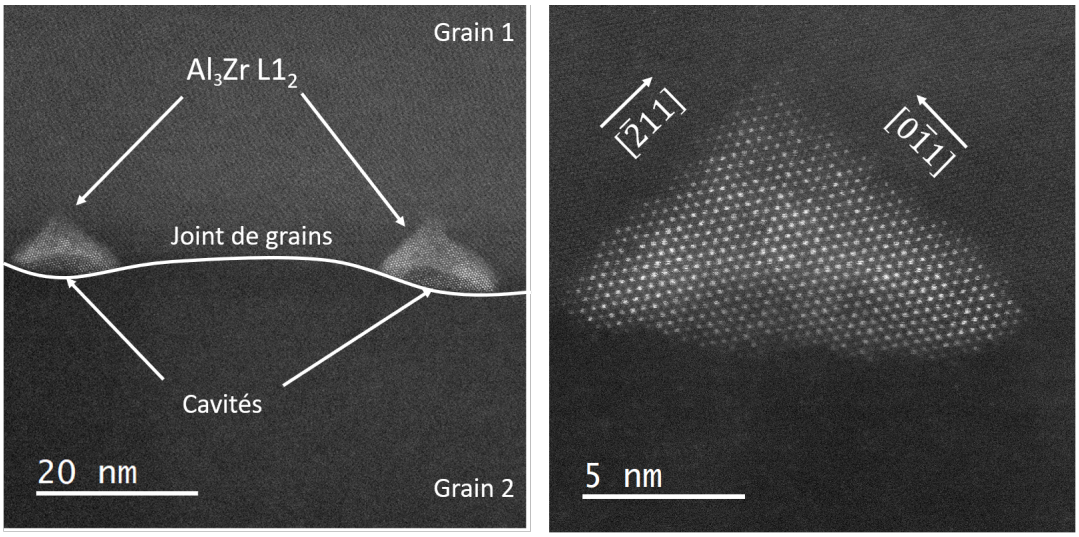

FIGURE 3.18 – Images STEM-HAADF réalisées sur l'échantillon Al-0,4Zr AG-HPT après 2h20 de recuit *in situ* à 230 °C. Les images (a) et (b) montrent des précipités Al_3Zr observés suivant l'axe de zone [111] du grain 1.

La différence entre deux images d'un précipité, après 2h20 de recuit et après 2h40, est présentée Figure 3.19. Afin de pouvoir observer avec précision l'évolution du précipité, une zone commune aux deux précipités a été choisie et est indiquée

par les flèches blanches. Cette zone est reconnaissable par l'absence d'une colonne atomique brillante (associée au Zr) dans ce précipité. À partir de ce point, chaque colonne atomique visible a été comptée et les points brillants situés sous la ligne rouge (Figure 3.19.b) sont des colonnes atomiques de Zr non présentes dans sur la Figure 3.19.a. Elles se sont constituées pendant le temps séparant la prise des deux images. Cette observation permet de montrer que la croissance de la structure Al_3Zr-$L1_2$ intergranulaire est directement liée à la présence du joint de grains. Les calculs numériques utilisés pour modéliser la formation des précipités reposent sur une croissance homogène du précipité et non perturbée par la présence d'un joint de grains, agissant comme catalyseur pour la précipitation [33, 34, 36]. Cela peut être la raison d'une observation de précipités n'ayant pas une forme circulaire ou sphérique.

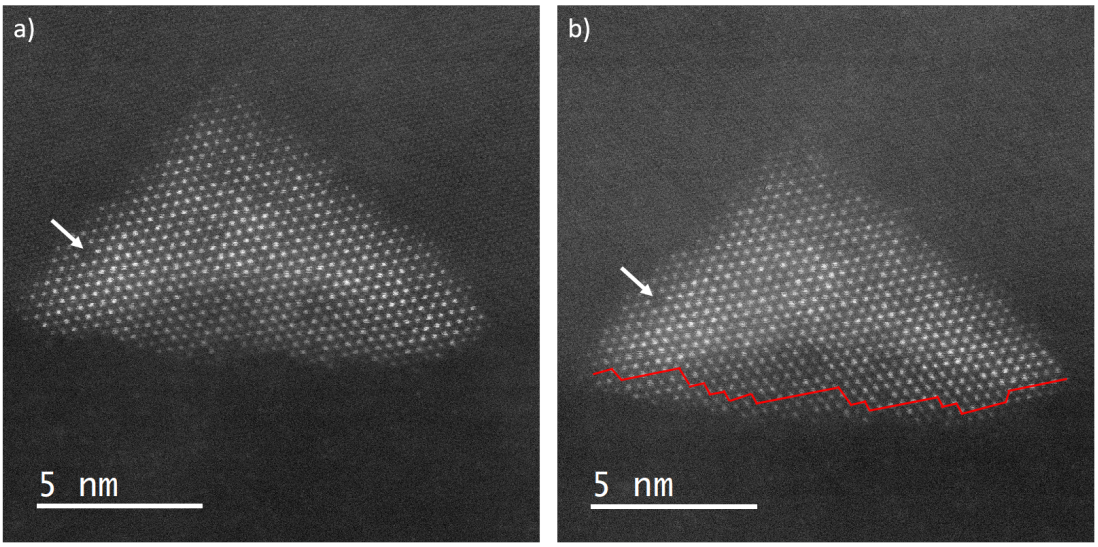

FIGURE 3.19 – Image STEM-HAADF haute résolution ; a) après 2h20 de recuit *in situ* ; b) après 2h40 de recuit *in situ*.

3.4 Discussion du mécanisme de précipitation intergranulaire

Dans les premières secondes du recuit nous avons observé l'apparition de cavités au niveau des joints de grains et des triples joints de grains. Ces défauts cristallographiques peuvent être considérés comme d'importants réservoirs de lacunes. La littérature a déjà montré que l'interaction lacune-soluté était à l'origine de précipitation intergranulaire. Par exemple, dans les alliages d'Al, la ségrégation de Mg aux joints de grains, et particulièrement dans les alliages fortement déformés, est

expliquée par une liaison positive entre le Mg et les lacunes (entre 0,2 et 0,4 eV) [37, 38]. Lorsque que les lacunes se dirigent vers les puits de défauts, que sont les joints de grains induis par déformation, les lacunes drainent avec elles les atomes de Mg qui peuvent ensuite former des amas. Dans le système Al-Zr, l'interaction entre les atomes de zirconium et les lacunes (que l'on notera Zr-V) dans un alliage d'Al a été peu étudiée dans la littérature. Dès 1979, J.P Simon a estimé, par des mesures de résistivités, que la liaison Zr-V était nulle ou répulsive [39]. Plus récemment, entre 2004 et 2007, des études par calcul *ab initio* ont montré que l'énergie de liaison Zr-V était légèrement négative [36, 40]. Clouet et Wolverton estiment cette énergie à -0,28 eV. Cela correspond bien à une répulsion entre le Zr et les lacunes. En considérant une énergie de liaison Zr-V négative dans l'Al, le mécanisme de ségrégation du Zr aux joints de grains est alors différent que celui du Mg.

Dans le premier chapitre nous avons vu que le couplage lacune-soluté menant à la précipitation a été beaucoup observé dans des alliages FeCr [41, 42, 43, 44]. Cette ségrégation radio-induite est le fruit d'une interaction forte entre le flux de lacunes, les défauts ponctuels interstitiels et le flux d'éléments en soluté. En parallèle de ces travaux sur les matériaux irradiés, Marwick propose une théorie dans laquelle l'interaction entre les lacunes et les atomes de soluté est négligeable [45]. Il montre l'existence d'un effet possible dans lequel le flux d'un élément diffuseur lent qui conduit à la ségrégation de cet élément est couplé au flux des lacunes. Il le nomme l'effet Kirkendall inverse. Dans le système Al-Zr, le Zr est le diffuseur lent et Al le diffuseur rapide. Lorsqu'un flux de lacune apparaît alors l'Al diffusera dans le sens opposé des lacunes et le Zr, diffuseur lent, diffusera dans le même sens.

En nous basant sur nos observations, les données disponibles dans la littérature et les interprétations de Marwick transposables au système Al-Zr, les différentes étapes du modèle que nous proposons pour expliquer la formation de la structure de précipitation intergranulaire observée dans le système Al-Zr recuit après déformation intense sont les suivantes :

— 1) Relaxation des joints de grains hors équilibre entraînant la libération d'une importante quantité de lacunes découlant de la disparition des volumes libres en excès ;

— 2) Formation de cavités (réservoirs de lacunes) au niveau de certains joints de grains tripes ;

— 3) Diffusion des lacunes depuis les cavités dans les grains et le long des joints de grains ;

— 4) Création d'un important flux de lacunes vers les puits de défauts, dont les joints de grains et formation de nouvelles cavités nanométriques au niveau des joints de grain ;

— 5) Flux de Zr couplé dans le sens du flux de lacunes vers les joints de grains en raison d'un effet Kirkendall inverse ;

— 6) Précipitation intergranulaire de Al_3Zr autour de cavités nanométriques et formation d'une structure duplexe cavité-Al_3Zr.

La Figure 3.20 illustre les différentes étapes menant à la formation des précipités Al_3Zr intergranulaires. La Figure 3.20.a représente, avant recuit, un joint de grains hors équilibre contenant un volume libre en excès représenté par une largeur importante du joint de grains. Lors des premières secondes du recuit (Figure 3.20.b), les joints de grains hors équilibre se relaxent pour obtenir une configuration plus faible en énergie. Cette relaxation permet aux joints de grains de libérer les lacunes en excès, ces lacunes se regroupent et forment des cavités. Ensuite (Figure 3.20.c), les cavités, non stables se résorbent et relâchent une importante quantité de lacunes. Puisque les cavités ne sont pas formées de manière régulières ou homogènes, seulement certains grains vont disposer d'un réservoir de lacunes. Les quantités de lacunes potentiellement disponibles dans le réseau peuvent être estimées (majorées) à partir du volume des cavités observées au début du recuit *in situ*. Le résultat est éloquent. Si tout le volume des cavités était transférée au réseau sous forme des lacunes, une fraction atomique de lacune de l'ordre de 3.10^{-3} serait produite, à comparer à une fraction atomique de lacune à l'équilibre de $2{,}3.10^{-7}$ à 230 °C dans l'aluminium. Même dans le cas le plus probable d'une élimination rapide des lacunes sur les surfaces libres et autres défauts du réseau, une très grande fraction de lacune va diffuser dans certains grains avant de s'éliminer sur les puits de défauts. Des gradients de concentrations de lacunes élevées sont donc attendus transitoirement à proximité des puits de défauts, que sont principalement les joints de grains dans l'alliage à grains ultrafins. Dans le modèle de Marwick, c'est ce fort gradient de concentration de lacunes qui peut induire une diffusion du diffuseur lent (c'est-à-dire le Zr) vers les joints de grains.

À la suite, les lacunes en excès dans les joints de grains pourront former de nouvelles cavités nanométriques et le Zr présent aux joints de grains, disposant

d'une diffusée accélérée sur ces courts-circuits de diffusion, pourra précipiter sous la forme Al_3Zr. Cette précipitation est aussi permise par le déplacement du joint grains de quelques nanomètres pendant le recuit, drainant dans son chemin lacunes et atomes de Zr continuant d'alimenter les différents flux. Ces joints de grains en mouvement sont alors épinglés par les précipités.

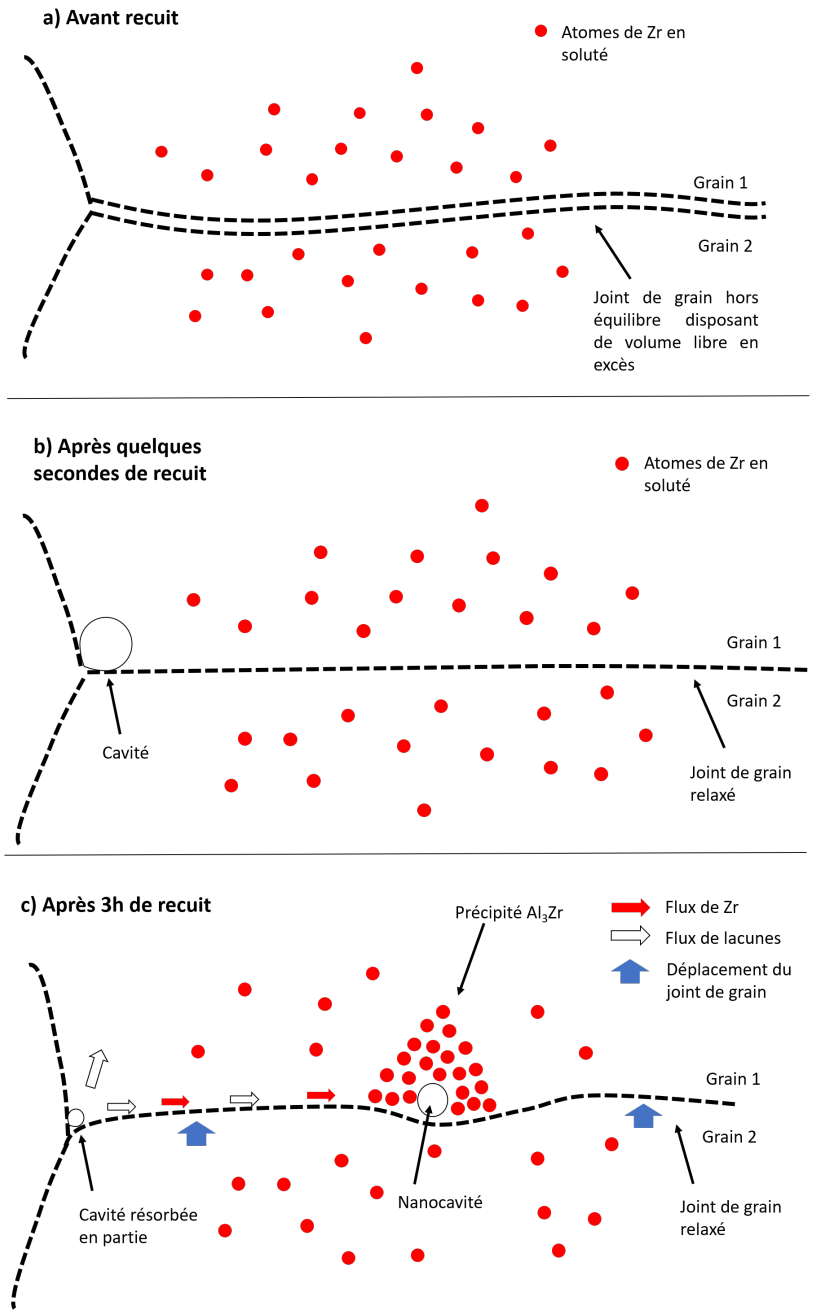

FIGURE 3.20 – Mécanisme de formation des précipités le long des joints de grains. a) Joint de grains hors équilibre contenant du volume libre en excès après traitement HPT. b) Lors des premières secondes du recuits le joint de grains se relaxe, libérant le volume libre en excès. Des lacunes se regroupent alors et forment des cavités au niveau de certains triples joints de grains. c) Après 3h de recuit, les cavités se sont annihilées (ou en partie), un flux important de lacune le long du joint de grains permet la formation de nanocavité sur celui-ci, simultanément dans le même sens un flux de Zr se forment (par effet Kirkendall inverse) permettant alors la formation de précipité Al_3Zr autour des nanocavités.

3.5 Conclusions

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons observé l'évolution de la microstructure des alliages Al-Zr et Al-Mg-Zr après un traitement HPT puis des traitements thermiques. Il a été montré par MET que le traitement HPT appliqué à l'alliage Al-0,4Zr a permis une dissolution de la majorité des précipités Al_3Zr. Puis l'application d'un traitement thermique à faible température et de faible durée a entraîné la précipitation de précipités Al_3Zr de type $L1_2$, d'abord intragranulaire d'une taille moyenne comprise entre 20 et 30 nm, et d'une morphologie sphérique. Les analyses effectuées par SAT ont montré un appauvrissement de la matrice en Zr lorsque que les recuits étaient plus longs et à plus haute température, ce qui confirme l'augmentation de précipitation riche en Zr lors des recuits. Puis sont apparus des précipités de quelques nanomètres, non sphériques, localisés aux joints de grains, et proche des jonctions de triples joints de grains, ces précipités ont été caractérisés comme la métastable Al_3Zr-$L1_2$. En revanche la microstructure de l'alliage Al-Zr-Mg est restée stable au cours des différents traitements. Le traitement HPT n'a permis qu'une dissolution partielle des précipités d'Al_3Zr. La majorité du Zr était déjà sous forme de précipités après HPT, ce qui explique l'absence de nouvelles précipitations lors des recuits à basses températures, inter ou intragranulaire.

Dans la seconde partie du chapitre, nous nous sommes concentrés sur la cinétique du Zr dans l'alliage Al-0,4Zr. Grâce à une expérience de recuit *in situ* dans le MET, nous avons pu mettre en évidence la relaxation de joints de grains hors équilibre dès les premières secondes de recuits. Nous avons aussi observé la migration de lacunes le long des joints de grains aboutissant à la formation de cavités de quelques dizaines de nanomètres de diamètre, localisées principalement sur les triples joints de grains (le volume des cavités observées par MET a été estimé entre $(0{,}5 \pm 0{,}1).10^5$ nm^3 et $(3{,}5 \pm 0{,}3).10^5$ nm^3). La formation de ces cavités est attribuée à la diffusion du volume libre en excès contenus dans les joints de grains hors équilibre qui se relaxent très rapidement. Au cours du recuit, ces cavités se résorbent et disparaissent après plusieurs heures. Nous avons montré que la taille de ces cavités était cohérente avec les volumes libres en excès dans les joints de grains hors équilibre qui peuvent être libérés lors de leurs relaxations. Lors de cette expérience *in situ*, des précipités aux joints de grains se sont formés (aussi de la phase Al_3Zr-$L1_2$ et d'environ 10 nm), et nous avons pu suivre leur évolution pendant le recuit. En comparant un même précipité dans un intervalle de temps de 20 min, nous avons pu observer que c'est

au niveau du joint de grains que les nouvelles colonnes atomiques riches en Zr apparaissent, se forment. Cela confirme que le mécanisme de précipitation est étroitement lié aux joints de grains.

En considérant que la liaison entre une lacune et un atome de Zr est négligeable ou neutre, un modèle a été proposé pour expliquer la formation des précipités le long des joints de grains. Les joints de grains sont des circuits de diffusion préférentiels pour les lacunes, elles forment alors rapidement des cavités proches des triples joints de grains. Puis migrent dans les joints de grains pour former des nanocavités, par effet Kirkendall inverse, un flux de Zr s'établie dans le sens du flux de lacunes et on observe une précipitation riche en Zr autour des nanocavités formés par les lacunes, expliquant le contraste sombre, obtenu en STEM-HAADF, à la base des précipités (nanocavité) et un contraste plus brillant autour (zone plus riche en Zr). De plus, pendant le recuit à 230 °C, les joints de grains se déplacent de quelques nanomètres et sont épinglés par les précipités qui se sont formés.

Par cette expérience de STEM *in situ*, nous avons pu apporter une réponse à la cinétique de précipitation accélérée dans un alliage Al-Zr sévèrement déformé. Nous avons pu déterminer le rôle de la microstructure et des défauts (joints de grains et lacunes) dans la formation de précipités Al_3Zr intergranulaire. Les défauts structuraux peuvent agir comme courts-circuits de diffusion, notre étude a permis de mettre en évidence, dans les joints de grains, le couplage entre les flux de lacunes et les atomes de Zr qui permettent la ségrégation de Zr autour de lacunes regroupées en nanocavités.

Références

[1] M. P. Liu, H. J. Roven, M. Y. Murashkin, R. Z. Valiev, A. Kilmametov, Z. Zhang, and Y. Yu, "Structure and mechanical properties of nanostructured Al–Mg alloys processed by severe plastic deformation," *Journal of Materials Science*, vol. 48, pp. 4681–4688, July 2013.

[2] I. Sabirov, M. Y. Murashkin, and R. Z. Valiev, "Nanostructured aluminium alloys produced by severe plastic deformation : New horizons in development," *Materials Science and Engineering : A*, vol. 560, pp. 1–24, Jan. 2013.

[3] T. Orlova, A. Mavlyutov, T. Latynina, E. Ubyivovk, M. Murashkin, R. Schneider, D. Gerthsen, and R. Valiev, "Influence of severe plastic deformation on microstructure, strength and electrical conductivity of aged Al-0.4Zr(wt.%) alloy," *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 55, no. 1-2, pp. 92–101, 2018. Number : 1-2.

[4] M. Murayama, Z. Horita, and K. Hono, "Microstructure of two-phase Al–1.7 at% Cu alloy deformed by equal-channel angular pressing," *Acta Materialia*, vol. 49, pp. 21–29, Jan. 2001.

[5] W. Huang, Z. Liu, M. Lin, X. Zhou, L. Zhao, A. Ning, and S. Zeng, "Reprecipitation behavior in Al–Cu binary alloy after severe plastic deformation-induced dissolution of θ' particles," *Materials Science and Engineering : A*, vol. 546, pp. 26–33, June 2012.

[6] M. Cabibbo, E. Evangelista, and M. Vedani, "Influence of severe plastic deformations on secondary phase precipitation in a 6082 Al-Mg-Si alloy," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 36, pp. 1353–1364, May 2005.

[7] T. Marumo, S. Fujikawa, and K.-i. Hirano, "Diffusion of zirconium in aluminum," *Journal of Japan Institute of Light Metals*, vol. 23, no. 1, pp. 17–25, 1973. Number : 1.

[8] K. Knipling, "Development of a nanoscale precipitation-strengthened creep-resistant aluminum alloy containing trialuminide precipitates," Jan. 2006.

[9] J. Murray, A. Peruzzi, and J. P. Abriata, "The Al-Zr (aluminum-zirconium) system," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 13, pp. 277–291, June 1992. Number : 3.

[10] B. Muddle, C. Sigli, and Alcan, "Zirconium Solubility in Aluminum Alloys," 2004.

[11] G. P. Purja Pun and Y. Mishin, "A molecular dynamics study of self-diffusion in the cores of screw and edge dislocations in aluminum," *Acta Materialia*, vol. 57, pp. 5531–5542, Oct. 2009. Number : 18.

[12] K. E. Knipling, D. C. Dunand, and D. N. Seidman, "Precipitation evolution in Al–Zr and Al–Zr–Ti alloys during isothermal aging at 375–425 °C," *Acta Materialia*, p. 14, 2008.

[13] K. E. Knipling, D. C. Dunand, and D. N. Seidman, "Precipitation evolution in Al–Zr and Al–Zr–Ti alloys during aging at 450–600 °C," *Acta Materialia*, p. 14, 2008.

[14] W. Lefebvre, N. Masquelier, J. Houard, R. Patte, and H. Zapolsky, "Tracking the path of dislocations across ordered Al3Zr nano-precipitates in three dimensions," *Scripta Materialia*, vol. 70, pp. 43–46, Jan. 2014.

[15] Y. Liu, M. Liu, X. Chen, Y. Cao, H. J. Roven, M. Murashkin, R. Z. Valiev, and H. Zhou, "Effect of Mg on microstructure and mechanical properties of Al-Mg alloys produced by high pressure torsion," *Scripta Materialia*, vol. 159, pp. 137–141, Jan. 2019.

[16] T. S. Orlova, T. A. Latynina, M. Y. Murashkin, F. Chabanais, L. Rigutti, and W. Lefebvre, "Effects of Mg on strengthening mechanisms in ultrafine-grained Al–Mg–Zr alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 859, p. 157775, Apr. 2021.

[17] T. Orlova, T. Latynina, A. Mavlyutov, M. Murashkin, and R. Valiev, "Effect of annealing on microstructure, strength and electrical conductivity of the pre-aged and HPT-processed Al-0.4Zr alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 784, pp. 41–48, 2019.

[18] X. Sauvage, G. Wilde, S. V. Divinski, Z. Horita, and R. Z. Valiev, "Grain boundaries in ultrafine grained materials processed by severe plastic deformation and related phenomena," *Materials Science and Engineering : A*, vol. 540, pp. 1–12, Apr. 2012.

[19] A. A. Nazarov, A. E. Romanov, and R. Z. Valiev, "On the structure, stress fields and energy of nonequilibrium grain boundaries," *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 41, pp. 1033–1040, Apr. 1993. Number : 4.

[20] R. Valiev, V. Gertsman, and O. Kaibyshev, "Grain boundary structure and properties under external influences," *physica status solidi (a)*, vol. 97, no. 1, pp. 11–56, 1986. Number : 1.

[21] G. J. Tucker and D. L. McDowell, "Non-equilibrium grain boundary structure and inelastic deformation using atomistic simulations," *International Journal of Plasticity*, vol. 27, pp. 841–857, June 2011. Number : 6.

[22] D. Hull and D. Rimmer, "The growth of grain-boundary voids under stress," *Philosophical Magazine*, vol. 4, no. 42, pp. 673–687, 1959. Number : 42.

[23] R. Raj and M. Ashby, "Intergranular fracture at elevated temperature," *Acta Metallurgica*, vol. 23, no. 6, pp. 653–666, 1975. Number : 6.

[24] E. Lee, A. Rowcliffe, and L. Mansur, "Precipitation and cavity formation in austenitic stainless steels during irradiation," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 104, no. C, pp. 1475–1480, 1981. Number : C.

[25] J. Vetrano, E. Simonen, and S. Bruemmer, "Evidence for excess vacancies at sliding grain boundaries during superplastic deformation," *Acta Materialia*, vol. 47, no. 15, pp. 4125–4129, 1999. Number : 15.

[26] R. Valiev, R. Islamgaliev, and I. Alexandrov, "Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation," *Progress in Materials Science*, vol. 45, no. 2, pp. 103–189, 2000. Number : 2.

[27] R. S. Musalimov and R. Z. Valiev, "Dilatometric analysis of aluminium alloy with submicrometre grained structure," *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 27, pp. 1685–1690, Dec. 1992.

[28] V. N. Chuvil'deev, V. I. Kopylov, and W. Zeiger, "A theory of non-equilibrium grain boundaries and its applications to nano- and micro-crystalline materials processed by ECAP," *Annales de Chimie Science des Matériaux*, vol. 27, pp. 55–64, May 2002. Number : 3.

[29] R. Z. Valiev, R. R. Mulyukov, and V. V. Ovchinnikov, "Direction of a grain-boundary phase in submicrometre-grained iron," *Philosophical Magazine Letters*, vol. 62, pp. 253–256, Oct. 1990. Publisher : Taylor & Francis _eprint : https ://doi.org/10.1080/09500839008215131.

[30] R. K. Islamgaliev, K. Pekala, M. Pekala, and R. Z. Valiev, "The Determination of the Grain Boundary Width of Ultrafine Grained Copper and Nickel from Electri-

cal Resistivity Measurements," *physica status solidi (a)*, vol. 162, no. 2, pp. 559–566, 1997. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/1521-396X%28199708%29162%3A2%3C559%3A%3AAID-PSSA559%3E3.0.CO%3B2-Z.

[31] A. M. Mavlyutov, A. S. Bondarenko, M. Y. Murashkin, E. V. Boltynjuk, R. Z. Valiev, and T. S. Orlova, "Effect of annealing on microhardness and electrical resistivity of nanostructured SPD aluminium," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 698, pp. 539–546, Mar. 2017.

[32] W. Lefebvre, N. V. Skiba, F. Chabanais, M. Y. Gutkin, L. Rigutti, M. Y. Murashkin, and T. S. Orlova, "Vacancy release upon heating of an ultrafine grain Al-Zr alloy : In-situ observations and theoretical modeling," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 862, p. 158455, May 2021.

[33] E. Clouet, M. Nastar, and C. Sigli, "Nucleation of Al3Zr and Al3Sc in aluminum alloys : from kinetic Monte Carlo simulations to classical theory," *Physical Review B*, vol. 69, p. 064109, Feb. 2004. arXiv : cond-mat/0402137.

[34] J. D. Robson and P. B. Prangnell, "Dispersoid precipitation and process modelling in zirconium containing commercial aluminium alloys," *Acta Materialia*, vol. 49, pp. 599–613, Feb. 2001.

[35] N. Masquelier, *Caractérisation et modélisation de transformations microstructurales pour la mise au point d'une nouvelle génération d'alliages d'aluminium pour conducteurs électriques.* These de doctorat, Rouen, Jan. 2012.

[36] E. Clouet, *Séparation de Phase dans les Alliages Al-Zr-Sc : du Saut des Atomes à la Croissance de Précipités Ordonnés.* phdthesis, Ecole Centrale Paris, Feb. 2004.

[37] X. Sauvage, N. Enikeev, R. Valiev, Y. Nasedkina, and M. Murashkin, "Atomic-scale analysis of the segregation and precipitation mechanisms in a severely deformed Al–Mg alloy," *Acta Materialia*, vol. 72, pp. 125–136, June 2014.

[38] C. R. S. Beatrice, W. Garlipp, M. Cilense, and A. T. Adorno, "Vacancy-Mg atom binding energy in Al-Mg alloys," *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 32, pp. 23–26, Jan. 1995.

[39] J. P. Simon, "Etude par trempe des interactions lacunes-impuretés dans les alliages dilués AlZr et AlCr," *physica status solidi (a)*, vol. 41,

no. 2, pp. K107–K112, 1977. Number : 2 _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssa.2210410247.

[40] C. Wolverton, "Solute–vacancy binding in aluminum," *Acta Materialia*, vol. 55, pp. 5867–5872, Oct. 2007. Number : 17.

[41] C. Zheng, E. R. Reese, K. G. Field, E. Marquis, S. A. Maloy, and D. Kaoumi, "Microstructure response of ferritic/martensitic steel HT9 after neutron irradiation : effect of dose," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 523, pp. 421–433, Sept. 2019.

[42] C. Zheng, E. R. Reese, K. G. Field, T. Liu, E. A. Marquis, S. A. Maloy, and D. Kaoumi, "Microstructure response of ferritic/martensitic steel HT9 after neutron irradiation : Effect of temperature," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 528, p. 151845, Jan. 2020.

[43] C. Lu, T. Yang, K. Jin, N. Gao, P. Xiu, Y. Zhang, F. Gao, H. Bei, W. J. Weber, K. Sun, Y. Dong, and L. Wang, "Radiation-induced segregation on defect clusters in single-phase concentrated solid-solution alloys," *Acta Materialia*, vol. 127, pp. 98–107, Apr. 2017.

[44] T. Allen, J. Cole, J. Gan, G. Was, R. Dropek, and E. Kenik, "Swelling and radiation-induced segregation in austentic alloys," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 342, pp. 90–100, June 2005.

[45] A. D. Marwick, "Segregation in irradiated alloys : The inverse Kirkendall effect and the effect of constitution on void swelling," vol. 8, pp. 1849–1861, Sept. 1978. Publisher : IOP Publishing.

Chapitre 4

Étude microscopique à l'échelle atomique d'un semi-conducteur : Oxyde de gallium

Sommaire

4.1 Introduction 134

4.2 Étude par Sonde Atomique Tomographique 136

4.2.1 Conditions expérimentales 136

4.2.2 Spectre de masse 137

4.2.3 Influence des paramètres sur la composition mesurée 138

4.2.4 Mesure de la fraction de Sn 142

4.2.5 Analyse des coups multiples et des dissociations moléculaires 144

4.3 Étude cristallographique par MET 151

4.3.1 Structure cristallographique 151

4.3.2 Localisation du Sn 151

4.4 Conclusion 152

4.1 Introduction

Dans ce dernier chapitre nous nous sommes intéressés à l'oxyde de gallium, Ga_2O_3. L'oxyde de gallium est un semi-conducteur à large bande interdite (> 4.7 eV) [1, 2] et c'est un polymorphe qui peut exister sous cinq phases cristallines, β, α, ε, γ et σ qui sont métastables [3]. Les principaux résultats de recherche se concentrent sur le β-Ga_2O_3 en raison de sa stabilité [4, 5] et de sa facilité de préparation. Ses applications vont de la réalisation de conducteurs transparents dans l'ultraviolet profond à des dispositifs électroniques à haute puissance [6, 7, 8]. Cependant le β-Ga_2O_3 a une structure monoclinique (groupe spatial $C2/m$), cette structure particulière rend difficile la croissance de films minces de haute qualité sur des hétérosubstrats. Récemment, les chercheurs se sont interrogés sur les autres phases existantes du Ga_2O_3, notamment la phase ε qui est la seconde phase la plus stable après la β [9, 10]. Cependant sa structure cristalline était obscure jusqu'à ce que Playford *et al.* identifient en 2013 la structure cristalline de l'ε-Ga_2O_3 comme un système hexagonal hautement symétrique avec le groupe spatial $P6_3mc$ [11]. La structure cristalline de cette phase de Ga_2O_3 consiste en un empilement dense d'oxygène ABAC, où les atomes de Ga occupent des sites octaédriques et tétraédriques pour donner la stœchiométrie 2 :3 (8 :12) [11, 12, 13, 14]. Cette structure hexagonale est donc la même que certains matériaux comme le ZnO, SiC GaN ou le saphir c-plane [15] ce qui ouvre la possibilité de fabriquer des dispositifs optoélectroniques combinant l'ε-Ga_2O_3 avec les autres semi-conducteurs hexagonaux à large bande interdite.

Les échantillons ont été élaborés par M. Kracht *et al.* à l'Université de Brême [16], leurs objectifs étaient de synthétiser du Ga_2O_3 sous la forme cristalline ε stable et d'élargir la fenêtre de croissance de la phase β. Pour cela, ils ont étudié l'influence de l'ajout de Sn lors de la croissance du Ga_2O_3. La synthèse a été effectuée à 700 °C par épitaxie à jet moléculaire assistée par plasma sur un substrat d'Al_2O_3 orienté en (0001). Le Ga et le Sn ont été injectés par des cellules d'effusion, où leur flux est contrôlé par le obturateur de la cellule. Et enfin, une source de plasma est utilisée pour introduire l'O. Ils ont ainsi pu mettre en évidence la croissance, assistée par Sn, d'une phase pure de ε-Ga_2O_3 dopé au Sn [16] (en 2013, lors des premières caractérisations précises de la phase cristalline du ε-Ga_2O_3, les échantillons préparés par Playford *et al.* souffraient d'une faible pureté de phase, le meilleur matériau était un mélange de ε-Ga_2O_3 (57 %) et de β-Ga_2O_3 (43 %). Au-delà de stabiliser la phase ε, cette méthode de croissance permet d'avoir un contrôle précis du dopage et

permet la réalisation d'hétérostructures à interfaces nettes. De plus, dans un semi-conducteur tel que le Ga_2O_3, l'introduction de Sn (ou Si, Ge) substitutif crée des états donneurs peu profonds fermés au bas de la bande de conduction de ε-Ga_2O_3 (énergie d'ionisation $\approx$ 50 meV). Ainsi, les électrons supplémentaires peuvent être activés comme porteurs libres, déplaçant le niveau de Fermi au-dessus du minimum de la bande de conduction et rendant le système métallique [17, 18].

La première partie de l'étude s'est faite par SAT. En effet, au cours de la dernière décennie, la SAT assistée par laser a été largement utilisée pour analyser la composition des diélectriques et des semi-conducteurs à l'échelle nanométrique, y compris la distribution des atomes dopants et la cartographie chimique des défauts, fournissant ainsi de nouvelles informations fondamentales sur les mécanismes à l'échelle atomique qui se produisent pendant la croissance des matériaux et la fabrication des dispositifs [19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27]. Ces dernières années, la fiabilité des mesures APT a été systématiquement étudiée pour divers matériaux semi-conducteurs d'intérêt technologique élevé comme les nitrures (GaN, AlN, InN, AlGaN, InGaN) et les oxydes (ZnO, MgO, MgZnO) [27, 28, 29, 30, 31, 32, 33].

Toutes ces études révèlent que la SAT mesure des compositions non stœchiométriques avec des variations de 10 % ou plus par rapport à la valeur attendue de la composition fournie par des techniques analytiques plus fiables ou fixée par la structure cristalline du matériau elle-même, comme dans le cas de semi-conducteurs binaires comme GaN ou ZnO. Bien qu'il soit admis que le champ électrique permanent intense (de l'ordre de 15 à 30 $V.nm^{-1}$) nécessaire pour déclencher l'émission de champ soit le principal paramètre à l'origine de ces biais de composition mesurées par SAT, des efforts supplémentaires pour étudier à la fois les mécanismes d'évaporation [34, 35] et les limites de détection [33] sont nécessaires pour une compréhension complète des mécanismes physiques donnant lieu à de telles inexactitudes chimiques. Ceci est important non seulement pour l'impact potentiel sur le développement de la technique, mais aussi pour régler correctement les paramètres d'analyse et réduire la perte sélective d'espèces chimiques conduisant actuellement à des mesures de composition inexactes dans les semi-conducteurs.

Très récemment, certaines études ont été réalisées en utilisant l'APT pour étudier la distribution des éléments 3D dans Ga_2O_3 et $(Al_xGa_{1-x})O_3$ dans différentes conditions de croissance [36, 37, 38]. Cependant, il manque encore une étude approfondie des conditions expérimentales et des processus physiques conduisant à des

écarts par rapport au rapport Ga/O attendu égal à 2/3 (la composition stœchiométrique de Ga_2O_3). Pour cette raison, dans ce travail, nous étudions la précision de la composition APT de ε-Ga_2O_3 non dopé et dopé au Sn.

La seconde partie de l'étude s'est faite par MET. Les principales études de MET effectuées sur du Ga_2O_3 ont été réalisés sur la phase β et principalement des sections transversales de Ga_2O_3 qui ont crû dans l'orientation $(\bar{2}01)$ [39, 40, 41]. L'orientation $(\bar{2}01)$ étant une direction privilégiée durant la croissance par épitaxie à jet moléculaire. Ces études ont montré une distance inter plan de 0,47 nm. Dans ce travail de thèse, notre étude est centrée sur la phase ε du Ga_2O_3. L'intérêt pour cette phase est très récent et peu d'études ont été réalisées en MET. Fornari *et al.* se sont focalisés sur l'étude de la structure du ε-Ga_2O_3 par diffraction de rayon X et MET [13][42] et ont ainsi montrés comment étaient organisés les atomes de Ga au cœur de la structure. Une étude a été réalisée sur ε-Ga_2O_3 dopé par du Sn où le MET a permis d'illustré une couche de transition entre le substrat et le ε-Ga_2O_3 [43]. Ici, l'objectif de ce travail est de montrer la distribution et la disposition du dopant (Sn) au sein du Ga_2O_3.

4.2 Étude par Sonde Atomique Tomographique

4.2.1 Conditions expérimentales

Les échantillons pour les analyses de SAT ont été préparés suivant le protocole de lift out suivi d'un usinage annulaire comme détaillé dans la Section 2.3.2.1. Les pointes ont été taillées dans le sens de la croissance, le long de la direction [0001]. Les échantillons pour la MET ont aussi été préparés par FIB en suivant la méthode de préparation de lame MET.

Les analyses par sonde atomique ont été réalisées à l'aide d'une sonde atomique tomographique grand angle assistée par laser (LaWaTAP pour laser-assited wide-angle tomographic atom probe) fonctionnant avec un laser femtoseconde d'une durée d'impulsion de 350 fs et d'une fréquence de répétition de 100 kHz, focalisé sur la pointe avec un spot de 40 µm de diamètre [44]. Le système de détection utilisé a une efficacité de détection $Q = 0{,}6$ (Section 2.2.4). La longueur d'onde du laser est de $\lambda = 343$ nm (UV), ce qui correspond à une énergie de photon égal à 3,6 eV. Toutes

les analyses ont été réalisées à une température fixe T = 80 K.

4.2.2 Spectre de masse

La Figure 4.1 présente le spectre de masse associé au Ga_2O_3 :Sn. L'analyse a été réalisée à un taux de détection constant, une énergie laser égale à E_{las} = 13,2 nJ ce qui correspond à une densité d'énergie I_{las} = 4 µJ.cm−2. Le nombre d'impacts enregistré est de 10^7 ions.

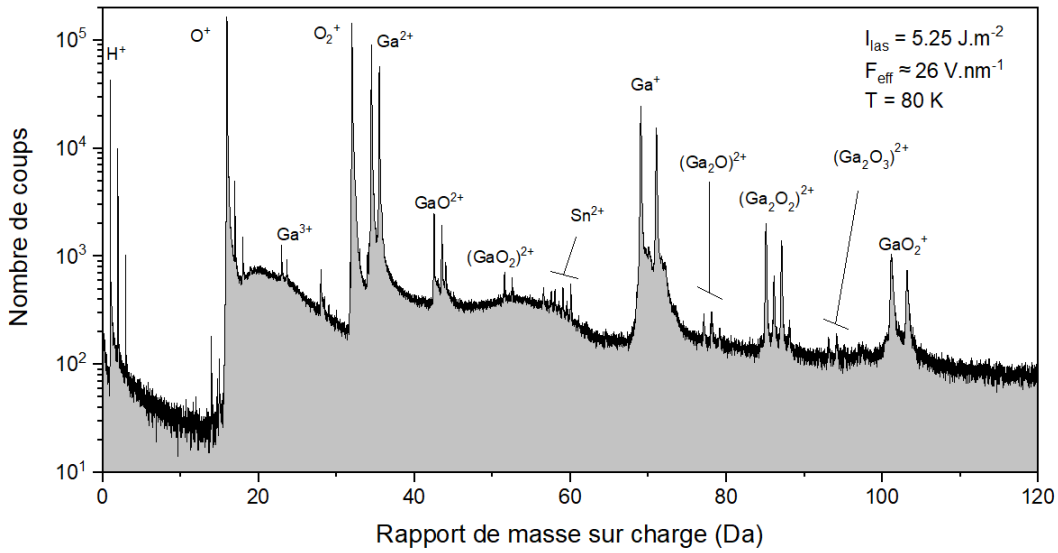

FIGURE 4.1 – Spectre de masse de Ga_2O_3 :Sn établit à taux de détection constant. Les paramètres d'analyse sont les suivants : $\Phi \approx 0{,}004$ événement/impulsion ; $\lambda = 343$ nm (UV) ; $I_{las} = 4$ µJ.cm^{-2} ; T = 80 K.

Sur ce spectre de masse, les pics associés aux isotopes Ga^+ sont observés à 69 et 71 Da, les isotopes de Ga^{2+} et Ga^{3+} sont respectivement situés à 34,5 et 35,5 puis 23 et 23,7 Da.

L'oxygène est principalement évaporé sous forme de cations O^+ et $O_2{}^+$, formant un pic unique à 16 Da et 32 Da. Comme aucune liaison O-O n'est présente dans la structure du ε-Ga_2O_3, la présence massive de molécules d'oxygène dans le spectre de masse doit être associée à des réactions chimiques se produisant à la surface de la pointe ou à des processus dissociatifs ayant lieu juste après l'émission de cations plus importants [34, 45].

Ensuite plusieurs ions moléculaires de type $Ga_xO_y{}^n$ ont été évaporés lors des analyses. Les pics associés au GaO^{2+} se trouvent à 42,5 et 43,5 Da. Ceux associés à $GaO_2{}^{2+}$ et $GaO_2{}^+$ se situent à 50,5 et 51,5 puis 101 et 102. Enfin le Ga ayant deux isotopes, les ions composés de deux atomes de Ga sont décomposés en trois pics, un pic d'ions moléculaires contenant deux atomes de ^{69}Ga, un autre incluant deux atomes ^{71}Ga, puis un dernier (situé entre les deux pics précédents) qui englobe la paire d'atome ^{69}Ga-^{71}Ga. Le Ga_2O^+ apparaît alors entre 77 et 79 Da, et les ions moléculaires $Ga_2O_2{}^{2+}$ et $Ga_2O_3{}^{2+}$ apparaissent dans les intervalles 85-87 Da et 93-95 Da.

La présence d'ions moléculaires a été observée dans les spectres de masse de plusieurs semi-conducteurs (GaN, ZnO, GaAs, GaSb, InP, InGaAs) [32, 26, 28, 46, 47, 29] et toutes les études s'accordent à dire que leur abondance relative augmentent à des conditions de champ faible. En fait, les conditions de champ électrique élevé sont plus efficaces pour rompre les liaisons atomiques, ce qui conduit à l'évaporation des ions monoatomiques plutôt que des ions moléculaires. La Figure 4.2 illustre ce phénomène. En fixant le taux de détection, on constate une augmentation du taux d'évaporation d'ions moléculaire $Ga_xO_y{}^n$ de 3,7 % à 5,7 % et du taux d'ions $O_2{}^+/O^+$ de 60,3 % à 64,1 % lorsque l'intensité laser est augmentée, ce qui correspond à une diminution de champ effectif à l'apex de la pointe. Les variations observées sont assez faibles, l'évaporation du Ga_2O_3 s'effectuant seulement à des valeurs de champs élevées, le changement de champ effectif est faible malgré la forte variation d'intensité laser.

4.2.3 Influence des paramètres sur la composition mesurée

De nombreux travaux effectués sur des semi-conducteurs binaires ou ternaires ont montré que les paramètres expérimentaux influent les mesures de composition. Afin d'établir la dépendance des paramètres d'analyse par rapport à la composition mesurée sur ε-Ga_2O_3 deux expériences ont été menées. La première mesure de composition a été mesurée avec un taux de détection constant, et la seconde avec à un potentiel constant appliqué à la pointe. Pour chaque ensemble de données, deux quantités ont été calculées. Premièrement, le rapport des états de charge du Ga (Ga-CSR (Ga-Charge State Ratio)) a été déterminé. En effet, la présence simultanée d'éléments métalliques (ici le Ga) ayant un état d'ionisation différent permet de

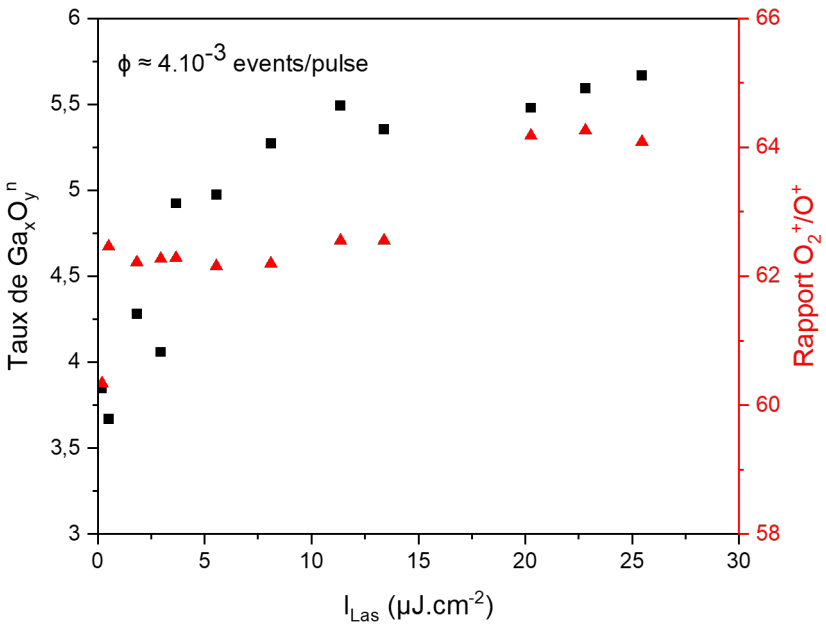

FIGURE 4.2 – En noir, taux d'ions moléculaires de type $Ga_xO_y{}^n$ et en rouge le rapport $O_2{}^+/O^+$, les deux en fonction de l'intensité laser. Les paramètres d'analyse sont les suivants : I_{las} variant de 0,2 à 25,5 µJ.cm^{-2} ; $\Phi \approx 0{,}004$ événement/impulsion ; $\lambda = 343$ nm (UV) ; T = 80 K.

calculer le rapport d'état de charge, dans notre cas définit par Ga^{2+}/Ga^{+}. La mesure du rapport des états de charge est extrêmement utile pour l'analyse des mesures de composition dépendant des paramètres. A l'aide du modèle de post ionisation de Kingham [48], ce rapport permet d'estimer le champ électrique, E_{Eff} à l'apex de la pointe lors de l'évaporation. Ensuite, la composition mesurée, constituée des deux fractions Ga et O, a été calculée. La Figure 4.3.a présente les résultats obtenus à taux de détection constant. L'énergie laser a été progressivement diminuée de 50 à 0,4 nJ, ce qui a induit une augmentation de la tension V_{DC} et donc une augmentation du Ga-CSR moyen de 0,55 à 1,45. Cette variation du Ga-CSR correspond à une augmentation du champ E_{Eff} de 26 nm.V^{-1} à 27 nm.V^{-1}. Une telle variation de champ entraîne une diminution de la fraction de Ga moyenne mesurée de 0,46 à 0,39, montrant ainsi que la composition stœchiométrique (fraction atomique de Ga = 0,4) est uniquement obtenue à des conditions de champ plus élevées. Cette tendance a été observée lors de précédents travaux sur le GaN et le ZnO [27, 31, 49]. Cependant, malgré l'importante variation de l'énergie laser dans le cas du ε-Ga_2O_3, le Ga-CSR reste à des valeurs élevées. Une faible variation du champ effectif est donc observée contrairement aux études précédentes où le champ effectif pouvait dimi-

nuer jusqu'à 23 nm.V^{-1}, pour un Ga-CSR = 0,02 (ce qui correspond à un Ga-CSR presque 30 fois inférieur à celui observé ici). Cette différence peut être expliquée en terme d'absorption significativement plus faible de ε-Ga_2O_3 par rapport à GaN à la longueur d'onde correspondant à l'excitation laser (343 nm) [50]. Une augmentation supplémentaire du champ électrique (c'est-à-dire une diminution de l'énergie de l'impulsion laser) a été réalisée. Deux situations ont été observées, la première menant à la fracture de la pointe. La seconde conduisant à l'évaporation continue de la pointe, l'évaporation n'étant plus contrôlée par l'impulsion laser, le temps de vol des ions détectés ne peut plus être calculé correctement, entraînant un spectre de masse très bruité. Tandis qu'une diminution du champ électrique en dessous de 26 nm.V^{-1} ne permet plus l'évaporation de l'échantillon.

Afin de vérifier l'effet de l'énergie du laser sur la composition détectée, une série de mesures a finalement été effectuée à une tension appliquée constante, comme illustré à la Figure 4.3.b. Les paramètres d'analyse étaient les suivants : V_{DC} = 13 kV, la gamme E_{Las} était comprise entre 4 et 75 nJ, ce qui correspond à une densité d'énergie I_{Las} comprise entre 2 et 38 µJ.cm^{-2}. Cet ensemble de paramètres a été choisi car ils sont associés à des conditions de champ élevées (Ga-CSR = 1,5 ± 0,1 ; $F_{Eff} \approx 27$ V.nm−1) conduisant à la détection proche de la stœchiométrie correcte, comme discuté précédemment. Chaque ensemble de données est associé à 5×10^4 événements de détection, assurant des changements minimes de la forme de la pointe pendant les mesures. Malgré des variations aussi importantes de l'énergie laser, la fraction de Ga est restée constante à environ 0,37, révélant que le champ électrique est le principal paramètre d'analyse influençant la composition mesurée.

La composition dépendante du champ observée pour ε-Ga_2O_3 :Sn est très similaire à celle rapportée par plusieurs auteurs dans le cas du ZnO [27, 28, 29]. Bien que des conditions expérimentales très spécifiques (c'est-à-dire à haut champ) permettent de mesurer la composition attendue (fraction de Ga = 0,4), la coexistence de plusieurs mécanismes conduisant à la perte sélective de Ga, de O ou des deux doit être considérée. L'interprétation la plus convaincante de la déficience en oxygène observée à faible champ consiste en la formation d'atomes d'oxygène neutres ou de molécules d'oxygène, qui ne peuvent pas être détectés pendant une expérience en SAT. Des preuves expérimentales et des calculs théoriques suggèrent que dans les oxydes, la surface de l'échantillon pourrait devenir riche en oxygène après l'évaporation des éléments métalliques, ainsi l'oxygène diffuse au-dessus de 100 K (c'est-à-dire grâce à l'augmentation de température due aux impulsions laser) et le dioxygène neutre

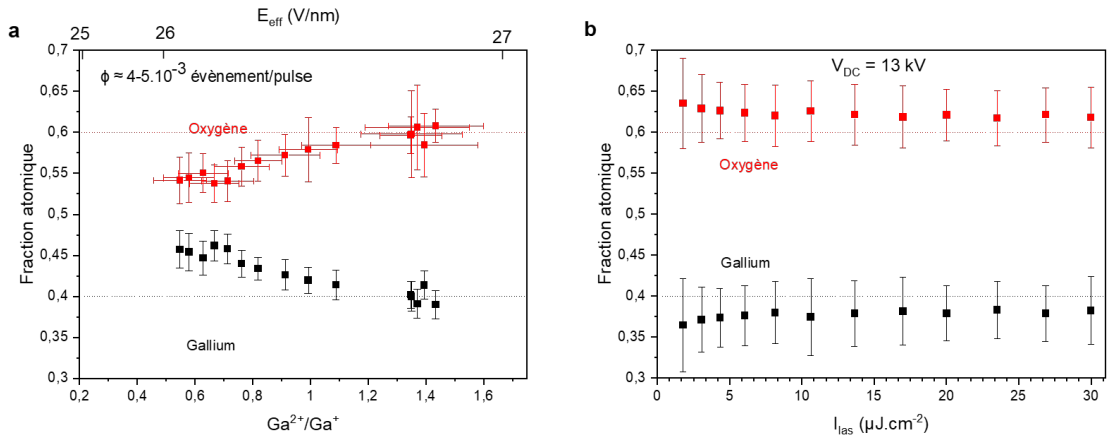

FIGURE 4.3 – Fraction atomique de Ga et de O tracées en fonction du Ga-CSR pour : a) taux de détection constant Φ = 0,004-0,005 ; avec I_{Las} variant de 2,0 à 38,2 µJ.cm^{-2} ; b) V_{DC} = 13 kV, sans contrainte sur le taux de détection. Dans les deux expériences, T = 80 K. Les barres d'erreur représentent l'erreur statistique. Les lignes pointillées indiquent la composition stœchiométrique.

peut être désorbé thermiquement [34]. Néanmoins, des considérations énergétiques montrent que la désorption thermique de l'oxygène est peu probable et que son impact sur la composition mesurée dans des conditions d'analyse standard est donc négligeable. Une autre alternative pour la production d'oxygène neutre pourrait être associée à des processus de dissociation ultrarapides de cations métastables, comme $GaO^{+2} \rightarrow Ga^{+2} + O$, conduisant à la formation d'oxygène neutre et de gallium chargé dans les conditions de faible champ. Cela est dû aux énergies d'ionisation élevées de O et O_2, respectivement 13,5 et 12 eV [51], et l'on s'attend donc à ce que ces espèces ne soient pas ionisées dans un champ électrique de l'ordre de 15 à 30 V.nm^{-1}. Actuellement, une estimation des dissociations ultrarapides et son impact sur la précision de la composition ne peuvent être évalués qu'au moyen de modèles théoriques, et aucune preuve directe de cette phénoménologie n'a jamais été observée. Ce n'est que dans le cas de GaN que des données expérimentales ont récemment révélé la possibilité d'observer une voie associée à une triple dissociation retardée produisant de l'azote neutre, comme $GaN_3{}^{2+} \rightarrow Ga^{+} + N_2 + N^{+}$ [32, 34]. Un deuxième mécanisme de perte sélective consiste en l'évaporation préférentielle des éléments métalliques entre les impulsions laser. Celui-ci se produit lorsque la tension permanente appliquée V_{DC} est responsable de l'émission continue d'ions à partir de la pointe. Ces ions sont détectés pendant l'APT et augmentent le bruit de fond dans le spectre de masse. La composition détectée est très probablement le résultat de la combinaison de l'évaporation préférentielle et de la production de

neutres, en plus d'autres mécanismes d'impact mineur tels que les problèmes de détection.

4.2.4 Mesure de la fraction de Sn

L'analyse de la composition réalisée dans la section précédente a été étendue à un échantillon de ε-Ga_2O_3 :Sn afin d'étudier la fiabilité de la SAT pour quantifier le dopage en Sn dans différentes conditions d'analyse. Il s'agit d'un défi pour l'APT car les concentrations de dopage sont généralement juste un ou deux ordres de grandeur plus élevés que la limite de détection de la technique et les quantifications précises sont également perturbées par la présence de biais de composition. La même approche que pour l'étude d'alliage ternaire [31, 52] a été adoptée pour quantifier le dopage en Sn, puis a été étendue pour déterminer la dépendance de la fraction Sn-métallique détectée, y, dans ε-Ga_2O_3 :Sn en fonction du champ (c'est-à-dire en fonction du Ga-CSR). La fraction de Sn est alors définie par :

$$y = \frac{N_{Sn}}{N_{Sn} + N_{Ga}} \tag{4.1}$$

où N_{Sn} et N_{Ga} représentent le nombre d'atomes de Sn et de Ga détectés. Notons que le calcul de y ne dépend pas de O ni d'autres espèces présentent dans le spectre de masse. L'hypothèse faite ici, est que le dopant (Sn) vient se loger en substitution du Ga, donnant une relation uniquement entre Sn et le Ga.

Dans le cas présent, une attention particulière doit être portée au comptage correct des atomes de Sn et de Ga, en raison de la présence d'un bruit de fond significatif dans le spectre de masse qui se superpose au signal des pics et conduit à surestimer le nombre d'atomes associés à chaque élément. Cette surestimation augmente avec la diminution du rapport signal/bruit, elle apparaît particulièrement importante dans le cas des atomes en solutés et en faible concentration. Dans le cas du ε-Ga_2O_3 :Sn, ce problème affecte en particulier les pics associés au Sn (voir Figure 4.1). Par exemple, le pic associé à $^{120}Sn^{2+}$, l'isotope le plus abondant du Sn, présente un rapport signal/bruit d'environ 2,5, alors que ce rapport diminue pour tous les autres isotopes. La Figure 4.4 montre une partie du spectre de masse après correction du bruit de fond, révélant la présence d'ions Sn^{2+} dans la plage de masse 57,5 - 62,5 Da. Sur les

10 isotopes que compte le Sn, seuls sept pics associés aux principaux isotopes de Sn peuvent être distingués (voir Figure 4.4). Les trois isotopes de Sn manquant ont une abondance naturelle inférieure à 1 % et sont en dessous de la limite de détection de l'APT. Cet effet sous-estime la quantité réelle de Sn présente dans l'échantillon. Par conséquent, une correction supplémentaire basée sur la connaissance des abondances isotopiques relatives doit être appliquée à y. Comme les trois isotopes non détectés sont associés à 1,97 % de la quantité totale de Sn, seule une partie $\alpha_{Sn} = 98{,}03$ % est correctement détectée. y doit être alors remplacé par :

$$y' = \frac{\alpha_{Sn}^{-1} \times N_{Sn}}{\alpha_{Sn}^{-1} \times N_{Sn} + N_{Ga}} \tag{4.2}$$

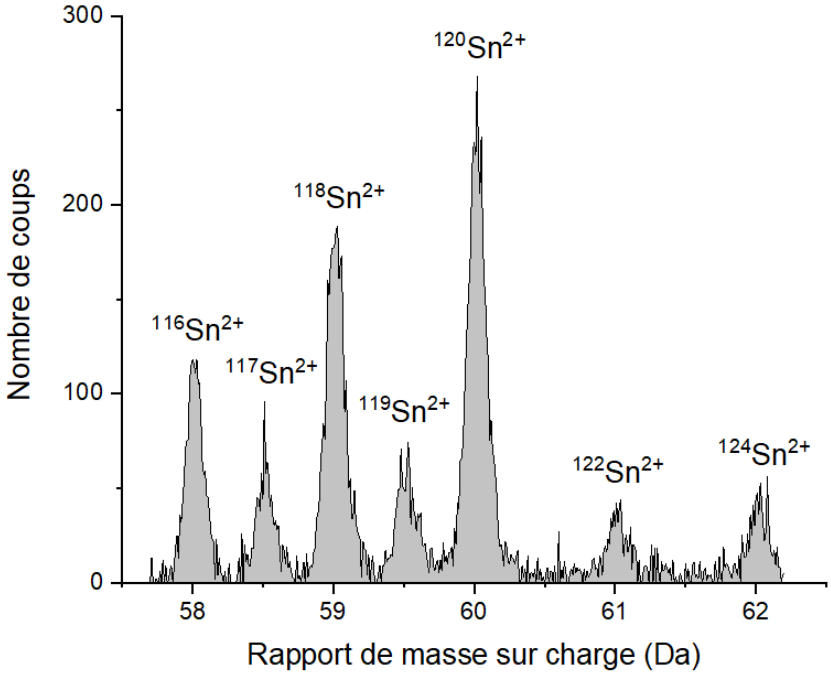

FIGURE 4.4 – Partie du spectre de ε-Ga_2O_3 :Sn centrée sur les pics de Sn^{2+}, après correction du bruit de fond. Le spectre a été acquis dans les mêmes conditions expérimentales que celles montrées dans la Figure 4.1.

La dépendance au champ de la fraction Sn-métallique y' a ensuite été étudiée grâce à une série de mesures réalisées à taux de détection constant avec les paramètres d'analyse suivants : $\Phi \approx 0{,}004$ événement/impulsion ; I_{Las} allant de 0,2 à 25,4 µJ.cm^{-2}. La composition mesurée est représentée sur la Figure 4.5. La fraction Sn-métallique détectée est égale à 0,3 % à faible champ ($E_{Eff} \approx 26$ V.nm^{-1}) et aug-

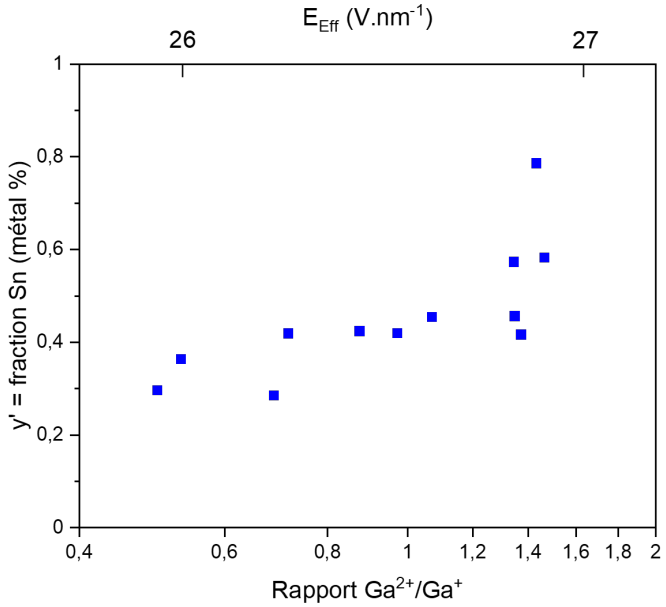

FIGURE 4.5 – Fraction mesurée de Sn-métallique en fonction du Ga-CSR à taux de détection constant $\Phi \approx 0{,}004$, avec I_{Las} variant de 0,2 à 25,4 µJ.cm^{-2} et T = 80 K.

mente jusqu'à 0,8 % à haut champ ($E_{Eff} \approx 27$ V.nm^{-1}. L'augmentation observée de y' en fonction du champ ne se produit que si le nombre d'atomes de Ga détectés N_{Ga} diminue. Ceci peut être expliqué en terme de champ d'évaporation plus faible des atomes de Ga par rapport à ceux de Sn au sein d'une matrice ε-Ga_2O_3 :Sn. Une étude précédente dédiée aux alliages AlGaN [31] suggère que le champ d'évaporation de Ga est d'environ 25 V.nm^{-1}, une valeur compatible avec la dépendance du champ de la fraction Sn-métallique décrite par la Figure 4.5. Bien sûr, les atomes de Sn pourraient aussi s'évaporer préférentiellement en réduisant N_{Sn}, même si les données expérimentales conjointement avec les modèles d'évaporation préférentielle [32] suggèrent que ce mécanisme de perte devrait avoir un impact mineur sur y' dans des conditions de champ faible.

4.2.5 Analyse des coups multiples et des dissociations moléculaires

Dans cette partie, afin de mieux comprendre les mécanismes d'évaporation de champ assistée par laser, les événements de détection multiples ont été étudiés avec précision. Les événements multiples résultent d'une seule impulsion laser qui déclenche l'évaporation et la détection de deux ions ou plus [45, 53, 54]. Pour repré-

senter ces ions, un histogramme de corrélation a été créé en considérant tous les couples de cations et toutes les permutations des couples d'ions associés aux événements triples. Cependant, il faut rappeler que ce pourcentage est limité par la surface active de la plaque à microcanaux (efficacité de détection MCP $Q_{MCP} \approx$ 0,6) qui réduit considérablement l'efficacité de détection des événements doubles à 36 % ($0{,}6^2$) et triples à 21,6 % ($0{,}6^3$). Plusieurs efforts pour corréler la fraction d'événements multiples aux biais de composition ont été tentés au cours de la dernière décennie. Les premiers travaux ont tenté d'expliquer la perte sélective d'espèces atomiques en terme d'effets d'empilement sur le détecteur [46]. Plus récemment, des analyses quantitatives de ces phénomènes ont révélé que l'empilement ne peut pas expliquer entièrement la non stœchiométrie observée expérimentalement dans les semi-conducteurs [31, 33]. Cependant, les produits de dissociation moléculaire apparaissent également au sein d'événements multiples, même s'ils contribuent au bruit de fond en raison de leur masse mesurée, qui est différente de celle attendue. De plus, l'émission de neutres suite à des réactions de dissociation est actuellement le mécanisme de perte le plus probable dans les semi-conducteurs composés [30]. Pour cette raison, les réactions de dissociation doivent être identifiées et les histogrammes de corrélation soigneusement analysés.

L'histogramme de corrélation associé à l'ensemble de données décrit dans la section 4.2.2 est reporté dans la Figure 4.6. Dans l'ensemble de données analysées, les événements doubles et triples correspondent à 14 et 6 % du total des événements enregistrés, les évènements quadruples et plus n'ont pas été comptabilisés, et représentent moins de 2 % des évènements totaux. On observe que le nombre de couples d'ions est plus important pour les masses supérieures à 16 Da (masse correspondant aux cations O^+). Sur l'histogramme de corrélation, les lignes horizontales et verticales sont associées à l'émission synchrone d'un ion avec une impulsion laser suivie de l'émission retardée d'un second ion. De telles émissions retardées semblent associées principalement aux cations O^+ et GaO^{2+} émis des dizaines de ps après l'arrivée des impulsions laser. Un modèle théorique développé par Xia *et al.* [55] a récemment suggéré que dans les oxydes (étude sur le ZnO), une couche riche en oxygène se forme après l'évaporation d'éléments métalliques. Xia *et al.* ont montré que l'oxygène peut alors diffuser à une température supérieure à 100 K, une condition obtenue lorsque l'impulsion laser s'estompe et que la chaleur est diffusée le long de la pointe, favorisant également la formation d'amas métastables à la surface de la pointe [56]. L'échauffement créé par le laser peut ainsi déclencher l'émission de

tels clusters (GaO^{2+}) ou d'ions uniques (O^+), conduisant à la détection retardée des cations observés dans l'histogramme de corrélation. De tels phénomènes pourraient en partie expliquer les deux bosses observées dans le spectre de masse de la Figure 4.1 après les pics associés à O^+ (16 Da) et GaO^{2+} (50,5 Da).

Dans les histogrammes de corrélation, la présence de ligne de pente négative indique que certains ions moléculaires se dissocient au cours de leur vol vers le détecteur. Un modèle de la dynamique de dissociation a été proposé par Saxey [45]. Lorsqu'un ion moléculaire parent avec un rapport masse/charge m_p est émis par la pointe, celui-ci est accéléré vers le détecteur grâce à la présence du champ électrique. Pendant le vol vers le détecteur, l'ion moléculaire parent peut être dissocié en deux fragments chargés, ou plus (m_1, m_2, ...), cette réaction peut être écrite de la manière suivante : $m_p \rightarrow m_1 + m_2$, où m_1 et m_2 correspondent aux rapports de masse/charge des ions filles émis directement de la pointe. Cependant, cette dissociation de ces molécules parents entraînent la détection de deux cations dont le rapport masse/charge dépend strictement de la distance du processus de dissociation par rapport à la pointe. Les rapports de masse/charge détectés seront alors notés $m_1^{'}$ et $m_2^{'}$. Plus la distance du point de dissociation par rapport à la surface de la pointe est plus grande plus la différence entre m_i et $m_i^{'}$ sera importante (avec i = 1, 2, ...). Le rapport de masse/charge mesuré, $m_i^{'}$, d'un ion fille est alors exprimé par l'équation suivante [45, 47] :

$$m_i^{'} = m_i \left[1 - \frac{V_d}{V_{DC}} \left(1 - \frac{m_i}{m_p}\right)\right]^{-1} \tag{4.3}$$

où V_{DC} correspond au potentiel appliqué à la pointe et V_d est le potentiel de l'ion parent au moment de la dissociation.

Les Figures 4.7.a et 4.7.b montrent en détail les lignes de dissociation observées sur la Figure 4.6, le début des lignes de dissociation est équivalent à l'évaporation direct des ions filles de la surface de la pointe ($m_i = m_i^{'}$) et le point final équivaut à l'absence de dissociation ($m_i = m_p$). Trois réactions peuvent être alors reconnues :

(1) : $GaO^{+2} \rightarrow Ga^+ + O^+$

(2) : $Ga_2O_2{}^{+2} \rightarrow Ga^+ + GaO_2{}^+$

(3) : $Ga_3O_2{}^{+2} \rightarrow Ga^+ + Ga_2O_2{}^+$

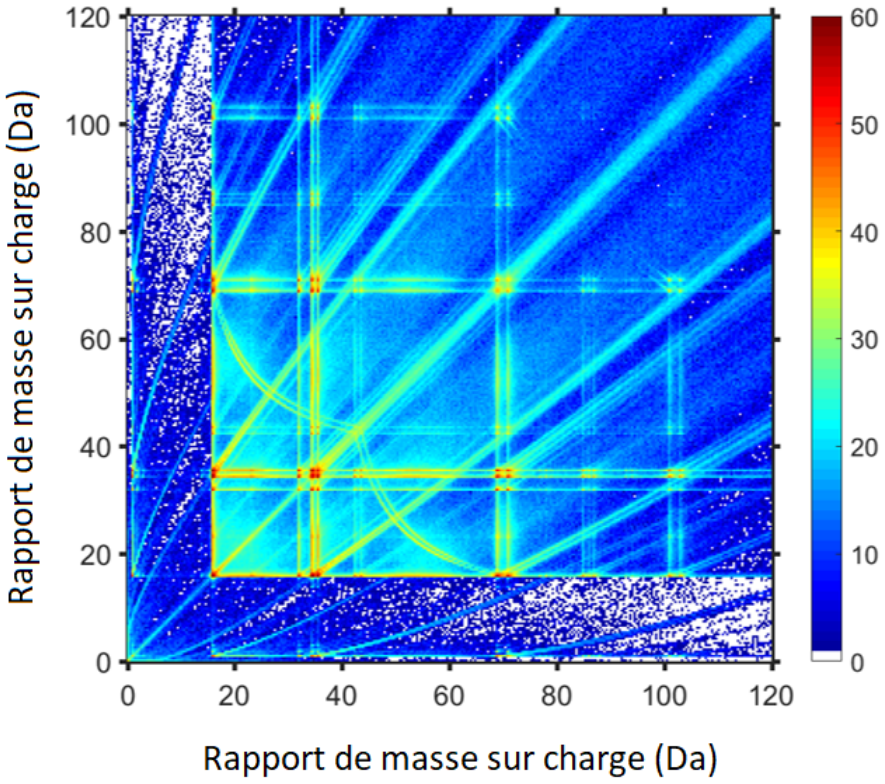

FIGURE 4.6 – Histogramme de corrélation de ε-Ga_2O_3 :Sn associés au spectre de masse rapporté en Figure 4.1. L'échelle de couleur représente le nombre de paires détectées.

La réaction de dissociation (1) est la plus abondante, ce qui est en accord avec le spectre de masse présenté en Figure 4.1. En effet le GaO^{2+} est le second ion moléculaire le plus détecté pendant l'évaporation de ε-Ga_2O_3 :Sn, après $O_2{}^+$. On remarque deux lignes de dissociations similaires espacées de 2 Da, elles représentent la différence entre la dissociation du $^{69}GaO^{+2}$ et celle du $^{71}GaO^{+2}$. Ces lignes sont continues du début à la fin ce qui signifie que les dissociations peuvent se produire pendant toute la durée du temps de vol. La seconde réaction (2) est moins abondante, même si un nombre remarquable de molécules mères ont été formées. Cette réaction conduit uniquement à la formation d'un début de ligne de dissociation ce qui signifie que la dissociation se produit uniquement proche de la surface de la pointe, les ions filles alors émis peuvent être confondus avec ceux associés à des événements d'évaporation strictement corrélés (c'est-à-dire une détection synchrone des ions). Enfin, la troisième réaction (3) est la moins abondante. Ce qui est intéressant avec cette réaction c'est que l'ion moléculaire mère, $Ga_3O_2{}^{+2}$, n'est associé à aucun pic

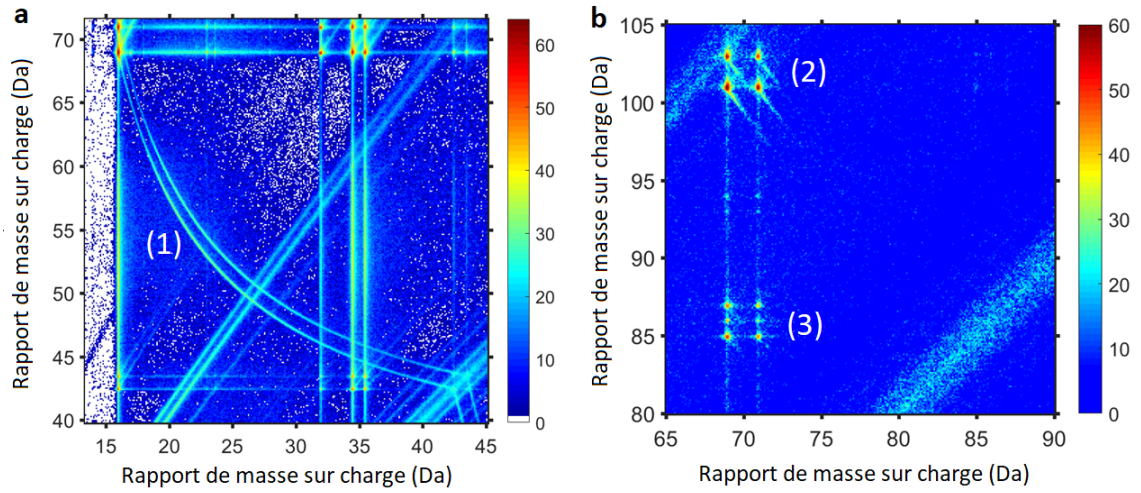

FIGURE 4.7 – Deux parties de l'histogramme de corrélation présenté en Figure 4.6 montrant trois dissociations : (1) $GaO^{+2} \rightarrow Ga^{+} + O^{+}$, (2) $Ga_2O_2{}^{+2} \rightarrow Ga^{+} + GaO_2{}^{+}$, (3) $Ga_3O_2{}^{+2} \rightarrow Ga^{+} + Ga_2O_2{}^{+}$.

sur le spectre de masse (pic majoritaire attendu à 119 Da). Cela indique que la totalité des ions $Ga_3O_2{}^{+2}$ est dissociée après son évaporation et ne pourrait pas être identifiée en analysant uniquement le spectre de masse.

Une analyse systématique [45, 47] de la traîne de dissociation (1) ($GaO^{+2} \rightarrow Ga^{+} + O^{+}$) a été réalisée afin d'extraire des informations quantitatives concernant la réaction de dissociation. Tout d'abord, tous les couples d'ions associés à la trace de dissociation ont été filtrés et l'histogramme de la distance inter-impact d (sur le détecteur) en fonction la fraction de la chute de tension V_d/V_{DC} a été créé (Figure 4.8).

Le nombre d'ions GaO^{+2} dissociés en fonction de V_d/V_{DC} est également représenté sur la Figure 4.9. Le nombre d'événements de dissociation détectés (1) est égal à $2{,}3.10^5$, ce qui correspond à environ 2 % de la quantité totale d'ions Ga et O détectés. Il faut également noter que le nombre maximum d'événements de dissociation est enregistré pour $\frac{V_d}{V_{DC}} \approx 0{,}4$, ce qui correspond approximativement à une distance de 10 µm de la surface de la pointe, où l'intensité du champ électrique est inférieure à 0,1 $V.nm^{-1}$. De telles caractéristiques sont très probablement associées à une dissociation retardée des cations émis dans un état excité [30], car les dissociations strictement induites par le champ nécessitent des champs électriques bien plus

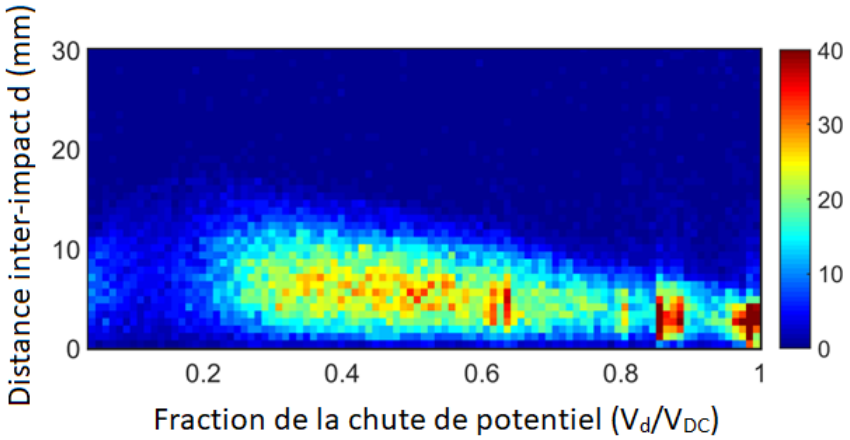

FIGURE 4.8 – Histogramme des distances d'impact entre les ions filles en fonction de la chute de potentiel.

intenses (quelques dizaines de V.nm^{-1}) existant uniquement très près de la surface de la pointe (c'est-à-dire quelques ångström).

En supposant que la dissociation (1) dépend d'une constante de décroissance exponentielle, λ, la probabilité par seconde que le processus de dissociation se produise doit être une constante en fonction du temps de vie de la molécule mère. On peut alors l'exprimer par $-\frac{dn}{Ndt}$, où N est la population de cations mères pas encore dissociée au temps t après leur évaporation. Les données expérimentales sont reportées sur la Figure 4.10, où l'on distingue clairement un plateau. Celui-ci est associé à un temps de demi-vie égale à $\frac{ln(2)}{\lambda}$, qui est ici égale à 480 ps. Il convient de noter que cette quantité est de deux ordres de grandeur supérieure par rapport à celle observée pour la réaction de dissociation $GaN^{+2} \rightarrow Ga^{+} + N^{+}$, observée lors de l'évaporation de champ assistée par laser de GaN [30, 32], où seul le début d'une traîne de dissociation apparaît dans l'histogramme de corrélation.

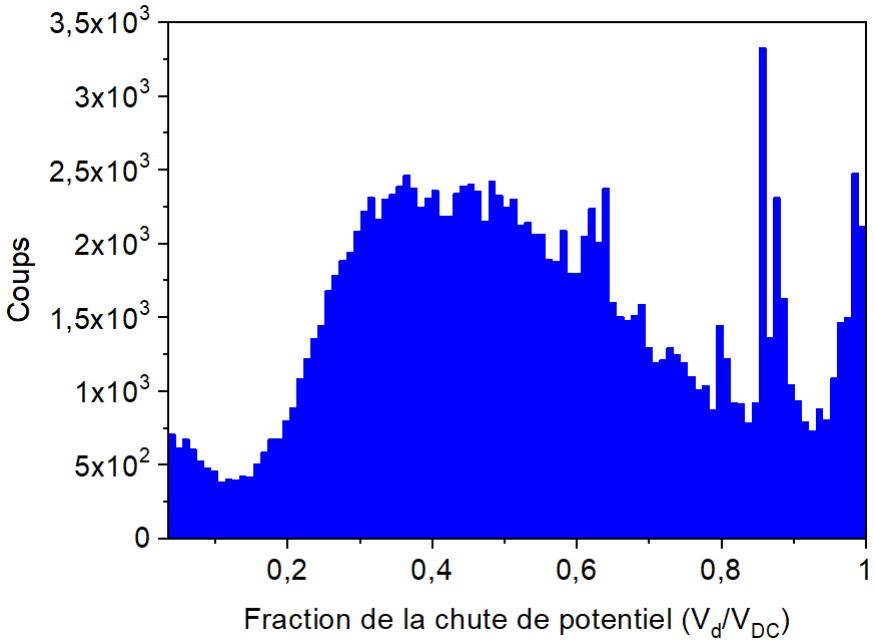

FIGURE 4.9 – Distribution des événements de dissociation en fonction de V_d/V_{DC} pour la dissociation.

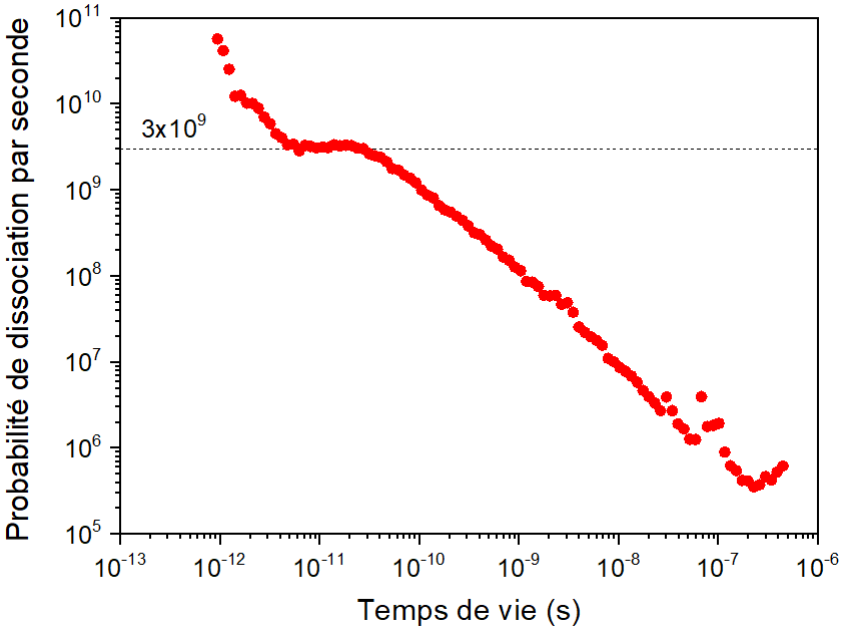

FIGURE 4.10 – Probabilité de dissociation par unité de temps - $\frac{dn}{Ndt}$ en fonction du temps de vie

4.3 Étude cristallographique par MET

Dans cette partie, l'objectif a été de réaliser une étude MET pour obtenir des informations sur la structure cristallographique du ε-Ga_2O_3 et notamment la position des atomes de Sn, agissant comme défauts ponctuels, dans la structure 4H du ε-Ga_2O_3.

4.3.1 Structure cristallographique

Les propriétés atomique et structurales de ε-Ga_2O_3 ont été étudiés par MET. Les échantillons ont été usinés par FIB, c'est une coupe transverse par rapport à la direction de croissance (0001 - c-plane saphir). La Figure 4.11.a illustre la structure du ε-Ga_2O_3 à l'échelle atomique. L'image a été réalisée en mode STEM-HAADF. Les points brillants représentent ici les atomes de Ga du Ga_2O_3. On reconnaît la forme en zig-zag qui caractérise la structure 4H, une structure hexagonale avec un empilement de 4 couches de Ga, ABAC (Figure 4.11.b). Le Ga occupe les sites octaèdriques et tétraédriques de la structure. Ces sites ont une probabilité d'occupation de 66 % ce qui permet d'obtenir la stoechiométrie de 2 Ga pour 3 O (Ga_2O_3) [13, 42]. Dans la direction de croissance, [0001], la distance comprenant 4 plans atomiques (ABAC) est de 4,4 Å et la distance entre deux colonnes atomique situées dans le même plan (dans la direction $[1\bar{1}00]$) est de 2,4 Å.

4.3.2 Localisation du Sn

Dans cette dernière section, l'objectif a été de déterminer le positionnement du dopant parmi la structure du ε-Ga_2O_3. Pour cela l'utilisation du mode STEM-HAADF est optimale. La Figure 4.12 est une image en mode STEM-HAADF, nous reconnaissons de nouveau les zig-zig de la structure 4H. Les points clairs représentent toujours les colonnes atomiques constituées des atomes lourds du matériaux que sont les atomes de Ga. Les zones les plus brillantes des images sont associés à la présence d'atome de Sn. Sur la Figure 4.12.a, les flèches rouges indiquent deux amas de Sn de quelques atomes, et sur la Figure 4.12.b on peut voir un atome unique de Sn. On observe sur ces images que dans cette structure les atomes de Sn sont placés sur les sites cristallographiques du Ga, le Sn se substitue au Ga lors de la croissance.

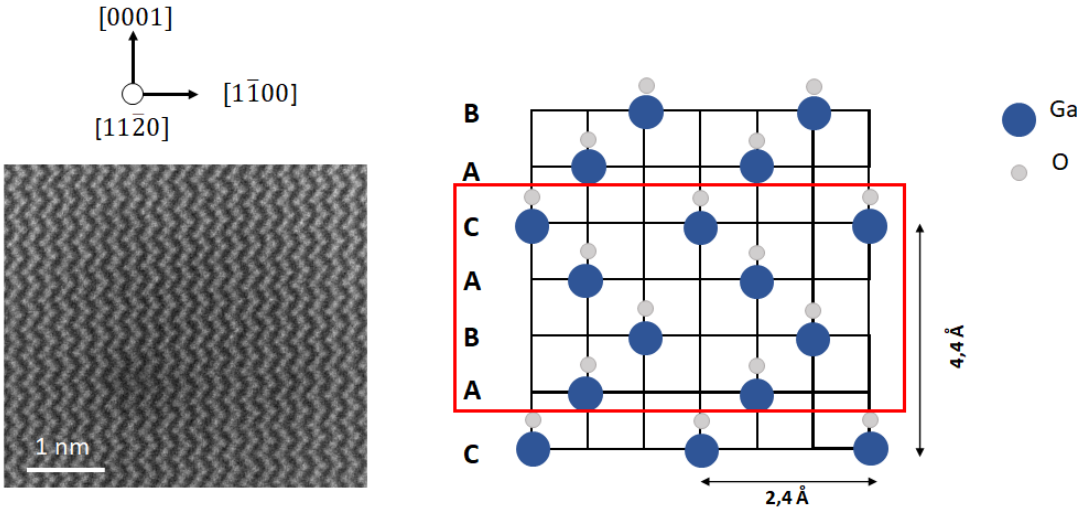

FIGURE 4.11 – a) Micrographie en mode STEM-HAADF d'une lame mince imageant les colonnes atomiques de Ga. b) Représentation des atomes de Ga et d'O dans une structure de type 4H - ABAC.

Les atomes de Sn peuvent être regroupés en petits amas de quelques atomes, or ces regroupements en petits amas n'ont pas été détectés en SAT. Le système de détection utilisée sur pour l'expérience ne permet qu'une détection d'environ 60 % des atomes évaporés ($Q_{MCP} \approx 0{,}6$), lors de la reconstruction les amas constitués quelques atomes ne sont alors pas visibles en tant qu'amas mais plus en tant qu'atomes isolés repartis de façon homogène dans la structure.

4.4 Conclusion

En résumé, dans la première partie de ce chapitre, la dépendance de la composition mesurée par SAT de ε-Ga_2O_3 :Sn par rapport aux conditions expérimentales a été étudiée. Le champ électrique apparaît comme le principal paramètre expérimental qui affecte la composition mesurée. Celle-ci était riche en Ga (c'est-à-dire pauvre en O) à faible champ, alors que la composition stœchiométrique a été observée pour un Ga-CSR = (1.5 ± 0.1), ce qui correspond à un champ électrique d'environ 27 V.nm^{-1}. Ce résultat peut être expliqué par la combinaison de l'évaporation préférentielle des atomes de Ga et de la production d'oxygène neutre. Cette interprétation a été corroborée également par les mesures des dopants Sn dans ε-Ga_2O_3 :Sn. En fait, on a observé que la fraction métallique de Sn détectée était

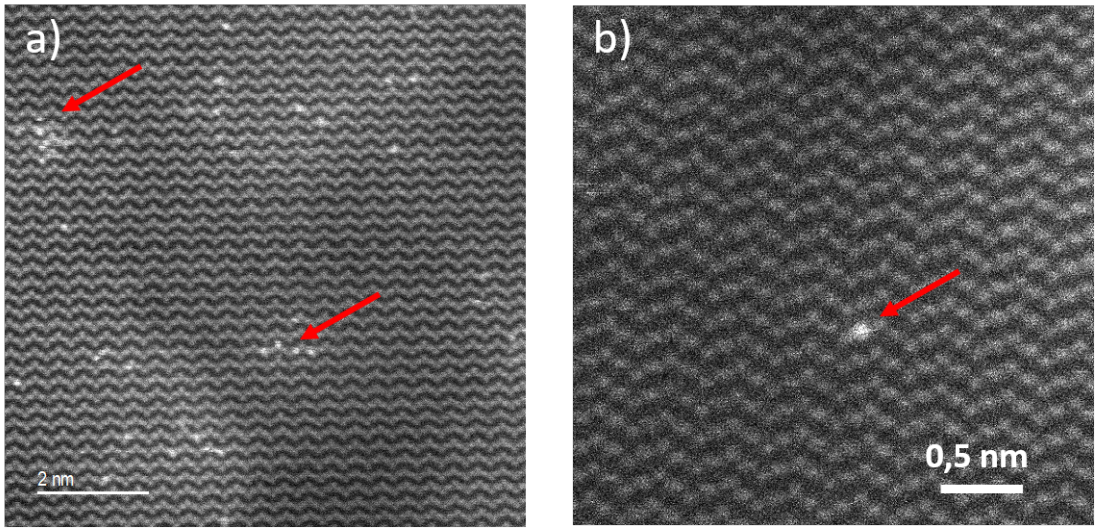

FIGURE 4.12 – Micrographie MET en mode STEM-HAADF d'une lame mince. a) Image représentant la localisation du Sn dans ε-Ga_2O_3 :Sn et b) Image d'un atome unique de Sn ε-Ga_2O_3 :Sn.

surestimée dans des conditions de champ élevé, en raison d'une perte progressive d'atomes de Ga avec l'augmentation du champ appliqué. La combinaison de tous ces résultats suggère que Ga et O sont simultanément perdus dans les conditions de champ intermédiaires, ce qui conduit à la détection de la composition attendue (fraction Ga = 0,4). Notons aussi que l'évaporation du ε-Ga_2O_3 :Sn s'effectue uniquement pour des champs effectifs élevés (entre 26 et 27 V.nm^{-1}) comparé aux semi-conducteurs étudiés précédemment (GaN, GaAs, ZnO, AlGaN). L'analyse des événements de détection d'ions multiples a révélé un comportement remarquable des mécanismes d'évaporation du Ga_2O_3, tels que les évaporations retardées et les réactions de dissociation retardées. Parmi ces dernières, le processus le plus important est $GaO^{+2} \rightarrow Ga^{+} + O^{+}$, représentant 2 % du total des événements détectés. Les réactions de dissociation détectées ne peuvent donc pas justifier les biais de composition observés, qui doivent donc être attribués à l'évaporation des espèces neutres, toujours insaisissable expérimentalement. Enfin, une méthode permettant de déterminer le temps de décroissance de la dissociation moléculaire est proposée. Les données suggèrent que les molécules de GaO^{+2} pourraient être émises dans des états excités dont la demi-vie est égale à 480 ps. Dans la seconde partie, avec l'utilisation de la MET, la structure hexagonale du ε-Ga_2O_3 a pu être identifiée. La structure consiste en un empilement 4H de couches d'oxygène et le Ga occupe 66 % des sites tétraédriques et octaédriques. Grâce à l'imagerie en mode de STEM-HAADF, la MET a aussi permis de déterminer avec précision le positionnement des atomes de Sn au sein de la structure. Ceux-ci se trouvent sur les mêmes sites que les atomes

de Ga, le Sn peut alors être regroupé en petits amas de quelques atomes ou être disposé en atome unique.

Références

[1] H. H. Tippins, "Optical Absorption and Photoconductivity in the Band Edge of β-Ga_2O_3," *Physical Review*, vol. 140, pp. A316–A319, Oct. 1965. Publisher : American Physical Society.

[2] M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, "Deep-ultraviolet transparent conductive β-Ga_2O_3 thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 77, pp. 4166–4168, Dec. 2000. Publisher : American Institute of Physics.

[3] R. Roy, V. G. Hill, and E. F. Osborn, "Polymorphism of Ga_2O_3 and the System Ga_2O_3 —H_2O," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 74, pp. 719–722, Feb. 1952.

[4] Kohn, J.A., "Characterization of β-Ga_2O_3 and its alumina isomorph, θ-Al_2O_3," 1957.

[5] S. Geller, "Crystal Structure of β-Ga_2O_3," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 33, pp. 676–684, Sept. 1960. Publisher : American Institute of Physics.

[6] M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi, "Development of gallium oxide power devices," *physica status solidi (a)*, vol. 211, no. 1, pp. 21–26, 2014. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssa.201330197.

[7] M. Higashiwaki, K. Sasaki, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Koukitu, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi, "Recent progress in Ga_2O_3 power devices," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 31, p. 034001, Jan. 2016. Publisher : IOP Publishing.

[8] M. Higashiwaki and S. Fujita, eds., *Gallium Oxide : Materials Properties, Crystal Growth, and Devices.* Springer Series in Materials Science, Springer International Publishing, 2020.

[9] M. B. Maccioni and V. Fiorentini, "Phase diagram and polarization of stable phases of Ga_2O_3," *arXiv :1512.06570 [cond-mat]*, Dec. 2015. arXiv : 1512.06570.

[10] S. Yoshioka, H. Hayashi, A. Kuwabara, F. Oba, K. Matsunaga, and I. Tanaka, "Structures and energetics of Ga_2O_3 polymorphs," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 19, p. 346211, July 2007. Publisher : IOP Publishing.

[11] H. Y. Playford, A. C. Hannon, E. R. Barney, and R. I. Walton, "Structures of Uncharacterised Polymorphs of Gallium Oxide

from Total Neutron Diffraction," *Chemistry – A European Journal*, vol. 19, no. 8, pp. 2803–2813, 2013. _eprint : https ://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/chem.201203359.

[12] X. Xia, Y. Chen, Q. Feng, H. Liang, P. Tao, M. Xu, and G. Du, "Hexagonal phase-pure wide band gap ε-Ga_2O_3 films grown on 6H-SiC substrates by metal organic chemical vapor deposition," *Applied Physics Letters*, vol. 108, p. 202103, May 2016. Publisher : American Institute of Physics.

[13] F. Mezzadri, G. Calestani, F. Boschi, D. Delmonte, M. Bosi, and R. Fornari, "Crystal Structure and Ferroelectric Properties of ε-Ga_2O_3 Films Grown on (0001)-Sapphire," *Inorganic Chemistry*, vol. 55, pp. 12079–12084, Nov. 2016. Publisher : American Chemical Society.

[14] Y. Oshima, E. G. Víllora, Y. Matsushita, S. Yamamoto, and K. Shimamura, "Epitaxial growth of phase-pure ε-Ga_2O_3 by halide vapor phase epitaxy," *Journal of Applied Physics*, vol. 118, p. 085301, Aug. 2015. Publisher : American Institute of Physics.

[15] M. Bosi, P. Mazzolini, L. Seravalli, and R. Fornari, "Ga_2O_3 polymorphs : tailoring the epitaxial growth conditions," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 8, pp. 10975–10992, Aug. 2020. Publisher : The Royal Society of Chemistry.

[16] M. Kracht, A. Karg, J. Schörmann, M. Weinhold, D. Zink, F. Michel, M. Rohnke, M. Schowalter, B. Gerken, A. Rosenauer, P. Klar, J. Janek, and M. Eickhoff, "Tin-Assisted Synthesis of ε-Ga_2O_3 by Molecular Beam Epitaxy," *Physical Review Applied*, vol. 8, p. 054002, Nov. 2017. Publisher : American Physical Society.

[17] J. Zhang, J. Shi, D.-C. Qi, L. Chen, and K. H. L. Zhang, "Recent progress on the electronic structure, defect, and doping properties of Ga_2O_3," *APL Materials*, vol. 8, p. 020906, Feb. 2020. Publisher : American Institute of Physics.

[18] J. B. Varley, J. R. Weber, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, "Oxygen vacancies and donor impurities in β-Ga_2O_3," *Applied Physics Letters*, vol. 97, p. 142106, Oct. 2010. Publisher : American Institute of Physics.

[19] I. Dimkou, E. D. Russo, P. Dalapati, J. Houard, N. Rochat, D. Cooper, E. Bellet-Amarlic, A. Grenier, E. Monroy, and L. Rigutti, "InGaN Quantum Dots Studied by Correlative Microscopy Techniques for Enhanced Light-Emitting Diodes," p. 11, 2020.

[20] P. Dumas, S. Duguay, J. Borrel, A. Gauthier, E. Ghegin, and D. Blavette, "3D atomic-scale investigation of carbon segregation in phosphorus co-implanted silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 115, p. 132103, Sept. 2019.

[21] L. Amichi, I. Mouton, E. D. Russo, V. Boureau, F. Barbier, A. Dussaigne, P.-H. Jouneau, C. Bougerol, and D. Cooper, "Three-dimensional measurement of Mg dopant distribution and electrical activity in GaN by correlative atom probe tomography and off-axis electron holography," *Applied Physics*, p. 8, 2020.

[22] C. Bougerol, E. Robin, E. D. Russo, E. Bellet-Amalric, V. Grenier, A. Ajay, L. Rigutti, and E. Monroy, "Solubility limit of Ge Dopants in AlGaN : a Chemical and Microstructural Investigation down to the Nanoscale," p. 28.

[23] A. Grenier, S. Duguay, J. P. Barnes, R. Serra, G. Haberfehlner, D. Cooper, F. Bertin, S. Barraud, G. Audoit, L. Arnoldi, E. Cadel, A. Chabli, and F. Vurpillot, "3D analysis of advanced nano-devices using electron and atom probe tomography," *Ultramicroscopy*, vol. 136, pp. 185–192, Jan. 2014.

[24] L. Rigutti, L. Mancini, D. Hernández-Maldonado, W. Lefebvre, E. Giraud, R. Butté, J. F. Carlin, N. Grandjean, D. Blavette, and F. Vurpillot, "Statistical correction of atom probe tomography data of semiconductor alloys combined with optical spectroscopy : The case of $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$," *Journal of Applied Physics*, vol. 119, p. 105704, Mar. 2016.

[25] P. Dumas, S. Duguay, J. Borrel, F. Hilario, and D. Blavette, "Atom probe tomography quantification of carbon in silicon," *Ultramicroscopy*, vol. 220, p. 113153, Jan. 2021.

[26] R. Cuduvally, R. J. H. Morris, P. Ferrari, J. Bogdanowicz, C. Fleischmann, D. Melkonyan, and W. Vandervorst, "Potential sources of compositional inaccuracy in the atom probe tomography of $In_xGa_{1-x}As$," *Ultramicroscopy*, vol. 210, p. 112918, Mar. 2020.

[27] E. Di Russo, L. Mancini, F. Moyon, S. Moldovan, J. Houard, F. H. Julien, M. Tchernycheva, J. M. Chauveau, M. Hugues, G. Da Costa, I. Blum, W. Lefebvre, D. Blavette, and L. Rigutti, "Three-dimensional atomic-scale investigation of ZnO-$Mg_xZn_{1-x}O$ m-plane heterostructures," *Applied Physics Letters*, vol. 111, p. 032108, July 2017. Publisher : American Institute of Physics.

[28] L. Mancini, F. Moyon, J. Houard, I. Blum, W. Lefebvre, F. Vurpillot, A. Das, E. Monroy, and L. Rigutti, "Multi-excitonic emission from Stranski-Krastanov

GaN/AlN quantum dots inside a nanoscale tip," *Applied Physics Letters*, vol. 111, p. 243102, Dec. 2017.

[29] N. Amirifar, R. Lardé, E. Talbot, P. Pareige, L. Rigutti, L. Mancini, J. Houard, C. Castro, V. Sallet, E. Zehani, S. Hassani, C. Sartel, A. Ziani, and X. Portier, "Quantitative analysis of doped/undoped ZnO nanomaterials using laser assisted atom probe tomography : Influence of the analysis parameters," *Journal of Applied Physics*, vol. 118, p. 215703, Dec. 2015.

[30] D. Zanuttini, I. Blum, E. di Russo, L. Rigutti, F. Vurpillot, J. Douady, and E. Jacquet, "Dissociation of GaN_2^+ and AlN_2^+ in APT : Analysis of experimental measurements," *J. Chem. Phys.*, p. 10, 2018.

[31] E. Di Russo, F. Moyon, N. Gogneau, L. Largeau, E. Giraud, J.-F. Carlin, N. Grandjean, J. M. Chauveau, M. Hugues, I. Blum, W. Lefebvre, F. Vurpillot, D. Blavette, and L. Rigutti, "Composition Metrology of Ternary Semiconductor Alloys Analyzed by Atom Probe Tomography," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, pp. 16704–16714, July 2018. Publisher : American Chemical Society.

[32] E. D. Russo, I. Blum, J. Houard, M. Gilbert, G. Da Costa, D. Blavette, and L. Rigutti, "Compositional accuracy of atom probe tomography measurements in GaN : Impact of experimental parameters and multiple evaporation events," *Ultramicroscopy*, vol. 187, pp. 126–134, Apr. 2018.

[33] E. D. Russo, I. Blum, J. Houard, G. D. Costa, D. Blavette, and L. Rigutti, "Field-Dependent Measurement of GaAs Composition by Atom Probe Tomography," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 23, pp. 1067–1075, Dec. 2017. Publisher : Cambridge University Press.

[34] B. Gault, D. W. Saxey, M. W. Ashton, S. B. Sinnott, A. N. Chiaramonti, M. P. Moody, and D. K. Schreiber, "Behavior of molecules and molecular ions near a field emitter," *New Journal of Physics*, vol. 18, p. 033031, Mar. 2016.

[35] E. D. Russo, *Study of the physical mechanisms leading to compositional biases in atom probe tomography of semiconductors.* Phd thesis, Normandie Université, Sept. 2018.

[36] Y. Oshima, E. Ahmadi, S. C. Badescu, F. Wu, and J. S. Speck, "Composition determination of β-$(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ layers coherently grown on (010) β-Ga_2O_3 substrates by high-resolution X-ray diffraction," *Applied Physics Express*, vol. 9, p. 061102, May 2016. Publisher : IOP Publishing.

[37] E. Swinnich, M. N. Hasan, K. Zeng, Y. Dove, U. Singisetti, B. Mazumder, and J.-H. Seo, "Flexible β-Ga_2O_3 Nanomembrane Schottky Barrier Diodes," *Advanced Electronic Materials*, vol. 5, no. 3, p. 1800714, 2019. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aelm.201800714.

[38] A. Vaidya, J. Sarker, Y. Zhang, L. Lubecki, J. Wallace, J. D. Poplawsky, K. Sasaki, A. Kuramata, A. Goyal, J. A. Gardella, B. Mazumder, and U. Singisetti, "Structural, band and electrical characterization of β-$(Al_{0.19}Ga_{0.81})_2O_3$ films grown by molecular beam epitaxy on Sn doped β-Ga_2O_3 substrate," *Journal of Applied Physics*, vol. 126, p. 095702, Sept. 2019. Publisher : American Institute of Physics.

[39] T. Oshima, T. Okuno, and S. Fujita, "Ga_2O_3 Thin Film Growth on c-Plane Sapphire Substrates by Molecular Beam Epitaxy for Deep-Ultraviolet Photodetectors," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 46, p. 7217, Nov. 2007. Publisher : IOP Publishing.

[40] V. Gottschalch, K. Mergenthaler, G. Wagner, J. Bauer, H. Paetzelt, C. Sturm, and U. Teschner, "Growth of β-Ga_2O_3 on Al_2O_3 and GaAs using metal-organic vapor-phase epitaxy," *physica status solidi (a)*, vol. 206, no. 2, pp. 243–249, 2009. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssa.200824436.

[41] S. Nakagomi and Y. Kokubun, "Cross-sectional TEM imaging of β-Ga_2O_3 thin films formed on c-plane and a-plane sapphire substrates," *physica status solidi (a)*, vol. 210, no. 9, pp. 1738–1744, 2013. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssa.201329040.

[42] I. Cora, F. Mezzadri, F. Boschi, M. Bosi, M. Čaplovičová, G. Calestani, I. Dódony, B. Pécz, and R. Fornari, "The real structure of ε-Ga_2O_3 and its relation to κ-phase," *CrystEngComm*, vol. 19, Mar. 2017.

[43] Y. Cai, K. Zhang, Q. Feng, Y. Zuo, Z. Hu, Z. Feng, H. Zhou, X. Lu, C. Zhang, W. Tang, J. Zhang, and Y. Hao, "Tin-assisted growth of ε-Ga_2O_3 film and the fabrication of photodetectors on sapphire substrate by PLD," *Optical Materials Express*, vol. 8, pp. 3506–3517, Nov. 2018. Publisher : Optical Society of America.

[44] L. Arnoldi, E. P. Silaeva, A. Gaillard, F. Vurpillot, I. Blum, L. Rigutti, B. Deconihout, and A. Vella, "Energy deficit of pulsed-laser field-ionized and field-emitted ions from non-metallic nano-tips," *J. Appl. Phys.*, p. 12, 2014.

[45] D. W. Saxey, "Correlated ion analysis and the interpretation of atom probe mass spectra," *Ultramicroscopy*, vol. 111, pp 473-479.

[46] M. Müller, D. W. Saxey, G. D. W. Smith, and B. Gault, "Some aspects of the field evaporation behaviour of GaSb," *Ultramicroscopy*, vol. 111, pp. 487–492, May 2011.

[47] E. Di Russo, I. Blum, I. Rivalta, J. Houard, G. Da Costa, F. Vurpillot, D. Blavette, and L. Rigutti, "Detecting Dissociation Dynamics of Phosphorus Molecular Ions by Atom Probe Tomography," *The Journal of Physical Chemistry. A*, vol. 124, pp. 10977–10988, Dec. 2020.

[48] D. R. Kingham, "The post-ionization of field evaporated ions : A theoretical explanation of multiple charge states," *Surface Science*, vol. 116, pp. 273–301, Apr. 1982.

[49] L. Mancini, N. Amirifar, D. Shinde, I. Blum, M. Gilbert, A. Vella, F. Vurpillot, W. Lefebvre, R. Lardé, E. Talbot, P. Pareige, X. Portier, A. Ziani, C. Davesnne, C. Durand, J. Eymery, R. Butté, J.-F. Carlin, N. Grandjean, and L. Rigutti, "Composition of Wide Bandgap Semiconductor Materials and Nanostructures Measured by Atom Probe Tomography and Its Dependence on the Surface Electric Field," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 24136–24151, Oct. 2014.

[50] Z. Ji, J. Du, J. Fan, and W. Wang, "Gallium oxide films for filter and solar-blind UV detector," *Optical Materials*, vol. 28, pp. 415–417, Mar. 2006.

[51] A. Jaroń-Becker, A. Becker, and F. H. M. Faisal, "Ionization of N_2, O_2, and linear carbon clusters in a strong laser pulse," *Physical Review A*, vol. 69, p. 023410, Feb. 2004.

[52] B. Bonef, R. Cramer, and J. S. Speck, "Nanometer scale composition study of MBE grown BGaN performed by atom probe tomography," *Journal of Applied Physics*, vol. 121, p. 225701, June 2017. Publisher : American Institute of Physics.

[53] I. Blum, L. Rigutti, F. Vurpillot, A. Vella, A. Gaillard, and B. Deconihout, "Dissociation Dynamics of Molecular Ions in High dc Electric Field," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 120, pp. 3654–3662, May 2016.

[54] F. d. Geuser, B. Gault, A. Bostel, and F. Vurpillot, "Correlated field evaporation as seen by atom probe tomography," *Surface Science*, vol. 601, no. 2, p. 536, 2007.

[55] Y. Xia, M. Karahka, and H. J. Kreuzer, "Field evaporation of ZnO : A first-principles study," *Journal of Applied Physics*, vol. 118, p. 025901, July 2015. Publisher : American Institute of Physics.

[56] Tsong and Liou, "Cluster-ion formation in pulsed-laser-stimulated field desorption of condensed materials," *Physical Review. B, Condensed Matter*, vol. 32, pp. 4340–4357, Oct. 1985.

Conclusions générales et perspectives

L'objectif de cette thèse était de s'immerger au cœur de la matière, d'aller observer par microscopie les défauts ponctuels, de comprendre leurs rôles et leurs interactions avec leur environnement qui permettent aux matériaux d'obtenir des propriétés remarquables.

Les alliages d'aluminium font partie des matériaux largement étudiés dans la littérature. Les alliages d'Al-Zr fortement déformés par HPT proposent de bons compromis entre propriétés électriques et propriétés mécaniques. Mais ils restent encore des questions notamment sur les cinétiques de précipitations hétérogènes d'une phase Al_3Zr lors de recuits à températures modérées. Des études ont montré que cette précipitation peut être expliquée par le rôle de courts-circuits de diffusion des dislocations qui accélèrent la diffusion du Zr dans l'Al, mais ce résultat ne suffit pas à expliquer totalement la cinétique présente dans ces alliages.

Dans une première étude sur l'alliage Al-0,4Zr vieillis, il a été observé, par MET, une dissolution de la majeure partie des précipités après un traitement HPT. Puis lors d'un recuit d'une heure à 150°C, une précipitation hétérogène intragranulaire apparait (de phase métastable Al_3Zr-$L1_2$), probablement due aux défauts structuraux présent initialement dans le matériau. Cette précipitation ne progresse pas lors de recuits plus long (3h) ou à plus haute température (230 °C) mais une nouvelle forme de précipitation fait son apparition. En effet, après 1h à 230 °C et surtout après 3h à 230°C, certains joints de grains sont habités par des petits précipités (Al_3Zr-$L1_2$) présentant des différences de contraste entre leur centre et leur contour et présentant une morphologie triangulaire. Étant données leur petite taille et leur

répartition très hétérogène, uniquement sur certains joints de grains, la densité de ces précipités n'a pas été calculée. En revanche pour l'alliage Al-0,53Mg-0,27Zr, après traitement HPT, il existe encore une forte densité de précipité Al_3Zr-$L1_2$. Le Zr étant encore sous forme de précipités lors des recuits à température modéré (150 et 230 °C), aucune nouvelle précipitation (intra ou intergranulaire) n'a été observée.

Ensuite les travaux se sont focalisés sur la précipitation intergranulaire observée dans l'alliage Al-0,4Zr après déformation sévère et traitement thermique. Afin d'étudier les premiers stades de cette précipitation nous avons opté pour une expérience *in situ*. Nous avons utilisé un porte-objet chauffant afin de réaliser un recuit de 3h à 230 °C tout en imageant une zone de l'échantillon en STEM-HAADF. Dès les premières secondes du recuit, nous avons observé des changements dans la microstructure de l'alliage. Les traitements de déformation plastique sévère produisent des joints de grains hors équilibre. Ces joints de grains, plutôt courbés, se sont très rapidement réarrangés libérant leur volume en excès en prenant une configuration plus planaire en adéquation avec un état énergétique inférieur. De plus, toujours dans les premiers instants du recuit, des cavités sont apparues au niveau des joints de grains, et particulièrement localisées sur les triples joints de grains. La formation de ces cavités est attribuée à la libération des lacunes contenues dans le volume libre en excès des joints de grains hors équilibre qui comme nous l'avons montré se relaxent très rapidement. La taille de ces cavités est cohérente avec les estimations de volumes libres en excès contenus dans les joints de grains hors équilibre. Au fur et à mesure que le recuit suit son cours, les cavités se résorbent et disparaissent après plusieurs heures. Puis, comme pour les expériences de MET sur les échantillons recuit *ex situ*, nous avons observé la formation de petits précipités intergranulaires de la phase Al_3Zr-$L1_2$. L'expérience *in situ* permettant de suivre leur évolution au cours du temps, nous avons pu observer une relation directe entre joints de grains et la précipitation. En effet, c'est au niveau du joint de grains que se forment les nouvelles colonnes atomiques permettant la croissance des précipités.

De ces observations, un modèle a été établi pour expliquer la formation de ces précipités intergranulaires. La relaxation des joints de grains hors équilibre libère une quantité importante de lacunes contenues dans les volumes libres en excès et s'en suit la formation de cavité autour de certains triples joints de grains. Lorsque les cavités s'annihilent, les lacunes les composant diffusent le long des joints de grains et forment des nanocavités, et par effet Kirkendall inverse, un flux de Zr se crée dans le même sens que le flux de lacune, entrainant la précipitation de précipités Al_3Zr

autour des nanocavités formant une structure duplex (Al_3Zr)-nanocavité, expliquant les différences de contraste obtenues en STEM-HAADF, le centre apparait sombre (nanocavités) et les extrémités plus claires (Al_3Zr).

Dans ce chapitre, nous avons pu progresser sur la compréhension de la cinétique de précipitation accélérée dans un alliage Al-0,4Zr déformé par HPT. Nous avons pu mettre en évidence au moyen d'observations haute résolution lors de traitements thermiques *in situ* un couplage déterminant entre défauts ponctuels à l'origine de la précipitation accélérée de Al_3Zr. Ce couplage met en jeu un flux de lacunes non stationnaire vers certains joints de grains. Ce flux est identifié comme l'origine de la diffusion du zirconium vers certains joints de grains, où la formation de précipité de structure duale cavité-Al_3Zr a lieu. Bien que cette étude ne lève pas complètement le voile sur les mécanismes à l'origine de cinétiques de précipitation accélérée pour des taux de déformations moindre, elle contribue à mettre en évidence la prééminence de certains couplages entre défauts ponctuels dans le développement de nanostructures originales.

L'étude suivante a été réalisée sur la phase cristalline ε de l'oxyde galium. Cette phase, métastable, est difficilement synthétisable mais l'ajout d'étain lors de la croissance permet de stabiliser la phase ε (tout en ayant une grande pureté de phase).

Dans une première partie, une étude approfondie des biais de composition observés par sonde atomique tomographique assistée par laser dans ce semi-conducteur, ε-Ga_2O_3 :Sn, est présentée. Les mesures effectuées en adoptant différents protocoles expérimentaux (taux de détection constant, énergie d'impulsion laser constante et champ continu constant) révèlent que les biais de composition observés dépendent principalement du champ électrique à la surface de la pointe. Des conditions de champ faible entrainent une composition d'oxygène mesurée plus faible que la stœchiométrie attendue. L'émission de neutres est considérée comme l'hypothèse la plus probable expliquant le niveau trop faible d'oxygène dans des conditions de faible champ. Une telle émission pourrait être une conséquence de la dissociation des ions moléculaires pendant leur vol vers le détecteur mais cela reste indétectable. Au contraire, dans des conditions de champ élevé, la quantité de l'élément métallique, le Ga, est sous-estimée. La combinaison de ces résultats suggère que dans les conditions de champ intermédiaires, Ga et O sont perdus de façon simultanée, ce qui conduit à la détection de la composition attendue (fraction Ga = 0,4).

Nous avons ensuite effectué une analyse des événements multiples, afin d'élucider si ces événements pouvait expliquer les biais de composition observés. Il a été relevé plusieurs réactions de dissociations durant l'évaporation du ε-Ga_2O_3 :Sn. Le processus de dissociation le plus important est $GaO^{2+} \rightarrow Ga^+ + O^+$, mais ne représente que 2 % du total d'évènements détectés. Ce faible taux de dissociation ne permet pas de justifier les biais de composition observés, toujours attribué à l'évaporation de neutres. Enfin, toujours pour la dissociation $GaO^{2+} \rightarrow Ga^+ + O^+$, il a été déterminé que le temps de demi-vie de la molécule, lors de son évaporation, est de 480 ps.

La structure cristallographique de ε-Ga_2O_3 :Sn a ensuite été étudiée par MET. Nous avons pu mettre en évidence que les atomes de Sn substituait au Ga lors de la croissance par épitaxie. Puis nous avons observé que les atomes de Sn pouvaient se regrouper en petit amas, résultat que nous n'avons pas pu observer en SAT en raison du taux de détection des évènements.

Plusieurs pistes existent pour poursuivre ces différents travaux. D'abords concernant l'alliage Al-0,4Zr, nous avons observé que les précipités apparaissaient (dans le plan de l'image) dans une forme triangulaire, une morphologie assez particulière pour ce genre de précipité. L'idée serait de pouvoir faire une expérience de tomographie électronique afin de pouvoir caractériser en 3D toute la forme du précipité et observer les différentes interfaces. L'installation, récente, d'un module TKD (Transmission Kikuchi Diffraction) sur le P-FIB permettrait d'obtenir des échantillons avec des joints de grains analysables en SAT. La morphologie de ces précipités présents aux joints de grains pourrait être aussi analysée en SAT. Pour l'alliage Al-0,53Mg-0,27Zr, nous n'avons pas observé de ségrégation de Mg aux joints de grains par MET pourtant des études faites sur l'Al-Mg ont montré que les traitements HPT provoquent cette ségrégation. Des analyses complémentaires en SAT pourraient alors apporter des réponses sur la composition des joints de grains. Concernant l'étude sur le ε-Ga_2O_3 :Sn, nous avons vu que les atomes de Sn pouvaient se regrouper en tout petit amas, il existe des algorithmes de reconstructions permettant un dénombrement d'atomes à partir d'images de MET, il pourrait alors être possible de quantifier exactement le nombre d'atomes présents dans ces amas.

Liste des tableaux

1.1 Rapport m/n de certains ions moléculaires composés de Ga et O détectés lors d'une expérience de sonde atomique assistée par laser. . 43

2.1 Rapport m/n des ions Ga et O détectés lors d'une expérience de sonde atomique assistée par laser. 74

2.2 Rapport m/n de certains ions moléculaires composés de Ga et O détectés lors d'une expérience de sonde atomique assistée par laser. . 75

2.3 Composition des alliages étudiés à l'état brut. 84

3.1 Paramètres microstructuraux obtenus par MET (STEM et EFTEM) de l'alliage Al-0,4Zr après différents traitements. d_{pt} représente le diamètre moyen des précipités, n_{pt} est la densité moyenne des précipités et $C^{sol}{}_{Zr}$ équivaut à la concentration de Zr en solution solide dans l'alliage. 99

3.2 Composition obtenue par SAT de l'alliage Al-0,4Zr en fonction des traitements effectués. 100

3.3 Diffusion du Zr dans l'Al en fonction de la température et du temps. 101

3.4 Paramètres microstructuraux obtenues par MET (STEM et EFTEM) de l'alliage Al-0,53Mg-0,27Zr après différents traitements. d_{pt} représente le diamètre moyen des précipités, n_{pt} est la densité moyenne des précipités et $C^{sol}{}_{Zr}$ équivaut à la concentration de Zr en solution solide dans l'alliage. 106

3.5 Composition obtenue par SAT de l'alliage Al-0,53Mg-0,27Zr en fonction des traitements effectués. 109

3.6 Paramètres morphologiques associés aux cavités observées au tout début du recuit *in-situ* en STEM (Figure 3.17). Les sections transversales initiales ont été mesurées sur l'image. Un diamètre équivalent a été déduit des sections transversales. Une estimation du volume des cavités a été calculée en utilisant l'hypothèse d'une forme sphérique. . 113

3.7 Surfaces des différentes cavités en fonction du temps de recuit. 115

Table des figures

1.1 Micrographie par MET de l'échantillon a) incliné à 42° avant une analyse aux rayons X de la zone observée. b) incliné à 0° après l'analyse aux rayons X [14]. 18

1.2 a) Image STEM-HAADF d'une cavité dans un alliage Fe-Cr irradié ; b et c) analyse chimique STEM-EDX sur la même cavité [25]. 19

1.3 a) Image STEM-ADF brute de BN monocouche. b) Image corrigée, lissée et déconvoluée. c) Superpostion de l'image b et d'une simulation DFT (Théorie de la fonctionnelle de la densité) d'une monocouche BN contenant des défauts ponctuels ; Rouge, B ; jaune, C ; vert, N ; bleu, O. d) Profils linéaires montrant l'intensité de l'image (normalisée à un pour un seul atome de bore) en fonction de la position dans l'image b le long de X–X′ et Y–Y′ [37]. 21

1.4 Image de STEM de MoS_2. a) Les cercles verts indiquent l'absence d'un atome de Mo sur un site normalement occupé, donc la présence d'une lacune. b) les cercles rouges entourent un atome de Mo placé sur un site interstitiel [38]. 22

1.5 Lacunes observées dans l'échantillon de W irradié. a) Contraste sombre et distorsion au centre du cercle jaune sur l'image FIM créée par la présence d'une lacune. b) Contraste sombre allongé sur une coupe transversale d'une séquence d'images FIM. La forme allongée visible est un artéfact due à la reconstruction. c) Zone à faible densité atomique (bleu) dans la reconstruction 3D correspondant à la cavité [43]. 23

1.6 Modification de la microstructure par déformation plastique sévère, avant (a) et après déformation plastique sévère (b) [51]. 24

1.7 Schéma de l'affinement de la microstructure par mouvement des dislocations proposé par Tao *et al.* [56], où le chemin A correspond au mécanisme de d'affinement par murs denses de dislocations, et le chemin B correspond à l'affinement par enchevêtrements de dislocations. 25

1.8 Représentation de différentes techniques de déformations plastiques sévères ; a) Equal Channel Angular Pressing - ECAP ; b) Accumulative Roll Bonding - ARB ; c) High Pressure Sliding - HPS ; d) High Pression Torsion – HPT. 27

1.9 Configuration en zig-zag de joints de grains après SPD a) Image haute résolution d'un joint de grains de Ni UFG [71]. b) Image haute résolution d'un joint de grains dans l'alliage Al-3 % Mg [72]. 28

1.10 Schéma correspondant aux chemins de courts-circuits de diffusion hiérarchiquement organisés dans un matériau UFG. Le chemin 1 (en rouge) représente les joints de grains à grand angle modifiés par la déformation, le chemin 2 (en noir) sont les joints de grains à grand angle non modifiés par déformation. Le chemin 3 (en pointillé noir) sont les joints de grains à petit angle. Le chemin 4 représente les murs de dislocations et les dislocations et le chemin 5 sont les macles. . . . 30

1.11 a) Dopage du Si au P, dopage de type n. b) Dopage du Si au B, dopage de type p. 33

1.12 a) Impuretés de B autour d'une dislocation dans l'Al (atmosphère de Cottrell) observées par SAT [82] b) Boucle de dislocations enrichies en Ni observée par SAT [83]. 34

1.13 a) Micrographie STEM en champ clair d'un échantillon de FeC. Les flèches rouges marquent les lignes de dislocations le long des joints de grains à petit angle de désorientation. b) Projection d'une reconstruction 3D de SAT. Les points rouges marquent les atomes de carbone. Les carbures sont en vert (12 at. % en isoconcentration). c) Superposition de l'image a et b. d) Agrandissement de la zone centrale de l'image a, avec les flèches jaunes qui montrent l'intersection des joints de grains avec la surface supérieure/inférieure de l'échantillon [84]. . . 35

1.14 Structure $L1_2$ de la phase Al_3 Zr. 37

1.15 Diagramme de phase zone Al-Zr (partie riche en Al) [102]. 38

1.16 Micrographies optiques des alliages bruts Al-0,30Zr (a), Al-0,30Zr-0,08Y (b) et Al-0,30Zr-0,16Y (c) [108]. 39

1.17 a) Conductivité électrique des alliages d'Al–Zr–(Y) bruts et vieillis. b) Dureté des alliages d' Al–Zr-(Y) bruts, vieillis ou laminés [108]. . . 39

1.18 a) Cartographie EDX du Zr après traitement thermique. b) cartographie EDX après traitement thermique puis traitement HPT [51]. . . . 40

1.19 : a) Modification de la limite d'élasticité due au recuit par rapport au temps de recuit : La courbe 1 correspond aux valeurs expérimentales et la courbe 2 aux estimations théoriques obtenues à partir des changements de paramètres de microstructure [110]. b) Modification de la résistivité électrique à 77 K due au recuit en fonction du temps de recuit (t_{AN}) pour l'alliage Al-0,4Zr après HPT puis un recuit à 230 °C, valeurs expérimentales (courbe 1) et estimations théoriques (courbe 2). c) Microdureté (H_v) en fonction de la température de recuit de l'alliage Al-Zr traité par HPT (courbe 1) et de l'alliage pur Al traité par HPT (courbe 2) [111]. La durée de chaque recuit était de 1h. Les valeurs de H_v avant le traitement HPT sont également présentées [112]. 41

1.20 Représentation de la structure cristallographique hexagonale compacte 4H (séquence ABAC) de la phase ε-Ga_2O_3 dans l'orientation $[11\bar{2}0]$. 44

2.1 Schéma simplifié du fonctionnement d'un MET. 64

2.2 Représentation de l'aberration sphérique causée par une lentille électromagnétique. Plus les électrons ont un angle d'incidence grand par rapport à l'axe optique plus ils convergent rapidement. 65

2.3 Schéma simplifié du fonctionnement d'un MET en mode STEM. . . . 68

2.4 Image d'un alliage d'Al contenant des précipités d'Al_3Zr. a) en mode STEM-HAADF, où les électrons détectés proviennent principalement de la diffusion en grand angle provoquée par les zones riche en Zr. b) en mode ADF , où les électrons détectés proviennent en partie de la diffusion à grand angle et de la diffraction, on observe alors les zones riches en Zr et les défauts comme les joints de grains. 69

2.5 Porte-objet chauffant basé sur l'utilisation d'un four en tantale (Modèle Gatan 652). 70

2.6 a) Potentiels ionique (U_i) et atomique (U_a) à la surface de l'échantillon en fonction de la distance, en l'absence de champ électrique et en b) en présence d'un champ électrique (E). 72

2.7 Schéma de principe de la sonde atomique. Les atomes à la surface de l'échantillon sont évaporés par effet de champ et accélérés vers un détecteur sensible en position. Le temps vol est mesuré entre le moment l'impulsion électrique ou laser et la détection de l'ion. 73

2.8 Spectre de masse d'un échantillon de Ga_2O_3 obtenu par sonde atomique tomographique assistée par impulsion laser. 74

2.9 Représentation de la projection quasi-stéréographique pendant l'évaporation par effet de champ. Les coordonnées x_s et y_s d'un atome à la surface de l'échantillon sont calculées à partir de l'impact de l'ion sur le détecteur. 77

2.10 Schéma du polissage électrolytique double jets [25]. 78

2.11 a) Image STEM-HAADF après usinage aux ions Ga^+ avec b) la cartographie EDX correspondante. c) Image STEM-HAADF après usinage aux ions Xe^+ avec d) la cartographie EDX correspondante [32]. . . . 80

2.12 Préparation d'un mur pour la méthode d'extraction par lift-out. a) Usinage autour d'une couche de protection en Pt. b) Découpe horizontale et verticale (bandes rouges) afin de libérer le mur pour l'extraction. c) Extraction du mur avec un micromanipulateur. 81

2.13 a) Déposition du mur sur une pré-pointe. b) Échantillon soudé à la pré-pointe prêt pour l'usinage annulaire. c) Usinage annulaire permettant d'obtenir un échantillon en forme de pointe. d) Pointe finale d'un rayon de courbure de 50 nm. 82

2.14 a) Déposition du mur sur une pré-pointe W. b) Lame amincie en FIB vu en MEB. c) Lame transparente après nettoyage au PIPS II vu en MET. 83

2.15 Schéma détaillant l'élaboration des alliages à base d'Al [35]. 83

3.1 Images STEM réalisées sur l'alliage Al-0,4Zr HT-HPT ; a) avec le détecteur HAADF, b) avec le détecteur LAADF. 94

3.2 Images STEM réalisées sur l'alliage Al-0,4Zr AG-HPT-AN(1h-150 °C) ; a) et c) avec le détecteur HAADF, b) et d) avec le détecteur LAADF. 95

3.3 Images STEM réalisées sur l'alliage Al-0,4Zr HT-HPT-AN(1h-230 °C) ; a, c et e) avec le détecteur HAADF ; b, d et e) avec le détecteur LAADF. 96

3.4 Images STEM réalisées sur l'alliage Al-0,4Zr AG-HPT-AN(3h-230 °C) ; a) et c) avec le détecteur HAADF où les flèches rouges indiquent les zones où la précipitation intergranulaire est présente, les précipités les plus larges sont identifiés comme riche en Fe (flèches jaunes). b) et d) avec le détecteur LAADF où les flèches rouges montrent les joints de grains associés à la précipitation. Les images e) et f) montrent à plus petite échelle la précipitation intergranulaire. 98

3.5 Spectre de masse de l'alliage Al-0,4Zr HT-HPT. Les conditions d'analyses sont : T = 45 K ; Fraction d'impulsion = 20 % ; Taux de détection = 0,2 %. 100

3.6 Reconstruction 3D de SAT de l'alliage Al-0,4Zr AG-HPT des 2 espèces majoritaires (Al et Zr). 100

3.7 a) Image STEM-HAADF d'un grain contenant plusieurs zones de précipitation intragranulaire. b-e) Images STEM-HAADF haute résolution des zones de précipitations. 103

3.8 Illustration d'une paroi d'antiphase dans un précipité Al_3Zr-$L1_2$. . . . 103

3.9 a-d) Images STEM-HAADF haute résolution de précipités intergranulaire dans l'alliage Al-0,4Zr HT-HPT-AN(3h-230 °C) ; e) Imagerie chimique STEM-EDX du Zr et du Si en f). 104

3.10 Images STEM réalisées sur l'alliage Al-0,53Mg-0,27Zr AG-HPT ; a et c) avec le détecteur HAADF ; b) avec le détecteur LAADF ; d) Image STEM-HAADF haute résolution d'un précipité Al_3Zr en orientation [110]. 106

3.11 Images STEM réalisées sur l'alliage Al-0,53Mg-0,27Zr HT-HPT ; a) après 1h de recuit à 150 °C ; b) après 1h de recuit à 230 °C. 107

3.12 Spectre de masse de l'alliage Al-0,53Mg-0,27Zr AG-HPT. Les conditions d'analyses sont : T = 45 K ; Fraction d'impulsion = 20 % ; Taux de détection = 0,2 %. 108

3.13 Reconstruction 3D des principaux éléments (Al, Mg, Zr) pour l'état Al-0,53Mg-0,27Zr AG-HPT, au cœur de la solutions solide. 109

3.14 a) Image STEM-LAADF d'un triple joint de grains ; b) Cartographie du Zr en STEM-EDX ; c) Cartographie du Mg en STEM-EDX. 109

3.15 Images STEM-LAADF de l'alliage Al-0,4Zr AG-HPT ; a) avant recuit *in situ* ; b) après 20 s de recuit *in situ* ; c) après 2h27 de recuit *in situ* à 230 °C. Les flèches blanches indiquent la localisation des dislocations, les flèches rouges montrent les dislocations qui ont disparu pendant le recuit et les flèches jaunes montrent deux joints de grains qui se sont réarrangés pendant le recuit. 111

3.16 a) Observations STEM de l'alliage Al-0,4Zr AG-HPT avant recuit *in-situ* (a,b) et après 75 s de recuit à 230 °C (c,d) ; (a) et (c) sont des images STEM-HAADF tandis que (b) et (d) sont des images STEM-LAADF. Les flèches blanches indiquent les endroits où les nanocavités se forment. 114

3.17 Images STEM-HAADF de l'alliage Al-0,4Zr AG-HPT obtenues à différents moments du recuit *in-situ* à 230 °C : (a) 75 s, (b) 500 s, (c) 950 s, (d) 2100 s, (e) 3640 s, (f) 8800 s. Les numéros sont placés pour distinguer chaque nanocavité. 116

3.18 Images STEM-HAADF réalisées sur l'échantillon Al-0,4Zr AG-HPT après 2h20 de recuit *in situ* à 230 °C. Les images (a) et (b) montrent des précipités Al_3Zr observés suivant l'axe de zone [111] du grain 1. . 119

3.19 Image STEM-HAADF haute résolution ; a) après 2h20 de recuit *in situ* ; b) après 2h40 de recuit *in situ*. 120

3.20 Mécanisme de formation des précipités le long des joints de grains. a) Joint de grains hors équilibre contenant du volume libre en excès après traitement HPT. b) Lors des premières secondes du recuits le joint de grains se relaxe, libérant le volume libre en excès. Des lacunes se regroupent alors et forment des cavités au niveau de certains triples joints de grains. c) Après 3h de recuit, les cavités se sont annihilées (ou en partie), un flux important de lacune le long du joint de grains permet la formation de nanocavité sur celui-ci, simultanément dans le même sens un flux de Zr se forment (par effet Kirkendall inverse) permettant alors la formation de précipité Al_3Zr autour des nanocavités. 124

4.1 Spectre de masse de Ga_2O_3 :Sn établit à taux de détection constant. Les paramètres d'analyse sont les suivants : $\Phi \approx 0{,}004$ événement/impulsion ; $\lambda = 343$ nm (UV) ; $I_{las} = 4$ µJ.cm^{-2} ; T = 80 K. 137

4.2 En noir, taux d'ions moléculaires de type $Ga_xO_y{}^n$ et en rouge le rapport $O_2{}^+/O^+$, les deux en fonction de l'intensité laser. Les paramètres d'analyse sont les suivants : I_{las} variant de 0,2 à 25,5 µJ.cm^{-2} ; $\Phi \approx$ 0,004 événement/impulsion ; $\lambda = 343$ nm (UV) ; T = 80 K. 139

4.3 Fraction atomique de Ga et de O tracées en fonction du Ga-CSR pour : a) taux de détection constant $\Phi = 0{,}004$-$0{,}005$; avec I_{Las} variant de 2,0 à 38,2 µJ.cm^{-2} ; b) $V_{DC} = 13$ kV, sans contrainte sur le taux de détection. Dans les deux expériences, T = 80 K. Les barres d'erreur représentent l'erreur statistique. Les lignes pointillées indiquent la composition stœchiométrique. 141

4.4 Partie du spectre de ε-Ga_2O_3 :Sn centrée sur les pics de Sn^{2+}, après correction du bruit de fond. Le spectre a été acquis dans les mêmes conditions expérimentales que celles montrées dans la Figure 4.1. . . . 143

4.5 Fraction mesurée de Sn-métallique en fonction du Ga-CSR à taux de détection constant $\Phi \approx 0{,}004$, avec I_{Las} variant de 0,2 à 25,4 µJ.cm^{-2} et T = 80 K. 144

4.6 Histogramme de corrélation de ε-Ga_2O_3 :Sn associés au spectre de masse rapporté en Figure 4.1. L'échelle de couleur représente le nombre de paires détectées. 147

4.7 Deux parties de l'histogramme de corrélation présenté en Figure 4.6 montrant trois dissociations : (1) $GaO^{+2} \rightarrow Ga^{+} + O^{+}$, (2) $Ga_2O_2{}^{+2} \rightarrow Ga^{+} + GaO_2{}^{+}$, (3) $Ga_3O_2{}^{+2} \rightarrow Ga^{+} + Ga_2O_2{}^{+}$. 148

4.8 Histogramme des distances d'impact entre les ions filles en fonction de la chute de potentiel. 149

4.9 Distribution des événements de dissociation en fonction de V_d/V_{DC} pour la dissociation. 150

4.10 Probabilité de dissociation par unité de temps -$\frac{dn}{Ndt}$ en fonction du temps de vie 150

4.11 a) Micrographie en mode STEM-HAADF d'une lame mince imageant les colonnes atomiques de Ga. b) Représentation des atomes de Ga et d'O dans une structure de type 4H - ABAC. 152

4.12 Micrographie MET en mode STEM-HAADF d'une lame mince. a) Image représentant la localisation du Sn dans ε-Ga_2O_3 :Sn et b) Image d'un atome unique de Sn ε-Ga_2O_3 :Sn. 153

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de défauts ponctuels au sein d'alliages d'aluminium et de l'oxyde de gallium dopé à l'étain. L'objectif de cette thèse est d'améliorer la compréhension des phénomènes présents à l'échelle atomique, reliant les différents défauts structuraux et en particulier les défauts ponctuels. Ces travaux ont été réalisés par microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) et par sonde atomique tomographique (SAT). D'abord, la cinétique de précipitation dans les alliages Al-Zr et Al-Mg-Zr fortement déformés par HPT (High Pression Torsion) a été étudiée. Lors d'un recuit à 230°C, *in situ* en STEM, il a été observé, après seulement quelques secondes, la relaxation de certains joints de grains hors équilibre et la formation de cavités situées près des joints de grains triples. Après 3h de recuit, des précipités (de phase métastable Al_3Zr-$L1_2$) apparaissent sur certains joints de grains. Cette précipitation integranulaire est expliquée par l'effet Kirkendall inverse, où un flux de Zr est couplé au flux de lacunes non stationnaire vers les joints de grains. Ensuite une étude sur la phase ε du Ga_2O_3 dopée au Sn a été réalisée. La première partie de ce travail a été de réaliser une étude métrologique de l'évaporation de ce matériau en SAT. Il a été observé des biais de composition dépendant des conditions d'analyses. La composition stœchiométrique n'est obtenue seulement pour un champ d'évaporation élevé (de l'ordre de 27 $V.nm^{-1}$). Pour finir, une étude réalisée en MET a montré la structure hexagonale compacte de ε-Ga_2O_3 où les atomes dopant, Sn, sont situés sur les sites cristallographiques du Ga et peuvent être regroupés en petits amas de quelques atomes.

Mots Clés : STEM-HAADF – STEM *in situ* – SAT – Aluminium – Oxyde de gallium – HPT – Recuits thermiques – Dopage – Métrologie – Joints de grains hors équilibre – Défauts ponctuels – Lacunes

Abstract

This work focuses on the study of point defects in aluminium alloys and tin-doped gallium oxide. The purpose of this thesis is to improve the understanding of the phenomena present at the atomic scale, linking different structural defects and in particular the point defects. This work was carried out by scanning transmission electron microscopy (STEM) and atom probe tomography (APT). First, the kinetics of precipitation in Al-Zr and Al-Mg-Zr alloys highly deformed by HPT (High Pressure Torsion) was studied. During *in situ* thermal annealing at 230°C by STEM, the relaxation of some non-equilibrium grain boundaries, and the formation of cavities near triple grain boundaries, was observed after a few seconds. Then after 3 hours of annealing, metastable Al_3Zr-$L1_2$) precipitates appeared on the grain boundaries. This intergranular precipitation is explained by the inverse Kirkendall effect, where a non-stationary diffusion flux of vacancies is coupled with Zr diffusion toward . Then a study on the ε phase of Sn-doped Ga_2O_3 was performed. The first part of this work was to carry out a metrological study of the evaporation of this material in APT. Compositional biases were observed and these biases are dependent on the acquisition conditions. The stoichiometric composition is only obtained for a high evaporation field (about 27 $V.nm^{-1}$). Finally, a TEM study showed the compact hexagonal structure of ε- Ga_2O_3 where the Sn atoms are located on the Ga crystallographic sites and can be as small clusters of a few atoms.

Key words : STEM-HAADF – STEM *in situ* – APT – Aluminium – Gallium oxide – HPT – Annealing treatments – Doping – Metrology – Non equilibrium grains boundaries - Points defects – Vacancies