



**HAL**  
open science

# Implantation in-situ et caractérisation de l'hydrogène en sonde atomique dans les matériaux métalliques

Jean-Baptiste Maillet

► **To cite this version:**

Jean-Baptiste Maillet. Implantation in-situ et caractérisation de l'hydrogène en sonde atomique dans les matériaux métalliques. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Normandie Université, 2024. Français. NNT : 2024NORMR084 . tel-04913592

**HAL Id: tel-04913592**

**<https://theses.hal.science/tel-04913592v1>**

Submitted on 27 Jan 2025

**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**

**Implantation in-situ et caractérisation de l'hydrogène en sonde atomique dans les matériaux métalliques**

Présentée et soutenue par  
**MAILLET JEAN-BAPTISTE**

**Thèse soutenue le 13/12/2024**  
devant le jury composé de :

M. VURPILLOT FRANCOIS	Professeur des Universités - Université de Rouen Normandie	Directeur de thèse
MME VELLA ANGELA	Professeur des Universités - Université de Rouen Normandie (URN)	Président du jury
M. HACHET GUILLAUME	Praticien Chercheur - Max Planck Institute for Sustainable Materials (MPI SM)	Membre du jury
MME NASTAR MAYLISE	Directeur de Recherche - Comue Universites Paris-Saclay	Rapporteur du jury
M. VISART DE BOCARME THIERRY	Professeur des Universités - Université Libre de Bruxelles	Rapporteur du jury

Thèse dirigée par **VURPILLOT FRANCOIS** (GROUPE DE PHYSIQUE DES MATERIAUX)







---

## Remerciements

Je souhaite tout d'abord exprimer ma profonde gratitude à François VURPILLOT, mon directeur de thèse, dont l'encadrement a été à la fois très proche tout en me laissant autonome. Il a su trouver un juste équilibre entre disponibilité quotidienne, proposant des solutions pertinentes à chaque difficulté rencontrée, tout en m'accordant la liberté nécessaire pour développer ma propre approche, mes propres solutions. Cet équilibre subtil a été un des éléments que j'ai le plus apprécié au cours de ces trois années de travail.

Je remercie l'ensemble des membres du jury d'avoir évalué ce travail : Angela VELLA pour avoir examiné ce travail et m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence de ce jury ; Maylise NASTAR et Thierry VISART DE BOCARME pour avoir accepté d'en être les rapporteurs et également Guillaume HACHET pour avoir accepté d'examiner ce travail et je vous remercie pour vos différentes remarques et questions pertinentes sur mon sujet et lors de ma soutenance.

Je tiens également à remercier chaleureusement Xavier SAUVAGE, directeur du laboratoire, pour son accueil au sein du Groupe Physique des Matériaux (GPM). Il m'a convaincu de choisir ce laboratoire pour mon stage de M2, après une conversation téléphonique qui a changé mes plans initiaux. En effet, j'étais sur le point d'accepter un stage à Paris pour des essais de traction, mais cet échange a finalement marqué le début de cette belle aventure en thèse (et oui, je n'ai pas oublié cet appel !).

La réalisation de ces travaux de thèse a été rendue possible grâce à un instrument conçu au sein du laboratoire, je tiens donc à remercier toutes les personnes impliquées et en charge de son bon fonctionnement. Mes remerciements vont tout d'abord à Gérald DA COSTA, pour sa disponibilité et son écoute malgré un emploi du temps chargé. Un grand merci également à Jonathan HOUARD, Benjamin KLAES, et Antoine NORMAND, qui m'ont apporté leur aide lorsque les problèmes étaient moindres ou lorsque Gérald n'était pas disponible.

Je souhaite également remercier Loïc Rousseau, qui m'a aidé à me familiariser avec le logiciel de modélisation Lorentz-2E, et plus généralement, pour son soutien lors de mon intégration



au laboratoire. Je remercie Célia CASTRO pour son travail minutieux concernant les images obtenues en haute résolution au MET, ainsi que Fabien CUVILLY pour ses précieux conseils et son expertise en microscopie FIB.

Ce travail est également le fruit de nombreuses discussions et échanges avec mes collègues de bureau, dont le soutien a été essentiel tout au long de cette thèse. Je tiens à exprimer mes remerciements tout particuliers à Christian BACCHI, qui s'est montré engagé et toujours disponible, notamment durant ma première année, pour m'aider à régler et calibrer l'instrument. Samba NDIAYE m'a également fourni une aide précieuse sur Matlab, et Aissatou DIAGNE, avec qui j'ai partagé de nombreux moments de complicité, particulièrement lors de nos voyages, notamment celui en Allemagne (les fameux « assassins ! »).

Je souhaite remercier, plus largement, l'ensemble des personnes au sein du laboratoire qui ont contribué, de près ou de loin, à l'avancement de mes travaux.

À ceux avec qui j'ai partagé de nombreux fous rires et discussions, merci pour ces moments de détente qui ont marqué ces années : Ivan BLUM, Lorenzo RIGUTTI, Fabien DELAROCHE, Sylvain NULLI, Tom VERET, Mohammed ILHAMI, Marouane MEJRES, Mehdi MEKNASSI, Omar BOUKIR, Alexandre RAKOTOMIZAO, Richel DONGMO et Yanis DATTI.

Je tiens également à remercier mes camarades de promotion, avec qui j'ai commencé cette aventure et partagé de nombreux déjeuners (notre promo n'est pas si mal aha) : Jules TRUBERT, Kylian HALLAVANT, et Yuri BORGES.

Un remerciement tout particulier à Arnaud DUPLESSI, un ami avec qui j'ai refait le monde d'innombrables fois jusqu'au petit matin. Tu te reconnaîtras sûrement dans ces références : « Be careful ! », « Ça y est, ça commence ! », « Attention ! » et bien sûr, « le scénariste ! ».

Enfin, je ne peux conclure sans adresser une immense gratitude à ma famille. À ma mère, ma grand-mère, et mon gros matou Timon, qui m'ont tous apporté un soutien moral inestimable durant ces trois années intenses.

Une pensée toute particulière pour mon père, qui, je l'espère est fier de moi de là où il regarde.



## Table des matières

Table des matières .....	3
Introduction générale.....	5
Chapitre 1 : État de l'art de l'hydrogène dans la matière, formation d'hydrures, les mécanismes de fragilisation et les instruments capables de le localiser.....	9
1.1 Introduction.....	11
1.2 Stockage de l'hydrogène .....	12
1.3 Stockage à l'état solide.....	16
1.4 Fragilisation par l'hydrogène.....	33
1.5 Instruments capables de localiser l'atome d'hydrogène .....	56
1.6 Conclusion .....	62
Chapitre 2 : Principe de la sonde atomique, mise en œuvre de la nouvelle méthode de l'implantation in situ d'hydrogène pulsée, préparation d'échantillon et les difficultés de l'étude de l'hydrogène ....	63
2.1 Introduction et contexte .....	65
2.2 Principe de la sonde atomique.....	65
2.3 État de l'art des chargements en $H_2$ et principe de la nouvelle méthode .....	89
2.4 Mise en œuvre et calibration de la sonde atomique tomographique pour développer la nouvelle méthode d'implantation <i>in-situ</i> pulsée d'hydrogène.....	97
2.5 Microscope ionique à effet de champ.....	106
2.6 Préparation des échantillons.....	110
2.7 Difficulté de l'étude de l'hydrogène en sonde atomique tomographique (SAT) .....	112
2.8 Conclusion .....	124
Chapitre 3 : Simulations et modélisations de l'implantation in-situ pulsée en SAT pour des matériaux métalliques .....	125
3.1 Introduction.....	126
3.2 Modélisation de l'enceinte de l'instrument et effet de champ .....	128
3.3 Émission des électrons .....	132
3.4 Caractérisation des ions .....	145
3.5 Modèle quantitatif et prédictions .....	153
3.6 Conclusion .....	167
Chapitre 4 : Expériences de l'implantation in-situ pulsée en SAT, études des paramètres et comparaisons aux simulations .....	168
4.1 Introduction.....	169
4.2 Implantation in-situ pulsée en SAT, difficultés et prérequis .....	170
4.3 Implantation in-situ pulsée en SAT.....	178




---

4.4	Comparaison avec les simulations .....	205
4.5	Conclusion .....	212
Chapitre 5 : Les conséquences de l’implantation in-situ pulsée sur un échantillon de SAT : gonflement, dilatation, formation d’hydrures, fragilisation et distinction entre différentes origines de l’hydrogène.....		
		213
5.1	Introduction.....	215
5.2	Conséquences de l’implantation in-situ pulsée sur un échantillon SAT .....	215
5.3	Tentative de distinction entre l’hydrogène provenant de la chambre d’analyse et l’hydrogène provenant de la pointe lors d’une analyse SAT.....	238
5.4	Abaissement du champ d’évaporation et fragilisation .....	245
5.5	Conclusion .....	258
5.6	Bibliographie.....	259
Conclusion générale et perspectives.....		276
6	Résumé .....	279
7	Abstract .....	280



---

## Introduction générale

L'hydrogène, premier élément du tableau périodique et l'un des plus abondants de l'univers, joue un rôle central dans de nombreux domaines scientifiques. Sa simplicité atomique, composée d'un proton et d'un électron, cache pourtant une complexité et un potentiel d'innovation remarquable. Longtemps considéré comme un gaz industriel courant, l'hydrogène est aujourd'hui au cœur des enjeux technologiques et environnementaux. Son importance croissante dans les recherches sur les énergies propres, les matériaux, la chimie, et même l'astrophysique, en fait un sujet d'étude prioritaire pour de nombreux chercheurs.

Face aux enjeux climatiques, la quête d'une transition énergétique durable a largement mis en lumière l'hydrogène comme une solution prometteuse. Il est vu comme une alternative aux combustibles fossiles, avec l'avantage de ne produire que de l'eau comme sous-produit lorsqu'il est utilisé dans une pile à combustible. Ce potentiel énergétique a déclenché une vague de recherches dans des domaines variés tels que le stockage de l'énergie, la production d'hydrogène vert à partir de sources renouvelables, et le développement de nouvelles technologies pour son transport et son utilisation à grande échelle.

L'hydrogène joue un rôle déterminant dans le domaine des matériaux, où il influence de manière significative leurs propriétés physiques et chimiques. En raison de sa petite taille atomique et de sa forte réactivité, l'hydrogène peut pénétrer facilement dans les structures cristallines des matériaux, modifiant ainsi leurs caractéristiques mécaniques et électroniques. Par exemple, dans le domaine de la métallurgie, l'hydrogène peut provoquer des phénomènes de fragilisation des métaux, rendant certains alliages plus vulnérables à la corrosion et à la fissuration sous contrainte. Ce phénomène, appelé fragilisation par l'hydrogène, est un sujet de recherche actif pour améliorer la durabilité des matériaux utilisés dans des environnements exposés à des gaz riches en hydrogène, comme les pipelines ou les réacteurs nucléaires.

D'un autre côté, l'hydrogène a également des effets bénéfiques dans des applications comme la production d'énergie ou le stockage d'hydrogène. Par exemple, concernant les piles à combustible, la recherche se concentre sur le développement de matériaux capables de stocker et de libérer de l'hydrogène de manière efficace, en explorant des hydrures métalliques.





Ainsi, l'hydrogène, par ses interactions complexes avec les matériaux, constitue un levier crucial pour développer de nouveaux composants plus performants, plus durables et plus respectueux de l'environnement.

Afin de mieux comprendre ces phénomènes physiques, les chercheurs ont tenté de développer des méthodes permettant de charger en hydrogène un échantillon. Il existe plusieurs méthodes de chargement, chacune adaptée à des besoins spécifiques. L'une des méthodes les plus courantes est le chargement électrochimique, où un matériau est immergé dans une solution électrolytique et soumis à un courant électrique. Ce procédé permet de dissocier les molécules d'eau et d'introduire des atomes d'hydrogène directement dans la structure du matériau, souvent utilisé pour simuler la fragilisation par l'hydrogène dans les métaux. Néanmoins, cette méthode est limitée aux matériaux compatibles avec une solution électrolytique et permet difficilement d'étudier des conditions de chargements particulières, sous très faible ou très forte température par exemple. Une autre méthode largement utilisée est l'exposition sous haute pression, dans laquelle le matériau est soumis à une atmosphère de gaz d'hydrogène sous pression. Cela permet une absorption rapide et uniforme, essentielle pour les recherches sur le stockage de l'hydrogène dans des hydrures métalliques ou des matériaux nanostructurés. Enfin, les techniques par plasma permettent d'utiliser des plasmas d'hydrogène pour implanter des atomes d'hydrogène à la surface ou dans les couches superficielles des matériaux. Ce manuscrit se focalisera sur une méthode de chargement par plasma qui sera effectué directement au sein d'une chambre d'analyse de sonde atomique tomographique. J'ai en effet développé dans cette thèse une méthode originale d'implantation in-situ d'hydrogène par plasma, qui est compatible avec les températures cryogéniques d'une sonde atomique tomographique (SAT), et qui rend possible l'exploration de l'interaction de l'hydrogène dans les matériaux sous très faible température.

La SAT est un instrument permettant la visualisation et la caractérisation des matériaux à l'échelle atomique grâce à l'évaporation par effet de champ. Cette technique est particulièrement précieuse pour étudier l'hydrogène, un élément difficile à détecter en raison de sa petite taille et de sa mobilité élevée dans les matériaux. Grâce à cet instrument, les chercheurs peuvent caractériser la distribution de l'hydrogène au sein d'une structure cristalline, permettant de mieux comprendre ses interactions avec les matériaux, par exemple la fragilisation par l'hydrogène. En combinant une résolution atomique et une capacité d'analyse chimique, la SAT aide à identifier les sites précis où l'hydrogène s'accumule, son influence sur les défauts atomiques et son rôle dans les phénomènes de dégradation des matériaux, comme les fissures. Cet instrument est donc crucial pour la conception de



matériaux plus résistants à l'hydrogène, notamment dans les secteurs de l'énergie et des transports, où ce dernier est de plus en plus utilisé comme vecteur énergétique.

Dans le premier chapitre, nous commencerons par un état de l'art détaillé retraçant l'histoire entre l'hydrogène et les différentes applications existantes. Puis, dans un second temps l'influence de l'hydrogène dans les matériaux. De nombreux phénomènes sont discutés et détaillés, comme la fragilisation par l'hydrogène, son possible stockage, les différents types de pièges ainsi que la possible formation d'hydrure. Nous terminerons ce chapitre par les instruments capables de le localiser à l'échelle atomique.

Dans le second chapitre sont détaillés, le principe de la SAT et du microscope ionique (FIM), ainsi que les modifications apportées à ces instruments afin de développer la nouvelle méthode de chargement proposée. Une seconde partie dresse un état de l'art détaillé des différentes méthodes de chargement en hydrogène développées dans l'objectif d'une analyse nanométrique de l'échantillon. Ce chapitre introduit également le principe de la nouvelle méthode de chargement proposée, intitulée : implantation in-situ pulsée. Et enfin une dernière section s'attarde sur les limites de la SAT, relevées dans la littérature concernant la quantification de l'hydrogène, mettant en évidence les différentes origines du signal H durant l'analyse.

Le troisième chapitre présente une explication détaillée du modèle et des simulations réalisées à l'aide de Lorentz-2E et de SRIM, permettant de mieux comprendre les phénomènes physiques impliqués lors du chargement, tels que l'émission d'électrons, l'ionisation du gaz, l'énergie d'implantation des ions  $H^+$ , leurs trajectoires ainsi que la profondeur à laquelle ces ions seront implantés. La section finale propose un modèle à la fois qualitatif mais aussi quantitatif avec la prédiction de la densité d'ions implantés dans l'échantillon.

Le quatrième chapitre est principalement expérimental, concentré sur un ensemble d'expériences réalisées avec la nouvelle méthode de chargement, l'implantation in-situ pulsée, appliquée à divers matériaux métalliques tels que le tungstène (W), le fer (Fe), le nickel (Ni) et le titane (Ti). Plusieurs axes d'études sont explorés, comme par exemple, l'influence du champ d'émission d'électrons à la surface de l'échantillon, le temps d'implantation, la température et y compris la possible création de défauts en sous-surface. Ce chapitre se termine par une partie discussion comparant les résultats expérimentaux avec les prédictions théoriques formulées dans le chapitre 3.



---

Pour finir, ce dernier chapitre approfondit le traitement des données, scindé en deux grandes parties. La première s'intéresse aux conséquences morphologiques de l'implantation in-situ pulsée, étudiant un éventuel gonflement des échantillons après chargement. La seconde, étudie l'influence de l'hydrogène sur le champ d'évaporation de l'échantillon. Cette section s'appuie sur différents modèles théoriques d'évaporation présentés dans le chapitre 2 et sur l'état de l'art de la fragilisation par l'hydrogène discuté dans le chapitre 1, afin d'établir un lien possible entre l'énergie de cohésion et une potentielle fragilisation.



## Chapitre 1 : État de l'art de l'hydrogène dans la matière, formation d'hydrures, les mécanismes de fragilisation et les instruments capables de le localiser



## Table des matières

1.1	Introduction.....	11
1.2	Stockage de l'hydrogène .....	12
1.2.1	Stockage à l'état gazeux .....	13
1.2.2	Stockage à l'état liquide .....	15
1.3	Stockage à l'état solide.....	16
1.3.1	Stockage par adsorption (physisorption) .....	17
1.3.2	Stockage par absorption (chimisorption) .....	20
1.3.3	Stockage et formation d'hydrure .....	24
1.3.4	Grande diffusion de l'hydrogène.....	27
1.4	Fragilisation par l'hydrogène.....	33
1.4.1	Enthalpie de formation des hydrures et expansion de la matrice .....	33
1.4.2	Fragilisation par décohésion .....	41
1.4.3	Diminution de la ductilité et augmentation de la limite élastique .....	48
1.4.4	Piégeage de l'hydrogène .....	51
1.5	Instruments capables de localiser l'atome d'hydrogène .....	56
1.5.1	Résolution et instrument.....	57
1.5.2	Principe du microscope électronique à transmission (MET).....	58
1.5.3	Imagerie en haute résolution de l'hydrogène.....	59
1.6	Conclusion .....	62



## 1.1 Introduction

L'hydrogène, élément le plus léger et le plus abondant de l'univers, possède une structure atomique simple composée d'un proton et d'un électron. Sur Terre, l'hydrogène se trouve couramment sous forme d'eau ( $H_2O$ ) et joue un rôle essentiel dans divers processus naturels. En tant que principal élément constitutif des étoiles, y compris notre soleil, l'hydrogène alimente la fusion nucléaire qui génère la luminosité et la production d'énergie nécessaires à la vie sur Terre. De plus, l'hydrogène est un élément polyvalent aux applications diverses, de son utilisation dans les piles à combustible pour la production d'énergie propre à sa présence dans de nombreux composés organiques essentiels à la vie.

Le pétrole est aujourd'hui aisément extrait, hautement transportable, et son utilisation ne nécessite pas de conditions spécifiques, mise à part la raffinerie. C'est pourquoi il a constitué le fondement de notre consommation en énergie depuis plus d'un demi-siècle.

Cependant, ces dernières années, l'hydrogène a émergé comme une alternative énergétique propre et durable, capable de répondre aux défis énergétiques mondiaux et de réduire les émissions de carbone. Les avancées technologiques dans le domaine de l'hydrogène, telles que les piles à combustible et les systèmes de stockage, offrent des perspectives prometteuses pour transformer la manière dont nous produisons et utilisons l'énergie, proposant ainsi des alternatives respectueuses de l'environnement aux combustibles fossiles traditionnels. Malgré tout, la production d'hydrogène aujourd'hui reste coûteuse et complexe, et son stockage présente des défis importants mais très prometteur.

L'hydrogène se révèle être donc un des grands axes de recherche mondial aujourd'hui avec l'intelligence artificielle et la physique quantique.

Nous allons dans un premier temps détailler les deux grands axes de recherche sur l'hydrogène, son stockage et la fragilisation qu'il peut causer, puis nous discuterons des techniques mise en place pour le détecter et le localiser.



## 1.2 Stockage de l'hydrogène

Dans cette partie nous allons nous intéresser aux stockages de l'hydrogène d'abord de manière générale, puis nous nous concentrerons sur le stockage le plus intéressant par rapport à notre étude. Nous allons passer en revue les différents états existants de l'hydrogène.

L'hydrogène peut être stocké dans 3 états différents comme l'indique le tableau ci-dessous :

État	Principales applications
Gazeux	Transports, électrification
Liquide	Aérospatiale, recherche
Solide	Prototype, recherche

Tableau 1-1 : Stockage de l'hydrogène dans 3 états différents ainsi que leurs applications respectives [1].

Ces trois états de l'hydrogène sont aujourd'hui bien connus de la science comme le montre ci-dessous le diagramme de phase.

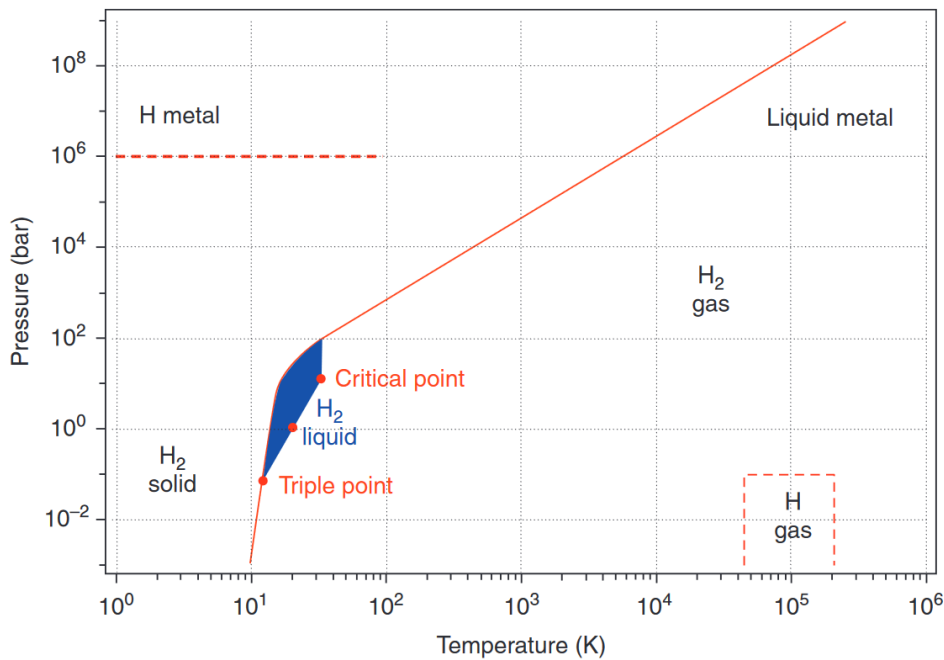


Figure 1-1 : Diagramme de phase de l'hydrogène [2].

Il est à noter que la fenêtre de conditions dans laquelle nous allons travailler n'est pas représentée dans ce diagramme, à savoir, des pressions inférieures à 10<sup>-5</sup> mbar pour des températures inférieures à 100 K.

### 1.2.1 Stockage à l'état gazeux

La forme la plus courante sous laquelle est stocké l'hydrogène est sous forme gazeuse, essentiellement utilisée pour les applications de transports.

Pour être compétitif par rapport aux hydrocarbures conventionnels, le monde du transport a besoin d'un carburant qui soit tout autant voire plus énergétique et compact. Bien que l'hydrogène possède une forte densité énergétique, sous forme gazeuse il n'est pas compact à pression atmosphérique, étant le gaz le plus léger et le moins dense (0,083 g/l à 20°C et à 1bar).

Ainsi il doit être fortement compressé avant utilisation. L'énergie nécessaire pour compresser l'hydrogène à 700 bars est de **22 MJ/kg**. Trois types de réservoirs à hydrogène existent selon la pression





qu'ils supportent. Il existe des réservoirs à 350 bars, à 500 bars et à 700 bars. Idéalement, l'hydrogène devrait être comprimé à 700 bars, bien que cela soit énergivore.

L'une des principales difficultés de ce type de stockage est la fabrication d'un réservoir pouvant accueillir une telle pression, cela nécessite donc des matériaux robustes et durables ainsi qu'un contrôle rigoureux. Le développement des stations-service pour hydrogène requiert une installation spécialisée. En effet, pour être introduit dans le réservoir, l'hydrogène doit être comprimé à très haute pression, ce qui consomme une grande quantité d'énergie. En 2014, Toyota a commercialisé le premier véhicule avec ce type de réservoir (voir Figure 1-2).

Les processus de fabrication de ces réservoirs sont également un frein au développement de l'hydrogène comme carburant de circulation. La conception, la construction et l'industrialisation de réservoirs capables de supporter des pressions élevées constituent un défi considérable.

Les risques associés aux fuites de réservoirs de haute pression peuvent varier de mineurs à majeurs, en fonction de la quantité d'hydrogène, de son utilisation, de la pression et de la gravité de la fuite. Les principaux risques incluent :

- **Risque acoustique** : Une petite fuite peut endommager l'acuité auditive. À une telle pression (700 bars), une petite fuite peut être plus bruyante qu'un avion au décollage, produisant plus de 125 dB.
- **Asphyxie** : En cas de fuite dans un espace confiné, la concentration d'hydrogène peut entraîner des troubles respiratoires allant jusqu'à l'asphyxie.
- **Risque d'inflammation faible** : En cas de fuite à faible débit, l'hydrogène peut se mélanger à l'oxygène de l'air, créant un risque d'inflammation en présence d'une flamme ou d'une étincelle.
- **Jet enflammé** : Un jet enflammé se produit lorsque le débit de la fuite est important. Les températures atteintes par une telle flamme peuvent atteindre environ 2100°C.
- **Détonation** : Elle se produit lorsqu'il y a une libération soudaine de gaz à très haute pression. Le front de flamme se déplace à une vitesse supersonique (1980 m/s pour l'hydrogène) et est suivi d'une violente onde de choc. Les dommages peuvent être considérables en cas de détonation.



Figure 1-2 : Photos du premier véhicule à hydrogène doté d'un réservoir stockant de l'hydrogène à l'état gazeux en 2014 [3].

### 1.2.2 Stockage à l'état liquide

Le stockage de l'hydrogène à l'état liquide se révèle prometteur car il permet d'augmenter la densité de l'hydrogène tout en conservant une pression de 1 bar. En effet, la densité de l'hydrogène passe de  $40 \text{ kg.m}^{-3}$  à l'état gazeux sous une pression de 700 bars à  $71 \text{ kg.m}^{-3}$  à l'état liquide pour une pression de 1 bar.

Pour obtenir un liquide, il est nécessaire de soumettre le matériau à un refroidissement suffisant (voir la photo en Figure 1-3). Pour liquéfier l'hydrogène, il doit être refroidi en dessous de 20,28 K (-253°C). Une fois liquéfié, l'hydrogène doit être maintenu à ces basses températures pour éviter qu'il ne redevienne gazeux.

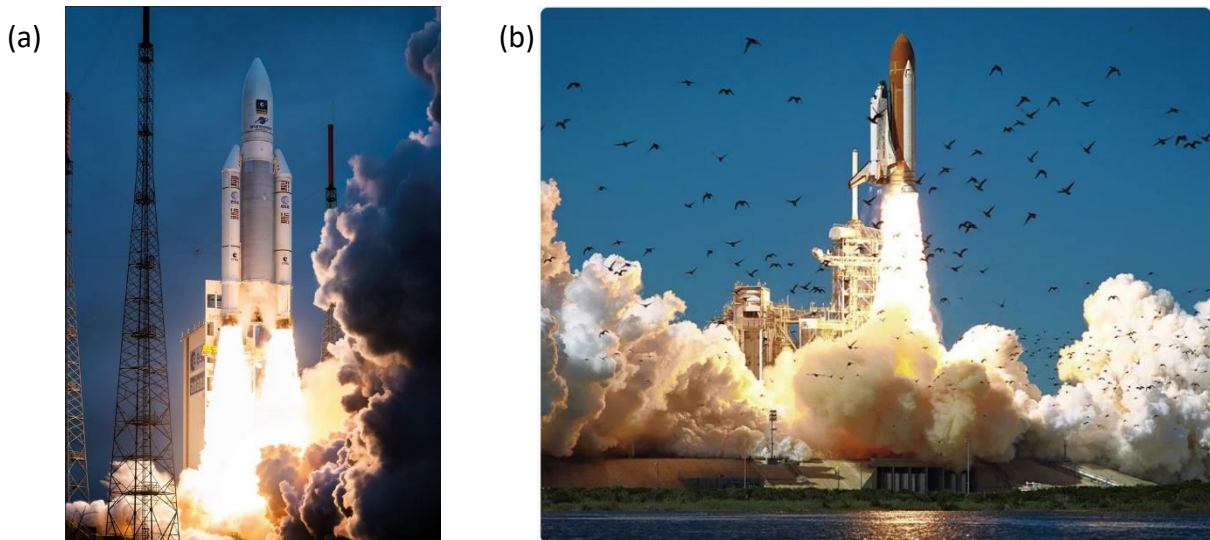


Figure 1-3 : Photo d'un réservoir cryogénique d'hydrogène liquéfié à  $-253^\circ\text{C}$  d'Ariane Group [4].



La liquéfaction de l'hydrogène et son maintien à l'état liquide nécessite une quantité d'énergie considérable, ce qui limite son utilisation courante. Actuellement, la liquéfaction de l'hydrogène n'est rentable que pour de grandes quantités. La quantité d'énergie requise pour liquéfier l'hydrogène varie entre **45 MJ/kg** et **220 MJ/kg** en fonction de la quantité à liquéfier. En raison de ces exigences énergétiques, l'hydrogène liquide est principalement utilisé dans le secteur spatial en tant que carburant. Pour les missions spatiales, l'hydrogène liquide est combiné avec de l'oxygène liquide pour alimenter en carburant les 750 tonnes de la fusée Ariane 5 dans l'espace.

Ils existent néanmoins des risques liés à l'hydrogène liquéfié. En cas de fuite du réservoir son évaporation est instantanée au contact de l'air augmentant par la même occasion considérablement son volume. Le risque de détonation, en particulier sur une fusée, devient alors inévitable et bien plus important que celui d'un réservoir d'hydrogène gazeux. L'accident de la navette spatiale Challenger en 1986 illustré en images (Figure 1-4) est un exemple emblématique.



*Figure 1-4 : (a) Photo de la fusée Ariane 5 © CNES ESA Arianespace d'une masse de 750 tonnes propulsée grâce à l'association de l'oxygène et de l'hydrogène liquide, (b) Photo de la navette spatiale Challenger au décollage le 28/01/1986 avant l'accident [5].*

Dans la prochaine partie nous allons nous consacrer à l'hydrogène à l'état solide et son stockage au sein de la matière.

### 1.3 Stockage à l'état solide



Il est possible de stocker l'hydrogène à l'état solide. On distingue deux grands types d'interaction entre l'hydrogène et la matière pour le stockage à l'état solide ; le stockage par adsorption autrement appelé *physisorption* ou par absorption appelé *chimisorption*.

### 1.3.1 Stockage par adsorption (physisorption)

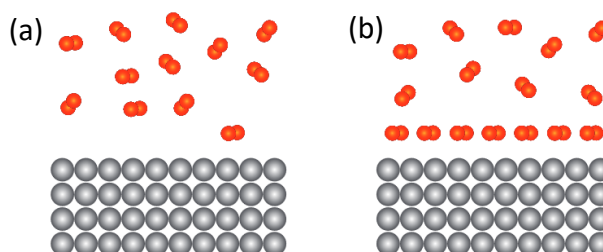


Figure 1-5 : Schéma de l'interaction entre l'hydrogène et le matériau. (a) Surface d'un métal exposé à un environnement gazeux d'hydrogène. (b) Adsorption des molécules d'hydrogène à la surface.

Le phénomène d'adsorption, aussi appelé physisorption, est un phénomène physique où les molécules d'un élément forment des liaisons (interactions de Van der Waals) avec la surface du solide schématisé en Figure 1-5. Le gaz est alors uniquement présent à la surface ou dans les pores du matériau adsorbant. La caractéristique principale de ce procédé est sa capacité à être totalement réversible. Cependant, pour obtenir une adsorption élevée, la physisorption doit être effectuée à des pressions élevées et à des températures avoisinants l'azote liquide (77 K).

Pendant longtemps, l'adsorption a été interprétée comme une interaction entre les électrons de la molécule  $H_2$  et les électrons du métal. Tous les électrons de valence de la molécule  $H_2$  sont impliqués dans la liaison H–H, par conséquent, il n'y a plus d'électrons libres pour établir des liaisons chimiques avec le métal. Une molécule de dihydrogène n'a aucun moment dipolaire, mais elle peut être polarisée par les électrons de la surface de l'échantillon, ce qui conduit à son orientation prédominante et à la physisorption. Généralement la distance H-métal est environ 1,7 – 1,9 Å [6].

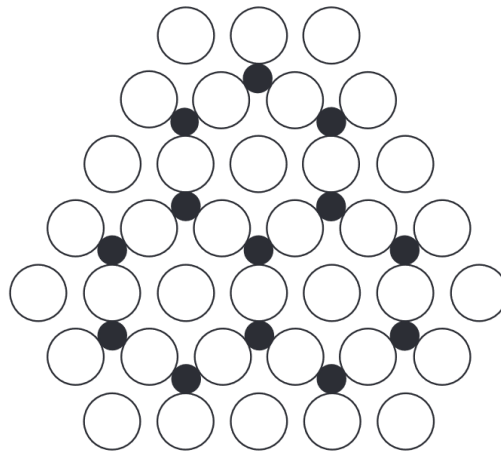


Figure 1-6 : Vue 2D du dessus de la surface d'un métal. Les cercles noirs sont les atomes d'H et les blancs celui du Ni (111) [6].

Si la molécule d'hydrogène est éloignée de la surface, elle reste neutre. La dissociation ne peut se produire uniquement si une énergie supplémentaire est fournie. Les électrons des deux atomes d'hydrogène dissociés interagissent indépendamment avec le substrat, de sorte que deux atomes d'hydrogène forment indépendamment des liaisons chimiques avec la surface. Ce modèle a été développé par Nørskov et Stoltze [7] pour un métal typique de structure électronique *sp*. Il est également valable pour les métaux avec une structure électronique allant jusqu'à la couche d. Les métaux de transition ayant une grande densité d'états d'électrons juste au bord de Fermi, peuvent facilement transiter vers l'orbitale moléculaire, conduisant à une dissociation spontanée rapide. La position du niveau de Fermi décrit l'activité du métal à l'échelle macroscopique. On précise que la densité électronique à la surface est très non uniforme à l'échelle atomique, ce qui favorise par conséquent, la dissociation et le piégeage dans certains sites locaux, même pour un réseau cristallin idéal comme le montre la Figure 1-6.

Des études [8] [9] [10] [11] ont montrés la différence d'adsorption entre les différents métaux comme illustré en Figure 1-7, plus les éléments sont à gauche plus ils auront tendance à former des liaisons fortes avec l'hydrogène adsorbé. Les éléments comme le scandium, le titane, le zirconium ont tendance à former des liaisons fortes avec l'hydrogène adsorbé. On rappelle que  $1 \text{ kcal/mol} = 0.0434 \text{ eV/atome}$ .

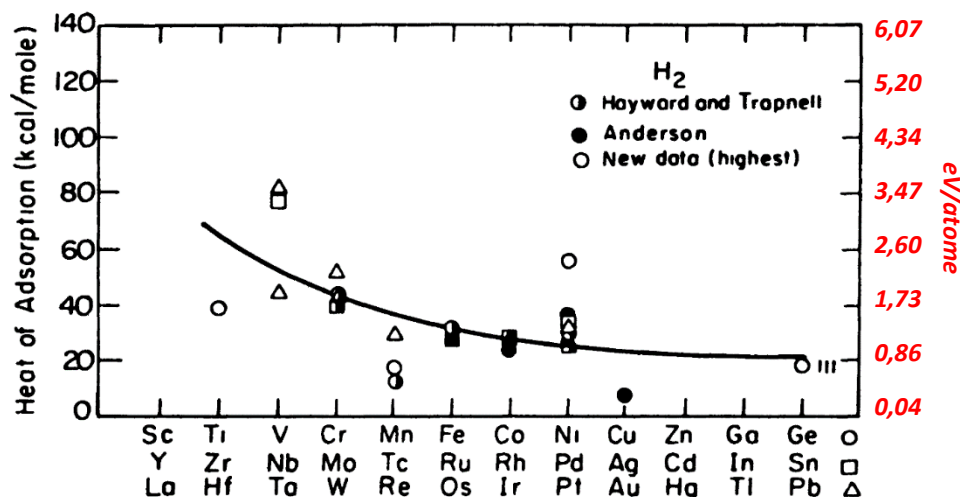


Figure 1-7 : Graphique représentant la chaleur d'adsorption de l'hydrogène avec différents métaux [8].

On constate que plus la couche électronique *d* se trouve remplie, plus la force de liaison entre l'atome du métal et H est diminuée (voir le tableau périodique des éléments avec leur structure électronique ci-dessous [12]).



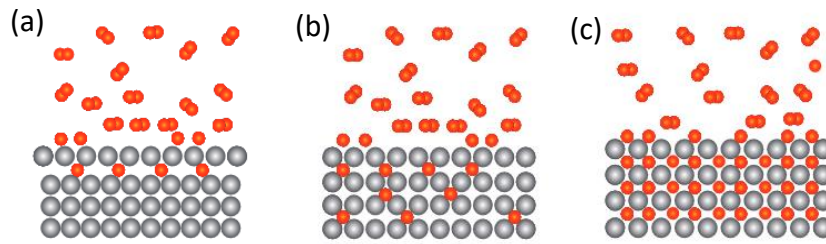


Figure 1-9 : Différents états de l'hydrogène absorbé par un métal. (a) L'hydrogène est présent en subsurface, (b) formation d'une solution solide  $\alpha$ , (c) formation d'une phase hydrure  $\beta$  [2].

L'hydrogène peut rester en subsurface, présent en très faible quantité juste sous la surface du métal (Figure 1-9a). Il peut former une solution solide ( $\alpha$ ), lorsqu'une quantité de H relativement faible est présent dans le métal, généralement en position interstitiels (Figure 1-9b). Et enfin, lorsque la quantité de H présent dans le métal dépasse la limite de solubilité, une formation d'une phase d'hydrure ( $\beta$ ) est possible montré en Figure 1-9c. Dans ces deux derniers cas, cela peut entraîner des modifications du paramètre de maille  $a$ .

La Figure 1-10 représente l'énergie potentielle de la molécule de gaz dans différents cas. En effet lorsque la molécule se trouve loin de la surface métallique, la première interaction attractive de la molécule d'hydrogène est la force de van der Waals conduisant à l'état physisorbé, vu précédemment. À mesure que la molécule se rapproche de la surface, l'hydrogène doit surmonter une barrière d'activation pour la dissociation et la formation de la liaison H-métal. Une fois cette barrière franchie, les atomes d'hydrogène, en partageant leurs électrons avec les atomes métalliques à la surface, se retrouvent dans un état de chimisorption, comme indiqué sur la Figure 1-10. À l'étape suivante, l'atome d'hydrogène chimisorbé peut sauter dans la couche sous-jacente et finalement diffuser sur les sites interstitiels à au sein du réseau métallique hôte.



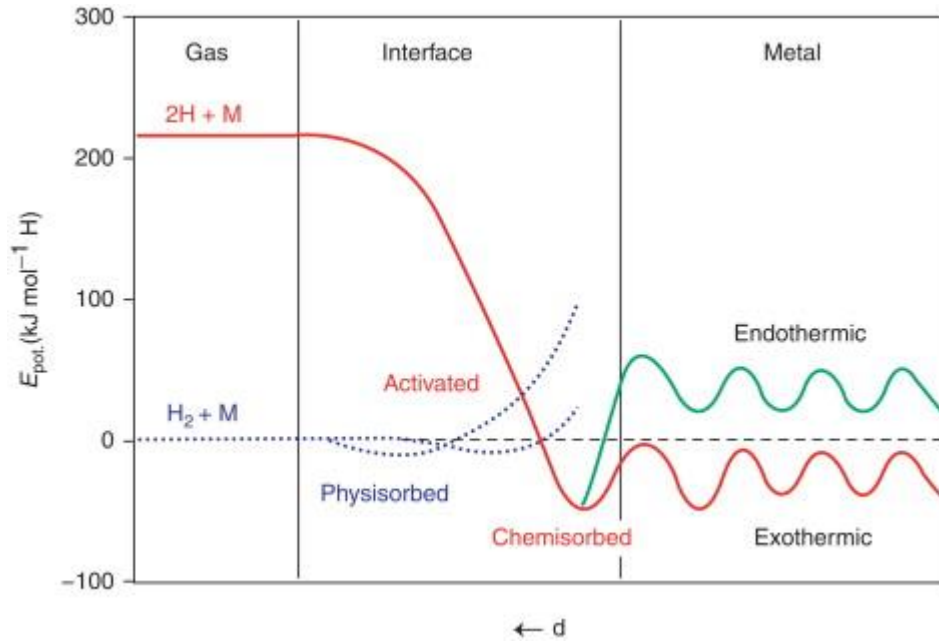
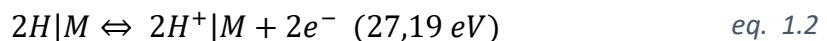


Figure 1-10 : Diagramme de Lenar-Jones, schéma représentant les énergies potentielles entre une molécule de gaz hydrogène et la surface d'un métal dans différents cas [2] [6].

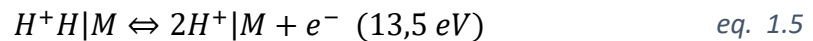
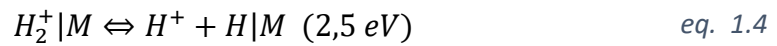
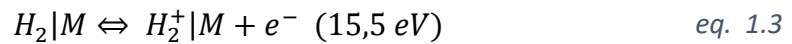
Le processus d'absorption de l'hydrogène est supposé inclure la transition des électrons à partir de molécules adsorbées ou d'atomes d'hydrogène vers le métal, un phénomène similaire s'applique aux protons. Ils sont redistribués sur les interstices atomiques du réseau cristallin, assurant ainsi l'électroneutralité du métal dans son ensemble. En 2008, Dergachev [13] a proposé un modèle où l'ionisation de l'hydrogène à la surface d'un métal peut se produire selon deux mécanismes, soit la dissociation de la molécule en atomes représenté par l'eq. 1.1 et eq. 1.2.



Ou bien par l'ionisation directe de la molécule  $H_2$  avec formation de l'ion moléculaire  $H_2^+$  représenté par l'eq. 1.3, eq. 1.4 puis eq. 1.5. Le symbole | représente l'interface de phase entre



l'hydrogène et la surface du métal. Dans la pratique, le choix du mécanisme dépend des propriétés du métal et l'état de sa surface, en tenant compte de la consommation d'énergie différente aux étapes de la dissociation et de l'ionisation de l'hydrogène. Dans le modèle d'absorption proposé, une transition spontanée de l'électron de l'hydrogène vers le métal est possible si l'énergie totale de l'électrons dans l'atome d'hydrogène est supérieure au niveau de Fermi du métal.



Une fois la molécule dissociée et l'atome d'hydrogène H lié à un atome du métal par absorption, il est possible de déterminer, suivant la nature du métal, lesquels formeront des liaisons les plus fortes avec l'hydrogène. La Figure 1-11 ci-dessous représente l'énergie de chimisorption entre un atome H et un atome du métal. On remarque que la tendance entre les différents métaux reste similaire à l'adsorption avec le scandium, le titane, le vanadium et le zirconium ayant l'énergie de chimisorption la plus élevée avec H.

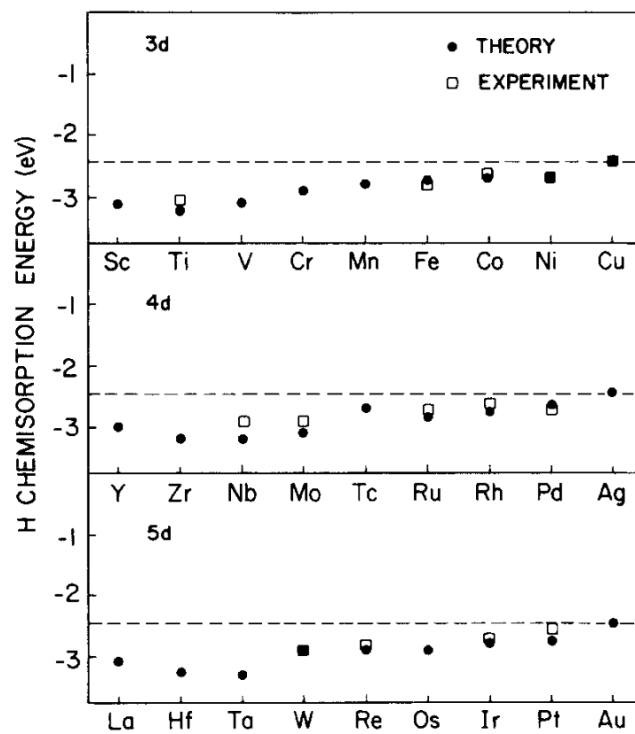


Figure 1-11 : Energie de chimisorption entre un atome d'hydrogène H et différents métaux [9].

### 1.3.3 Stockage et formation d'hydrure

Le tableau ci-dessous récapitule les différents métaux, leurs énergies de Fermi et leur capacité à former des hydrures.



Composition of the hydride phases calculated and obtained experimentally by the hydrogenation of transition metals

Metals	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Zr	Pd	Y	La
$E_{F_{max}}$ , eV	10.0	9.43	8.95	8.95	9.70	9.22	9.03	9.63	8.53	10.03	10.03
$MH_x$ calculated	ScH <sub>3,5</sub>	TiH <sub>2,3</sub>	VH <sub>1,66</sub>	CrH <sub>1,4</sub>	MnH <sub>1,59</sub>	FeH <sub>1,47</sub>	NiH <sub>1,6</sub>	ZrH <sub>2,0</sub>	PdH <sub>1,6</sub>	YH <sub>4,6</sub>	LaH <sub>5,2</sub>
$MH_x$ experimental	–	TiH <sub>2,0</sub>	VH <sub>1,64</sub>	CrH <sub>1,7</sub>	MnH <sub>0,2</sub>	–	–	ZrH <sub>2,0</sub>	PdH <sub>0,8</sub>	YH <sub>3,0</sub>	LaH <sub>3,0</sub>

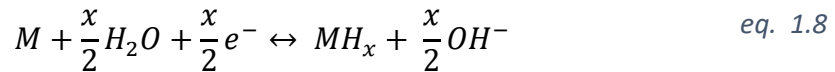
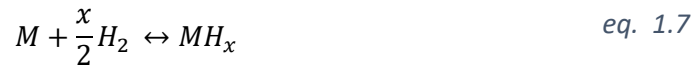
Tableau 1-2 : Différents métaux tel que le scandium, le titane, le vanadium, le chrome, le manganèse, le fer le nickel, le zirconium, le palladium, le yttrium ainsi que le lanthane avec leur formation d'hydrures respectif [13].

Parmi les matériaux de stockage chimique mentionnés, les hydrures métalliques se distinguent par une technologie sûre et leur efficacité volumétrique pour le stockage d'hydrogène, notamment pour des applications embarquées réversibles en raison de leur grande capacité d'absorption d'hydrogène (jusqu'à 7,6 % en poids pour certains alliages de type Mg par exemple). Il est bien documenté que les hydrures métalliques se forment chimiquement à partir de la réaction de l'hydrogène gazeux avec le métal ou l'alliage selon l'eq. 1.6 :



L'absorption d'hydrogène et la formation d'une phase hydrure passe donc par cinq états distincts dans les métaux : l'adsorption physique (la physisorption), qui implique l'attachement physique de l'hydrogène à un métal par interaction de van der Waals ; l'adsorption chimique (la chimisorption), où l'hydrogène forme une liaison chimique avec le métal ; l'hydrogène en subsurface ; la formation d'une solution solide (phase  $\alpha$ ) ; et enfin la formation d'une phase hydrure (phase  $\beta$ ) [14][7].

La formation des phases  $\alpha$  et  $\beta$  peut être décrite par les équations eq. 1.7 et eq. 1.8 respectivement [8]. Une phase  $\alpha$  se forme lorsque de faibles quantités d'hydrogène occupent les sites interstitiels du métal hôte  $M$ , produisant une solution solide appauvrie en  $H$ , tandis que la phase  $\beta$  implique la saturation de la solution solide générant une seconde phase. La formation d'hydrure  $MH$  peut résulter soit de la dissociation d'une molécule  $H_2$  comme l'indique l'équation 7 ci-dessous soit de la décomposition d'une molécule d'eau  $H_2O$  représenté par l'équation 8.



Où  $M$  représente le métal et  $H$  représente un atome d'hydrogène. Pendant la formation de la phase  $\beta$ , la pression d'équilibre est fixée à une température donnée, on précise ici qu'il existe plusieurs types d'hydrure pour un même métal comme par exemple dans le cas du Ti avec le  $TiH$  et le  $TiH_2$ .

Type of Alloy	Structure	Storage Capacity, wt. %
AB	BCC	1.75
AB <sub>2</sub>	C14	1.70
	C15	2.01
AB <sub>5</sub>	CaCu <sub>5</sub>	1.43
A <sub>2</sub> B	(P6222)	3.75
	(Fddd)	3.04

Tableau 1-3 : Paramètre de maille  $a$  pour différents types d'alliage avant et après hydrogénation ainsi que leur capacité de stockage d'hydrogène en pourcentage poids [15].

Les hydrures métalliques peuvent libérer du gaz  $H_2$  sous l'effet de la chaleur. Ce processus est appelé désorption. Les atomes d'hydrogène se déplacent du métal vers la surface du matériau, se combinent en molécules d'hydrogène  $H_2$  et s'échappent sous forme de gaz. Le métal peut alors se contracter pour retrouver sa structure cristalline métallique d'origine [15]. Comme nous le verrons dans la suite, cette formation de phase hydrure peut être étudiée pour le stockage mais peut également fragiliser l'échantillon.



### 1.3.4 Grande diffusion de l'hydrogène

L'hydrogène, étant l'atome le plus petit qui existe diffuse facilement à travers les matériaux. La diffusion d'un atome est dépendant de sa taille, plus un atome est massif plus la barrière d'énergie à passer pour diffuser est élevé. Cette section vient donc mettre en lumière la grande capacité de diffusion de l'hydrogène dans différents matériaux, notamment le Ni, l'Al, le W, et le Ti, qui ont été étudiés dans le cadre de cette thèse.

La diffusion d'un atome peut être décrite par une loi de Fick [16]. Le saut d'un site du réseau cristallin à un autre se fait par franchissement d'une barrière grâce à l'agitation thermique. Les coefficients de diffusion correspondants sont décrits par une loi d'Arrhenius [17] tel que :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{k_B T}\right) \quad \text{eq. 1.9}$$

Avec  $D$  le coefficient de diffusion qui s'exprime en  $m^2 \cdot s^{-1}$ ,  $Q$  la barrière d'énergie en  $kJ \cdot mol^{-1}$  (ou eV),  $k_B$  la constante de Boltzmann  $J \cdot K^{-1}$  et enfin  $T$  la température en  $K$ .

L'équation de diffusion peut aussi s'écrire avec la constante des gaz parfait  $R$  tel que :

$$R = N_A \times k_B \quad \text{eq. 1.10}$$

Avec  $R$  qui s'exprime en  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$  et  $N_A$  le nombre d'Avogadro qui s'exprime en  $mol^{-1}$ .

#### a) Diffusion dans le nickel

D'après des calculs *ab-initio* menés par Wimmer et al. en 2008 [18] nous obtenons ce Tableau récapitulatif de la diffusion de l'hydrogène H et du deutérium D dans le nickel.



$D$	$D_0 (m^2.s^{-1})$	$Q (kJ.mol^{-1})$
$D_H \rightarrow Ni$	$3,84 \times 10^{-6}$	45,72
$D_D \rightarrow Ni$	$2,40 \times 10^{-6}$	44,09

Tableau 1-4 : Valeurs de diffusion obtenues par calculs *ab-initio* pour la diffusion de l'hydrogène H et du deutérium D dans le nickel [18].

L'éq. 1.9 peut également être linéarisée de sorte à obtenir une droite de pente  $-\frac{Q}{k_B}$  en fonction de  $\frac{1}{T}$ , avec l'ordonnée à l'origine égale à  $\ln(D_0)$  :

$$\ln(D) = \ln(D_0) - \frac{Q}{k_B} \times \frac{1}{T} \quad \text{eq. 1.11}$$

La linéarisation de cette équation est représentée par exemple ci-dessous en Figure 1-12 avec la diffusion de de l'hydrogène, du deutérium et du tritium dans le nickel à partir de calcul *ab-initio*.

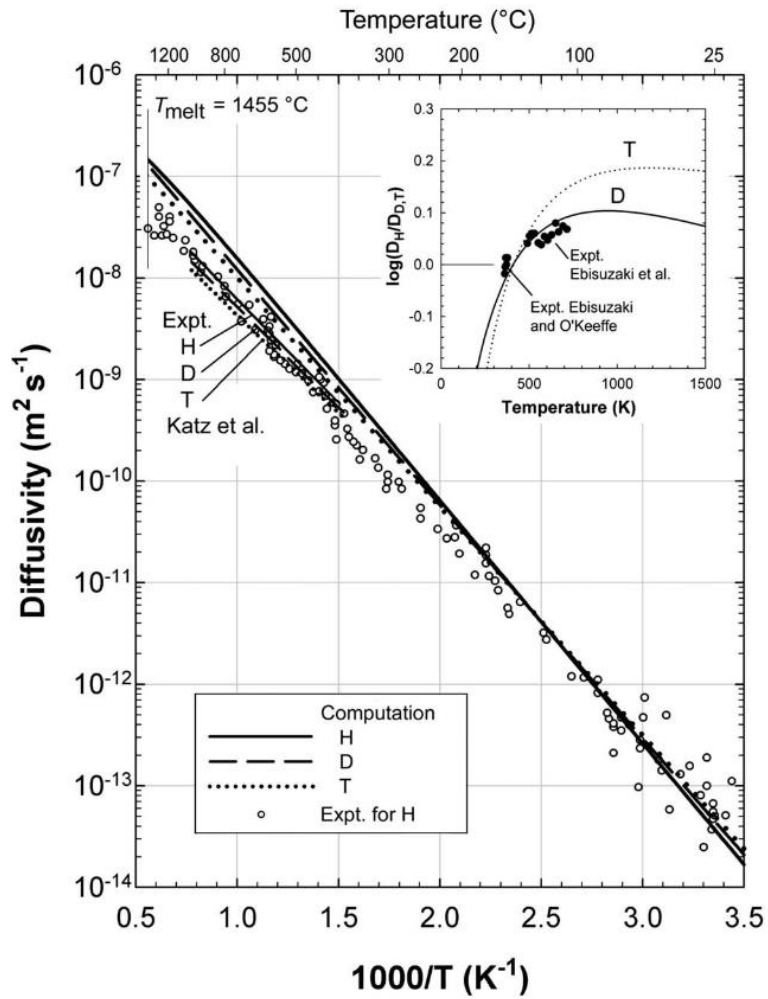


Figure 1-12 : Diffusion de l'hydrogène H, du deutérium D et du tritium T dans le nickel en fonction de  $1000/T$  à partir de calcul *ab-initio*.

Une étude beaucoup plus ancienne, de 1975, a estimé la diffusion de l'hydrogène dans le nickel grâce à des tests de perméation. Les valeurs sont données le tableau ci-dessous.

$D$	$D_0 (m^2 \cdot s^{-1})$	$Q (kJ \cdot mol^{-1})$
$D_H \rightarrow Ni$	$7 \times 10^{-7}$	39,50
$D_D \rightarrow Ni$	$4,9 \times 10^{-7}$	39,50

Tableau 1-5 : Valeurs de diffusion de l'hydrogène et du deutérium dans le nickel obtenu à partir de tests de perméation [19].





b) Diffusion dans le tungstène

Concernant le tungstène, Liu et al. [20] ont réalisé des calculs de dynamique moléculaire ou « Molecular Dynamic » en anglais, afin d'estimer les valeurs de diffusion de l'hydrogène à différentes températures. Ces calculs ont été effectués avec un simple atome d'hydrogène au sein d'un réseau cristallin de tungstène. La Figure 1-13 présente le coefficient de diffusion en logarithme suivant la température.

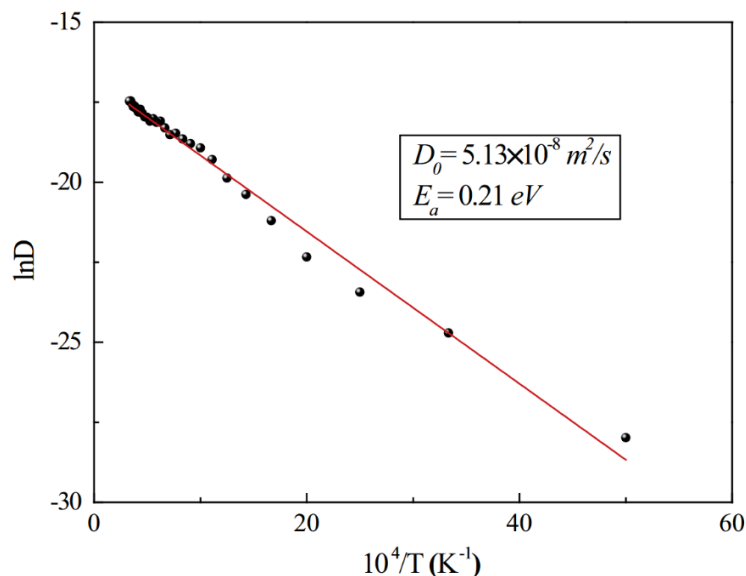


Figure 1-13 : Graphique de la diffusion d'un atome H au sein du réseau cristallin de tungstène pour différentes températures [20].

Ils ont trouvé une barrière d'énergie  $Q = 0,21 \text{ eV}$  autrement dit  $20,26 \text{ kJ.mol}^{-1}$  avec un  $D_0 = 5,13 \times 10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ .

c) Diffusion dans le titane

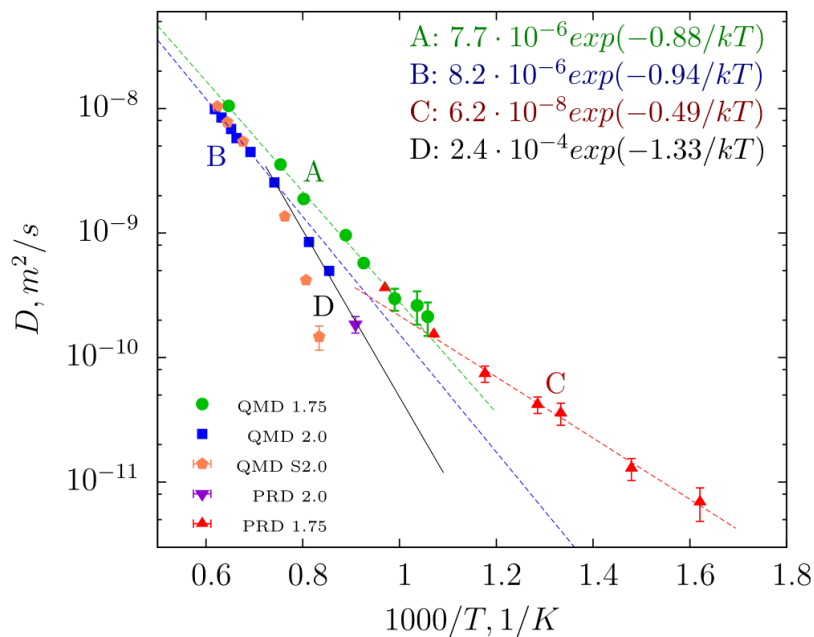


Figure 1-14 : Diffusion de l'hydrogène dans différentes phases d'hydrure de titane,  $\text{TiH}_{1.75}$  et  $\text{TiH}_{2.0}$  [21].

La valeur de diffusion varie en fonction de la gamme de température, comme illustré en Figure 1-14. Pour notre étude, on choisira donc une gamme de température adaptée, c'est-à-dire la plus basse possible. Cela correspond à la valeur  $K^{-1}$  la plus élevée, représentée par la courbe C en rouge.

#### d) Diffusion dans le fer

Plusieurs études ont examiné la diffusion de l'hydrogène dans le fer [22] [23]. Les méthodes utilisées influencent les valeurs obtenues, comme le montrent les deux tableaux 7 et 8 ci-dessous.



Investigator and Ref.	Material	Method	Temp Range, °C	$D_0, \times 10^{-3}$ , sq cm per sec	$Q$ , kcal per mole
Sykes, Burton, and Gegg <sup>17</sup>	Iron	Permeability	400° to 900°	0.76	2.3
Geller and Sun <sup>18</sup>	Iron	Permeability	400° to 900°	2.2	2.9
Stross and Tompkins <sup>19</sup>	Iron	Evolution	150° to 900°	5.3	3.05
Eichenauer, Künzig, and Pebler <sup>20</sup>	Iron	Evolution	200° to 774°	0.93	2.7
Johnson and Hill <sup>6</sup>	Iron	Evolution	200° to 780°	1.4	3.2
Heumann and Primas <sup>21</sup>	Iron	Evolution	300° to 1100°	0.64	1.92
Beck, Bockris, McBreen, and Nanis <sup>22</sup>	Iron	Permeability (Electrochem)	10° to 75°	0.6	1.33
Smialowski <sup>23</sup>	Mild steel	Time lag	30° to 90°	2.1	3.3
Frank, Swets, and Fry <sup>3</sup>	Mild steel	Build-up	26° to 90°	5	3.4
Nelson <sup>9</sup>	0.7 pct Cr-0.2 pct Mo steel	Permeability	170° to 700°	2.6	2.8
Present study	Iron	One-sided decay (Liquid-removal)	10° to 100°	2.2	3.1

Tableau 1-6 : Valeurs de diffusion en  $cm^2 \cdot s^{-1}$  de l'hydrogène dans le  $\alpha$  – Fer avec leur différentes techniques [22]

$D_0(m^2/s)$	$Q(J/mol)$	Temp.(K)
$0.6 \times 10^{-7}$	5580	293– 348
$0.78 \times 10^{-7}$	7980	403–1173
$1.05 \times 10^{-7}$	7500	278– 353

Tableau 1-7 : Valeurs de diffusion en  $m^2 \cdot s^{-1}$  de l'hydrogène dans le  $\alpha$  – Fer suivant différentes températures obtenues avec des tests de perméation et des calculs théorique [23] [24].

Par soucis de simplicité on prendra donc une seule valeur de diffusion dans la suite, avec  $D_0 = 0.6 \times 10^{-7} m^2 \cdot s^{-1}$  et  $Q = 5,58 kJ \cdot mol^{-1}$  correspondant à la gamme de température 293 – 348 K.

Maintenant que nous avons détaillé les différentes manières de stocker l'hydrogène à l'état solide, soit par adsorption ou par absorption, la possible formation d'hydrure et également sa diffusion au sein de la matière pour différents matériaux métallique, nous allons voir les différents mécanismes de fragilisation.



## 1.4 Fragilisation par l'hydrogène

Lorsque l'hydrogène pénètre le matériau, il peut le fragiliser par différents mécanismes. Cette partie vise à discuter des principaux mécanismes de fragilisation par l'hydrogène répertoriés dans la littérature. Généralement, quatre mécanismes de fragilisation par l'hydrogène sont identifiés.

Le premier mécanisme est la décohésion, appelé **Hydrogen-Induced Decohesion (HID)** ou également **Hydrogen Enhanced Decohesion (HEDE)** ou appelé **Décohésion induite par l'hydrogène** en français. Ce mécanisme met en évidence que l'hydrogène peut réduire l'énergie de cohésion entre les atomes, diminuant ainsi l'énergie nécessaire pour fracturer le matériau. Le second mécanisme est appelé **Hydrogen enhanced localised plasticity (HELP)** ou **Localisation de la plasticité induite par l'hydrogène** en français. Il décrit l'effet de l'hydrogène sur la plasticité, notamment sur la mobilité des dislocations dans le matériau. Le troisième mécanisme, **Hydrogen-induced phase transformation (HIPT)** ou **Transformation de phase induite par l'hydrogène** se manifeste par un changement de phase, comme la formation d'hydrures, lorsque la concentration d'hydrogène dépasse un certain seuil. Enfin, le quatrième mécanisme concerne la formation de lacunes facilitée par l'hydrogène appelé **Hydrogen enhanced strain-induced vacancy formation (HESIV)** qui décrit l'influence de l'hydrogène sur la formation de lacunes dans le matériau.

Dans cette partie nous nous intéresserons principalement aux quatre mécanismes mentionnés.

### 1.4.1 Enthalpie de formation des hydrures et expansion de la matrice

Lorsque l'hydrogène est absorbé par le matériau, il s'insère généralement dans des positions interstitielles au sein de la matrice. Au-delà d'une certaine concentration, il peut former des phases hydrures entraînant l'augmentation du paramètre de maille  $a$  comme indiqué dans le Tableau 1-8 ci-dessous, cette augmentation du paramètre de maille  $a$  également été observé lorsque l'hydrogène était en site interstitiels dans le cas du Ni, Cu, Pd et l'Au [25] c'est le mécanisme de fragilisation **HIPT**.



Type of Alloy	Structure	Alloy Lattice Parameter, a, Å	Hydride Lattice Parameter, a, Å
AB	BCC	2.976	7.029
AB <sub>2</sub>	C14	4.866	4.902
	C15	6.939	7.158
AB <sub>5</sub>	CaCu <sub>5</sub>	5.003	5.395
A <sub>2</sub> B	(P6222)	5.205	5.463
	(Fddd)	5.284	5.411

Tableau 1-8 : Paramètre de maille avant et après hydrogénation [15].

Comme le montre le tableau, pour un composé AB de structure cubique centrée (BCC), il peut y avoir une augmentation du paramètre de maille de plus de 2 fois sa taille initiale après hydrogénation. Le cas de l'alliage AB est détaillé dans le Tableau 1-9 ci-dessous, cela concerne l'alliage TiFe, hydrogéné à 30 bars, à température ambiante, avec des variations significatives des paramètres de maille a, b, et c. Le second cas AB<sub>2</sub> représente le cas TiMn<sub>2</sub> qui lui aussi voit sa maille augmenter d'environ 3 %.

Non-hydrogenated	TiFe: $a = 2.9803(1) \text{ \AA}$
Hydrogenated (30 bar H <sub>2</sub> , RT)	TiFeH: 59 wt.%; $a = 2.9776(9) \text{ \AA}$ , $b = 4.545(1) \text{ \AA}$ , $c = 4.404(2) \text{ \AA}$
	TiFeH <sub>2</sub> : 15(4) wt.% $a = 7.059(6) \text{ \AA}$ , $b = 6.262(4) \text{ \AA}$ , $c = 2.811(1) \text{ \AA}$
	TiFe: 26(2) wt.%; $a = 2.9797(1) \text{ \AA}$

Tableau 1-9 : TiFe avec la mesure de la maille pour a, b et c avant et après hydrogénation [26].

Pour mieux comprendre la formation des hydrures, il est utile d'étudier l'enthalpie de formation  $\Delta H_f$ . De nombreuses études existent et s'appuient sur le modèle développé par Miedema et ses collaborateurs qui ont calculé à partir de la DFT la formation d'hydrure pour les cas les plus simples [27] puis étendues plus tard aux cas plus compliqués comme les binaires et les ternaires [28]. Une représentation des différentes enthalpies de formations pour chaque élément est donnée en Figure 1-15.

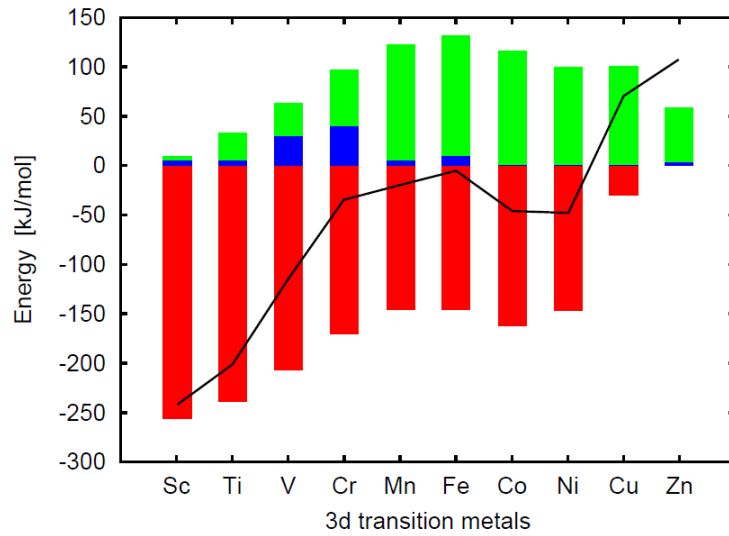


Figure 1-15 : Enthalpie de formation des hydrures pour différents métaux de transition calculée à partir de la Density Functionnal Theory (DFT). Les barres de couleurs rouges représentent  $E_{hydrate}$  celles de couleur bleues  $E_{transform}$  et celles en vertes  $E_{expansion}$  [29].

L'enthalpie de formation des hydrures peut être calculée comme une somme de trois termes, telle que :

$$\Delta H_f = E_{transform} + E_{expansion} + E_{hydrate} \quad \text{eq. 1.12}$$

Avec  $E_{transform}$ , l'énergie requise pour transformer la maille de l'hôte métallique en hydrure métallique,  $E_{expansion}$ , l'énergie requise pour dilater la maille afin de laisser un atome de H s'insérer et enfin  $E_{hydrate}$ , l'énergie d'insertion de l'hydrogène dans la matrice dilatée. Dans le cas du nickel, lorsqu'une phase hydrure  $\beta$  se forme, une étude en DRX a montré que la maille peut être agrandie de 5,8 % ce qui correspond, dans leur cas, à une expansion du volume de 18,3 % [30] mais également en solution solide  $\alpha$ , avec une très légère augmentation de la maille de 0,3525 à 0,3532 nm [31]. Notons qu'à température et pression ambiante le diagramme de phase Ni-H montre une limite de solubilité très faible à former des hydrures avec une concentration atomique de 0,2 % illustré en Figure 1-16.

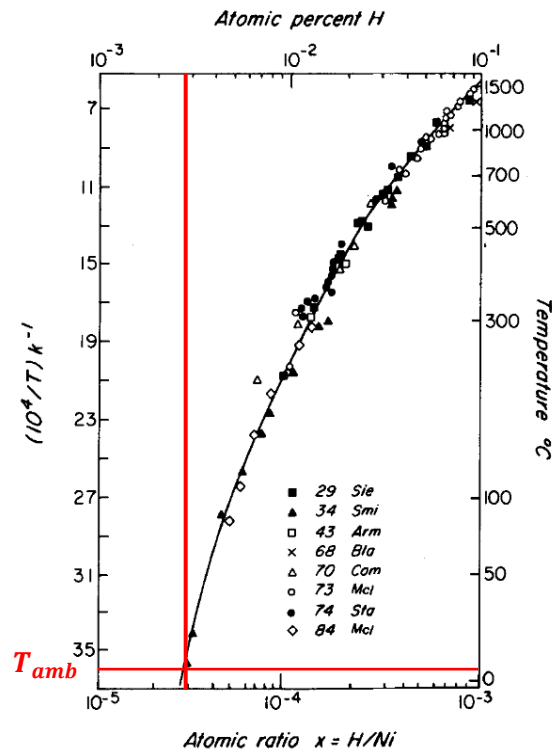


Figure 1-16 : Diagramme de phase du Ni-H à pression ambiante pour plusieurs température [30].

La Figure 1-15 montre que des métaux tels que le scandium et le titane favorisent la formation d'hydrures, tandis que le cuivre et le zinc eux seront moins propice à cette formation. On précise ici que les calculs ont été faits pour un atome d'hydrogène en position interstitiel tétraédrique pour les structures BCC et en octaédrique pour les structures cubiques à faces centrées (CFC). Ces valeurs théoriques obtenues par DFT peuvent être comparées aux valeurs expérimentales, comme le montre le Tableau 1-10 ci-dessous :



Compound	Structure	$\Delta H_f(\text{DFT})$ [kJ/mol H]	$\Delta H_f(\text{Exp})$ [kJ/mol H]
LiH	NaCl	-87	-116
NaH	NaCl	-43	-56.5
KH	NaCl	-41	-57.7
MgH <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	-32	-37
CaH <sub>2</sub>	Co <sub>2</sub> Si	-86	-94
SrH <sub>2</sub>	Co <sub>2</sub> Si	-84	-88
BaH <sub>2</sub>	Co <sub>2</sub> Si	-72	-86
ScH <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	-100	-100.5
TiH <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	-76	-68
V <sub>2</sub> H	$\beta_1$ -V <sub>2</sub> H	-42	-40.6
VH <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	-33	-16
NiH <sub>x</sub>	NaCl	-7.5	-4.5
YH <sub>3</sub>	BiF <sub>3</sub>	-79	-79.8
YH <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	-105	-114
PdH <sub>x</sub>	NaCl	-18	-20
LaH <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	-95	-104
LaH <sub>3</sub>	BiF <sub>3</sub>	-78	-82.5

Tableau 1-10 : Enthalpies de formation pour les hydrures métalliques binaire à partir de calculs DFT et comparé aux expériences [3].

On peut s'intéresser de plus près au titane qui sera un élément que l'on étudiera plus tard. On constate que les hydrures de titane seront donc majoritairement sous la forme  $TiH_2$  comme montré dans le Tableau 1-10 avec l'enthalpie de formation d'hydrure de titane minimale trouvé pour un  $x_{calc} = 2,03$  montré dans Tableau 1-11. Les valeurs sont représentées dans le tableau ci-dessous avec  $\Delta H_{calc} = -110$  kJ/mol  $H_2$ . On rappelle que 1 kJ/mol = 0,0104 eV/ $H_2$  ce qui revient donc à  $\Delta H_{calc} = -1,14$  eV/ $H_2$ .





Element A	$x_{calc}$	$\Delta H_{calc}(x_{calc})$	$eV/H_2(x_{calc})$	$\Delta H_{calc}(x_{expt})$	$eV/H_2(x_{expt})$	$\Delta H_{expt}$
Tb	2.91	-146	<b>-1,52</b>	-142	<b>-1,47</b>	-
Tc	0	0	<b>0</b>	-189	<b>-1,95</b>	-212
Th	3.19	-145	<b>-1,51</b>	-120	<b>-1,24</b>	-
Ti	2.03	-110	<b>-1,14</b>	-196	<b>-2,03</b>	-146
Tm	2.80	-147	<b>-1,52</b>	-111	<b>-1,15</b>	-136
U	2.26	-97	<b>-1,00</b>	-137	<b>-1,42</b>	-
V	1.46	-58	<b>-0,60</b>	-188	<b>-1,94</b>	-224
W	0	0	<b>0</b>	-65	<b>-0,67</b>	-84
Y	2.95	-145	<b>-1,50</b>	-35	<b>-0,36</b>	-40 <sup>h</sup>
Yb	2.77	-142	<b>-1,47</b>	-75	<b>-0,77</b>	-70
Zn	1.10	-23	<b>-0,24</b>	-	<b>0</b>	-
Zr	2.62	-148	<b>-1,54</b>	-142	<b>-1,47</b>	-
				-188	<b>1,94</b>	-228
				-153	<b>-1,58</b>	-
				-178	<b>-1,84</b>	-182
				+7	<b>0,07</b>	-
				-182	<b>-1,88</b>	-164

Tableau 1-11 : Tableau des enthalpies de formation des hydrures métallique. Ces valeurs sont exprimées en kJ/mol  $H_2$ .  $x_{calc}$  représente la quantité d'hydrogène calculée qui minimise  $\Delta H(AH_x)$  et  $x_{expt}$  la quantité d'hydrogène observée durant les expériences [33].

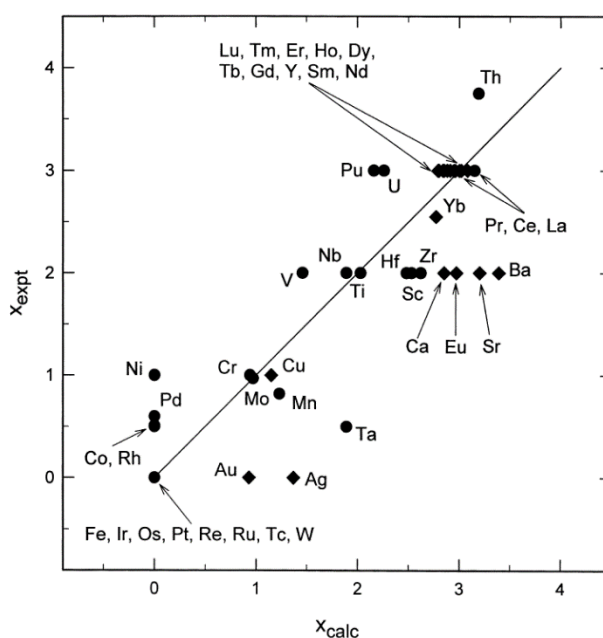


Figure 1-17 : Comparaison entre la quantité d'hydrogène observée  $x_{expt}$  et celle prédite avec le calcul DFT  $x_{calc}$  dans le cas d'un hydrure binaire pour les métaux de transition [34].



La Figure 1-17 montre que le calcul DFT permet de prédire avec précision l'enthalpie de formation des hydrures métalliques illustrant une relative corrélation entre la théorie et l'expérience. Cela nous permet également de nous rendre compte que la formation d'hydrure dans le cas du fer et du tungstène est quasi-nulle, tandis que pour le titane, la formation de l'hydrure  $TiH_2$  est préférentielle. Concernant le nickel, il a tendance à former des hydrures métastables qui d'après les expériences serait plutôt du  $NiH$  avec  $x_{expt} = 1$ . Un récapitulatif des différents hydrures formés pour chaque élément a été répertorié et réadapté dans le Tableau 1-12 ci-dessous.

<b>H</b>																	<b>He</b>
<b>LiH</b>	<b>BeH</b>											<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Ne</b>
<b>NaH</b>	<b>MgH<sub>2</sub></b>											<b>AlH<sub>3</sub></b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Ar</b>
<b>KH</b>	<b>CaH<sub>2</sub></b>	<b>ScH<sub>2</sub></b>	<b>TiH<sub>2</sub></b>	<b>VH</b> <b>VH<sub>2</sub></b>	<b>CrH</b> <b>CrH<sub>2</sub></b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>NiH</b>	<b>CuH</b>	<b>ZnH<sub>2</sub></b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>	<b>Kr</b>
<b>RbH</b>	<b>SrH<sub>2</sub></b>	<b>YH<sub>2</sub></b> <b>YH<sub>3</sub></b>	<b>ZrH<sub>2</sub></b>	<b>NbH</b> <b>NbH<sub>2</sub></b>	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>PdH</b>	<b>Ag</b>	<b>CdH<sub>2</sub></b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>	<b>Xe</b>
<b>CsH</b>	<b>BaH<sub>2</sub></b>	<b>LaH<sub>3</sub></b>	<b>HfH<sub>2</sub></b>	<b>TaH</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	<b>Po</b>	<b>At</b>	<b>Rn</b>
		<b>AcH<sub>2</sub></b>															

Tableau 1-12 : Tableau périodique réadapté montrant les occurrences des hydrures binaires. En rouge sont représentés les hydrures possédant un atome H, en bleu lorsque l'hydrure possède deux atomes H et enfin en violet pour les rares cas où l'hydrure possède trois atomes de H [28] [35].

Il est possible d'approfondir l'étude en comparant les enthalpies de formation des hydrures ternaires à celles des hydrures binaires pour observer l'influence d'un élément sur un autre.

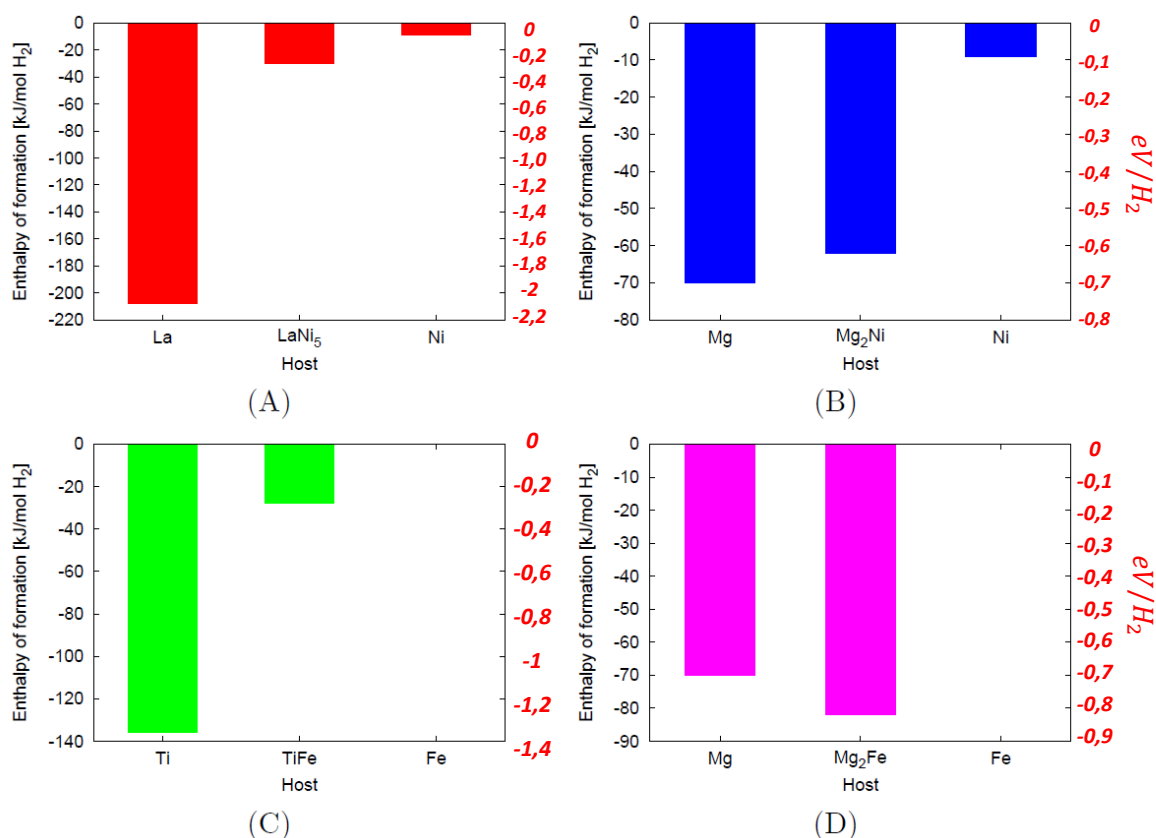


Figure 1-18 : Enthalpie de formation des hydrures ternaire et comparaison avec leur binaire correspondant. Cas A :  $LaH_2$ ,  $LaNi_5H_6$  et  $NiH$ . Cas B :  $MgH_2$ ,  $MgH_2NiH_4$  et  $NiH$ . Cas C :  $TiH_2$ ,  $TiFeH_2$  et  $FeH$ . Cas D :  $MgH_2$ ,  $Mg_2FeH_6$  et  $FeH$ . [32].

On remarque finalement que la valeur de l'enthalpie de formation d'un hydrure ternaire se retrouve systématiquement entre les deux valeurs des enthalpies de formation des éléments pris individuellement comme illustré en Figure 1-18. Prenons par exemple le cas C en Figure 1-18c, l'enthalpie de formation du  $TiH_2$   $\Delta H_f = -135 \text{ kJ/mol } H_2$  ou  $\Delta H_f = -1,40 \text{ eV}/H_2$ , pour le  $FeH$   $\Delta H_f = 0 \text{ kJ/mol } H_2$  et pour  $TiFeH_2$   $\Delta H_f = -30 \text{ kJ/mol } H_2$  ou  $\Delta H_f = -0,31 \text{ eV}/H_2$ . L'influence du fer sur l'enthalpie de formation d'hydrure est considérable avec une augmentation d'environ 70 % là où dans le cas B en Figure 1-18b, le nickel a moins d'influence sur Mg par exemple (augmentation d'environ 14 %).

#### 1.4.2 Fragilisation par décohésion

Lorsque l'hydrogène pénètre la matière, il peut faciliter la fracture du matériau par le mécanisme de fragilisation **HID** ou **HEDE**. Cette fragilisation est observable, par exemple, dans les aciers à haute résistance grâce à la microscope électronique à balayage (MEB) comme le montre la Figure 1-19 ci-dessous des images de surface à l'endroit où a eu lieu la rupture en traction.

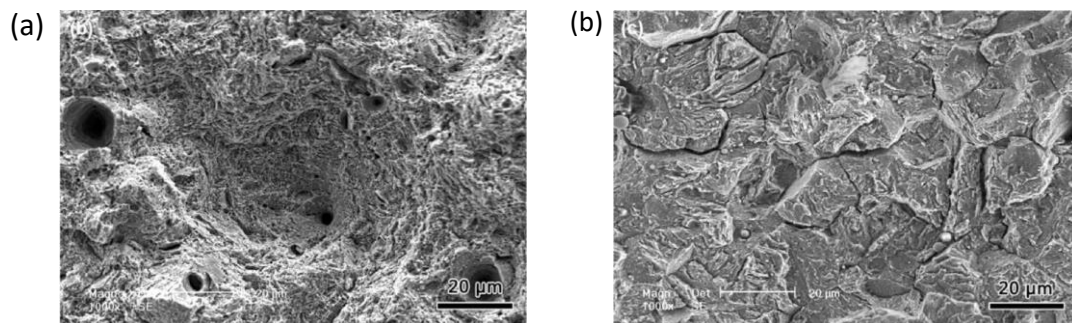


Figure 1-19 : Images MEB d'un acier de haute résistance (AISI 4140) après fracture durant un essai de traction. (a) Sans chargement en hydrogène : fracture avec déformation ductile et formation de micro-vides. (b) Avec chargement en hydrogène par électropolissage via une solution contenant 25% d'acide perchloridrique et 75% d'acide acétique : fracture intergranulaire autrement appelé fracture par décohésion [36].

Le chargement en hydrogène avec cette méthode permet une étude qualitative de son influence sur le matériau, mais non quantitative. En effet, ce type de chargement ne permet pas de contrôler la quantité d'hydrogène qui a diffusée au sein du matériau. Cela reste donc une bonne méthode pour étudier l'impact de l'hydrogène mais reste limité à des imageries de fracture. Ce phénomène de fracture par décohésion lié à la présence de l'hydrogène a été largement documenté dans la littérature [37] [38] [39] [40] [41].

L'hydrogène lorsqu'il est présent au sein du matériau à l'état solide  $H$  peut se regrouper en  $H_2$  à l'état gazeux et ainsi former des bulles de gaz au sein de la matière entraînant une autre fragilisation encore plus importante. Les mécanismes régissant la formation de ces bulles de gaz ont été résumés par Condon en 1993 [42] qui a compilé plusieurs études sur le sujet, détaillant les méthodes de chargement en hydrogène, leur énergie d'implantation et les matériaux cibles. La Figure 1-20 ci-dessous illustre les différents cas proposés.

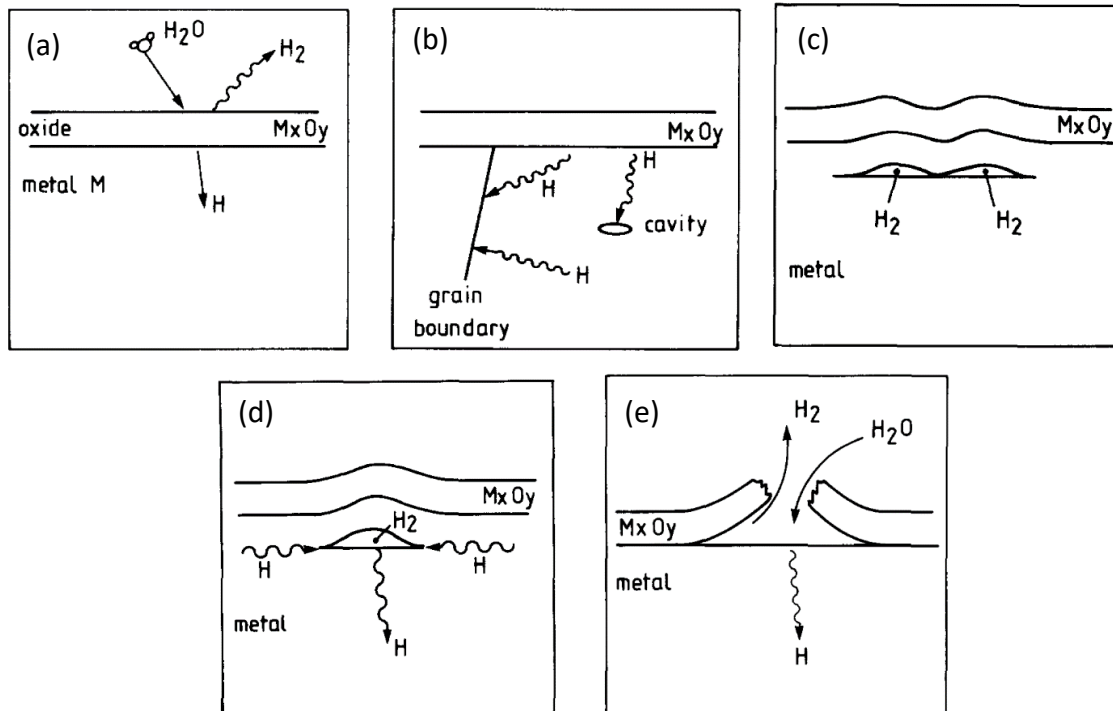


Figure 1-20 : Schémas des différents mécanismes de formation de bulles de gaz  $H_2$  au sein d'un métal. (a)  $H_2O$  se dépose à la surface du métal et se dissocie en  $H_2$  et  $O$ , formant ainsi une couche d'oxyde  $M_xO_y$ . Une fois  $H_2$  à la surface du métal, il peut alors soit être désorbé de la surface soit se dissocier en  $H$  et pénétrer le matériau. (b)  $H$  peut être piégé dans une cavité ou alors ségréger dans un joint de grains. (c) et (d) Possible regroupement de  $H$  et formation de bulles de gaz dans le métal (e) jusqu'à un possible éclatement visible depuis la surface [42].

Dans cet article, Condon distingue deux types de pièges, les sites de pièges insaturables « *UnSaturable Trap* » *UST* comme par exemple les joints de grains qui peuvent piéger une quantité d'hydrogène sans être saturé contrairement à un site de piège saturable « *Saturable Trap* » *ST* comme les amas de lacunes ou les sites interstitiels qui ont une capacité limitée de piégeage.

Pour aller plus loin, des études se sont intéressés à l'influence de  $H$  sur l'énergie de cohésion afin de mieux comprendre la fragilisation des matériaux.

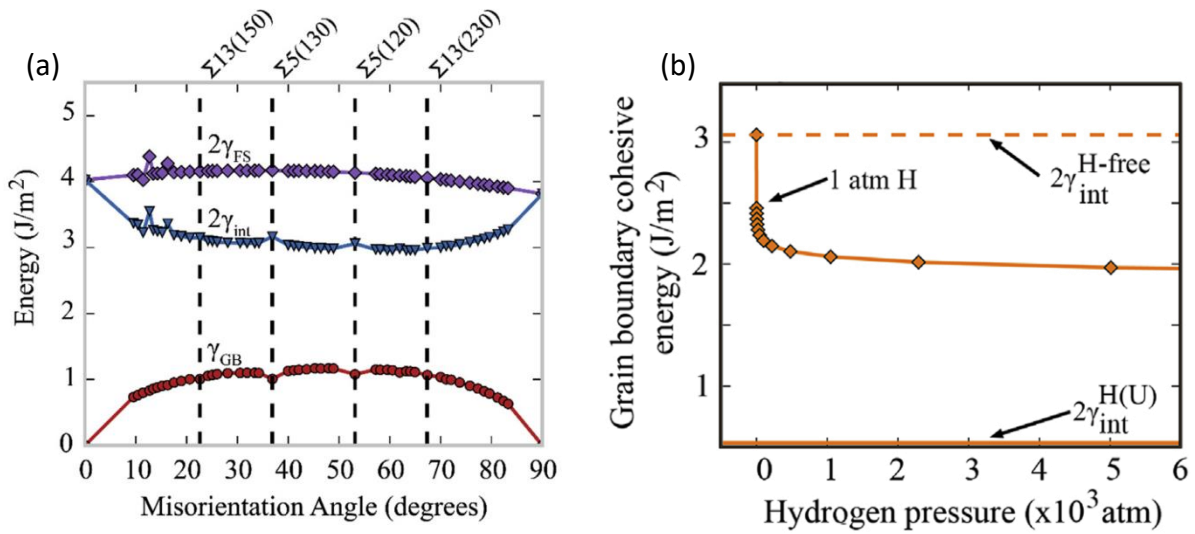


Figure 1-21 : Calcul DFT de l'énergie de cohésion pour différents angles de joints de grains en fonction de la quantité d'hydrogène dans le cas du Fer. (a) Energy de cohésion aux joints de grain pour différents angles d'orientation. (b) Energie de cohésion aux joints de grain suivant la pression d'hydrogène [43].

Comme montré en Figure 1-21a et Figure 1-21b, l'hydrogène fait baisser l'énergie de cohésion aux joints de grains jusqu'à saturation. Cet abaissement peut atteindre jusqu'à 37 %, ce qui explique les fractures intergranulaires observées. L'hypothèse selon laquelle l'hydrogène pouvait réduire l'énergie de cohésion a été proposée pour la première fois en 1926, lors d'essais de traction sur du fer, avec et sans chargement en hydrogène [44].

En 2013 [45] et 2014 [46], une tentative d'explication plus approfondie sur le rôle de l'hydrogène dans cet abaissement de l'énergie de cohésion a été proposée grâce à des calculs *ab-initio*. Dans ces deux articles il a été démontré que, dans les mailles cubique à faces centrées (CFC) l'hydrogène a tendance à se positionner dans un site octaédrique dans la majorité des cas, sauf pour l'Al, l'Au, le Ca et le Pb [47]. Cela abaisse l'enthalpie de formation des lacunes du système, augmentant ainsi la concentration maximale de lacunes à l'équilibre, comme le montre la Figure 1-22 dans la phase ferrite  $\alpha$  du fer et dans le nickel.

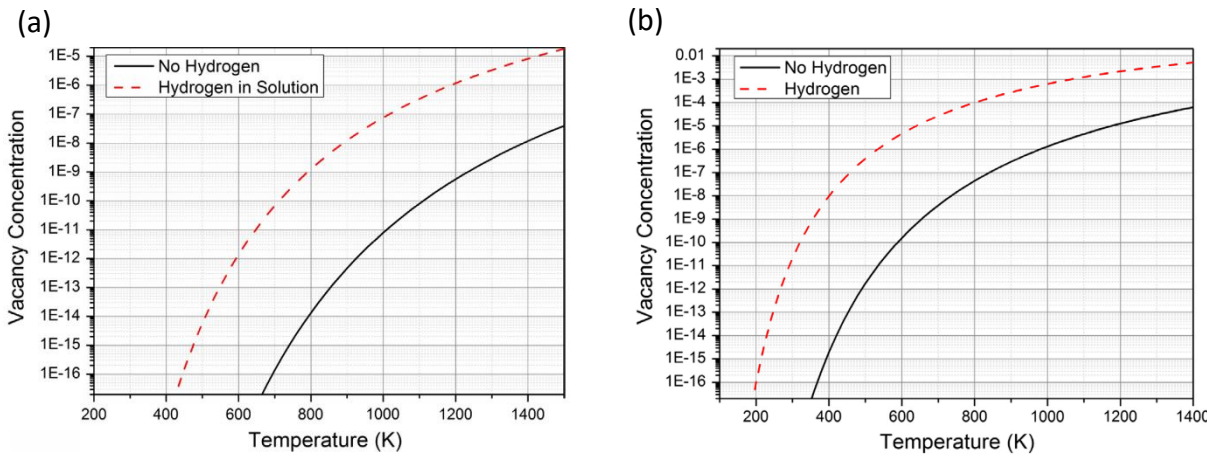


Figure 1-22 : Diagramme des concentrations de lacunes à l'équilibre. (a) Dans le cas du système  $\alpha$ -Fe. (b) Dans le cas du système FCC-Ni. La ligne noire représente la concentration maximale de lacunes attendue dans le système sans présence de H. La ligne en pointillé rouge représente la concentration maximale de lacunes attendue dans le système avec présence de H en excès [45].

Cet abaissement de l'enthalpie de formation des lacunes peut entraîner une diminution de l'énergie de cohésion [48] [49], un processus connu sous le nom de fragilisation par formation de lacunes induite par l'hydrogène (**HESIV**), et également une réduction de la température de fusion  $T_m$  [50] [51] [52]. Les figures ci-dessous montrent la relation entre l'énergie de cohésion, l'énergie de formation des lacunes, et la température de fusion pour plusieurs métaux.

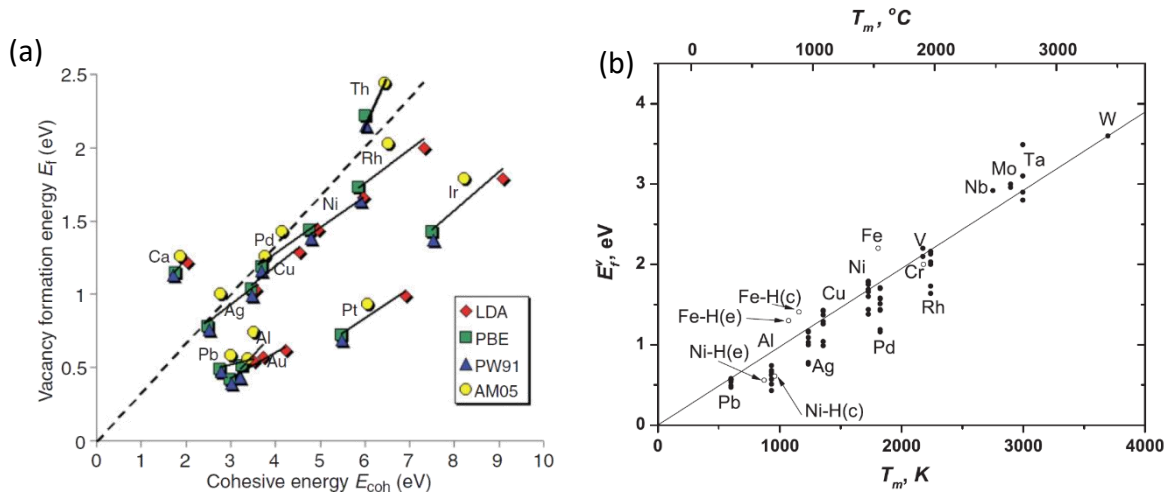


Figure 1-23 : (a) Diagramme des énergies de formation de lacunes suivant l'énergie de cohésion avec différents modèles, Local Density Approximation (LDA), Perdew Burke Ernzerhof (PBE), Perdew Wang (PW91) et Armiento Mattsson (AM05) [49], (b) suivant la température de fusion pour différents système [45].

D'après les graphiques en Figure 1-23, il existe une relation linéaire entre la réduction des énergies de formation des lacunes, la réduction de l'énergie de cohésion (Figure 1-23a), ainsi que de la température de fusion (Figure 1-23b). Pour cette dernière le coefficient de pente est approximé à 1/3 tel que :  $E_{vac} = \frac{1}{3}E_{coh}$ . Bien que ces modèles soient à l'échelle atomistique, d'autres modèles, à l'échelle mésoscopique, ont également été développés.

Un modèle qualitatif à l'échelle mesoscopique a été proposé pour expliquer la relation entre l'abaissement de la contrainte à la fracture et la concentration d'hydrogène dans le matériau par Zinbi et Bouchou en 2009 [53] avec l'équation présentée ci-dessous.

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{2E\gamma_e}{\pi l}} \quad eq. 1$$





Avec  $\sigma_f$  représentant la contrainte nécessaire pour propager une fissure de longueur  $2l$ ,  $E$  le module d'Young et  $\gamma_e$  l'énergie de surface. L'abaissement de cette contrainte peut être exprimée en fonction de la concentration en H dans le matériau appelé  $C_1$  tel que :

$$\sigma_{f,H} = \sigma_f - \beta C_1^\eta \quad \text{eq. 2}$$

Avec  $\beta$  et  $\eta$  des paramètres ajustés aux résultats expérimentaux. Cette équation représente donc l'hydrogène qui diffuse à la pointe d'une fissure facilitant ainsi sa propagation dans l'échantillon. Ce modèle a été confirmé et approfondi par Ohata en 2011 [54] grâce à de nombreux essais de traction sur des aciers à haute résistance, montrant une saturation de la réduction de la contrainte avec la concentration en hydrogène, illustré en Figure 1-24. Cet abaissement, comme le rappelle Ohata, est lié à l'énergie de cohésion du matériau qui a diminué due à la diffusion de l'hydrogène.

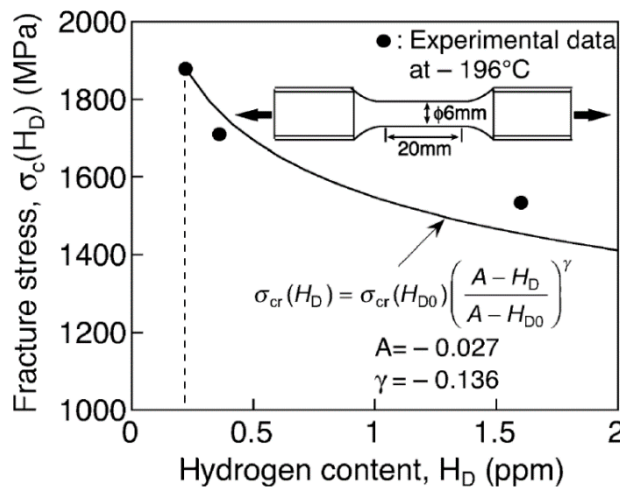


Figure 1-24 : Diminution de la contrainte à la rupture en MPa en fonction de la concentration d'hydrogène en ppm lors d'essais de traction sur des aciers à haute résistance [54].

Un autre phénomène de décohésion par l'hydrogène plus complexe a été observé, impliquant un carbure présent sur un joint de grains [55]. Comme illustré en Figure 1-25, l'hydrogène, piégé par les dislocations (représenté en bleu), se déplace sous contrainte vers le joint de grains et se retrouve finalement piégé à l'interface entre le carbure et la matrice (représenté en vert), il peut également se trouver en site interstitiel dans le réseau de la matrice (représenté en rouge). Notons que ce

mouvement peut être facilité par l'hydrogène qui réduit également la contrainte nécessaire au déplacement des dislocations, augmentant ainsi leur mobilité [56] [57], bien que dans l'aluminium l'effet l'inverse ait été observé [58]. L'hydrogène, une fois piégé sur le carbure au joint de grains, peut provoquer une fragilisation à l'interface carbure/matrice ou plus largement une fracture intergranulaire.

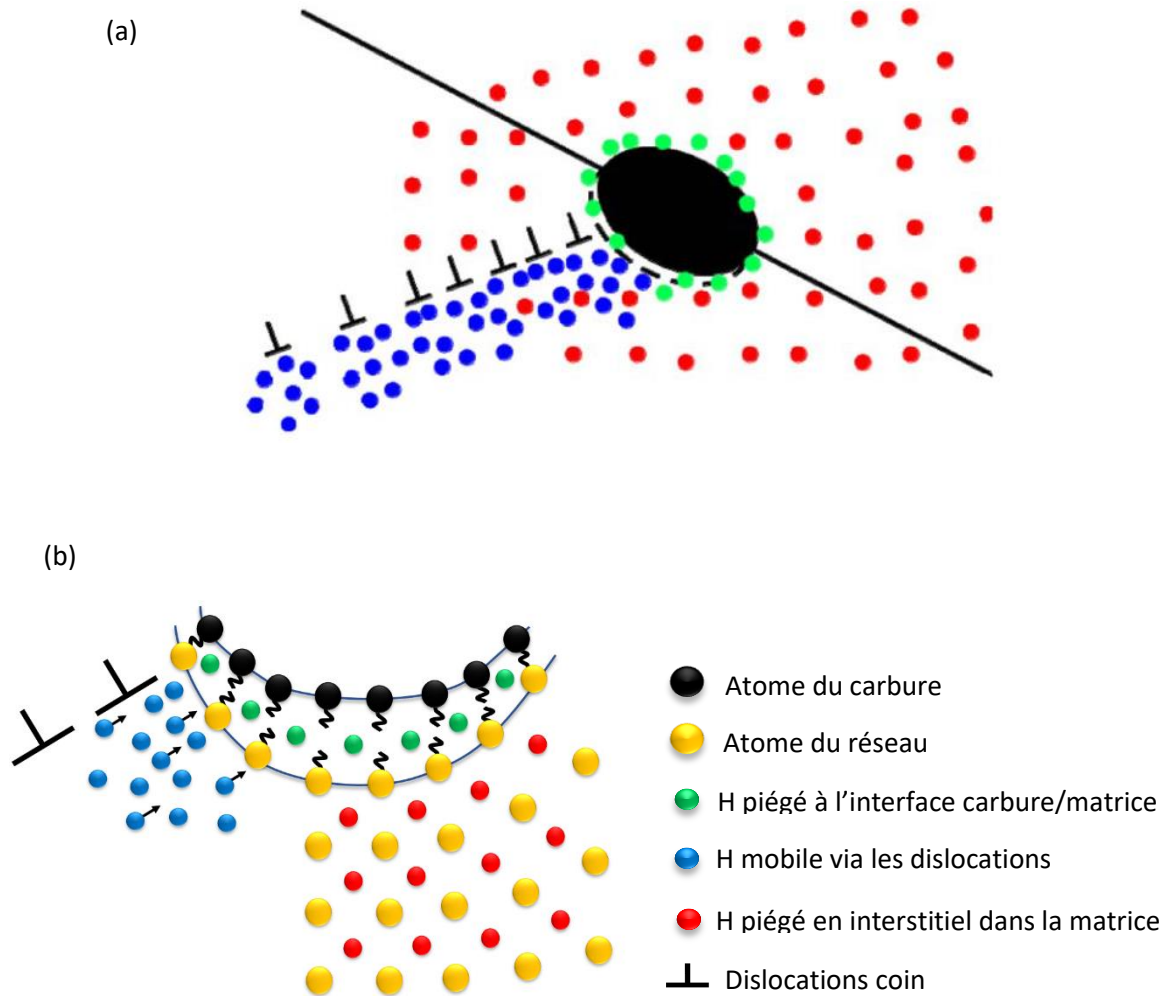


Figure 1-25 : (a) Représentation d'une fragilisation par l'hydrogène à un joint de grains dans un cas complexe. L'hydrogène est piégé et déplacé par les dislocations représentés en bleu, l'hydrogène piégé par le carbure représenté en vert et l'hydrogène piégé dans la matrice en interstitiels représenté en rouge [55] (b) représentation plus proche de l'interface carbure/matrice.



### 1.4.3 Diminution de la ductilité et augmentation de la limite élastique

L'hydrogène peut réduire la ductilité d'un matériau, c'est-à-dire sa capacité à se déformer sous contrainte sans se rompre. Ces études de ductilité sont effectuées généralement grâce à des tests de tractions. Cela permet d'estimer les propriétés mécaniques d'un matériau comme son module d'Young, sa limite d'élasticité, sa contrainte à la rupture, etc... De nombreux tests de traction ont été faits avec des matériaux métallique avec et sans chargement en hydrogène [59] [60] [61] [62] [63]. Cette diminution de la ductilité, ainsi qu'une augmentation de la limite élastique et du module de Young, ont été observées dans de nombreux essais de traction, comme le montrent les figures ci-dessous pour des aciers maraging en Figure 1-26 et des alliages de nickel et de fer en Figure 1-27.

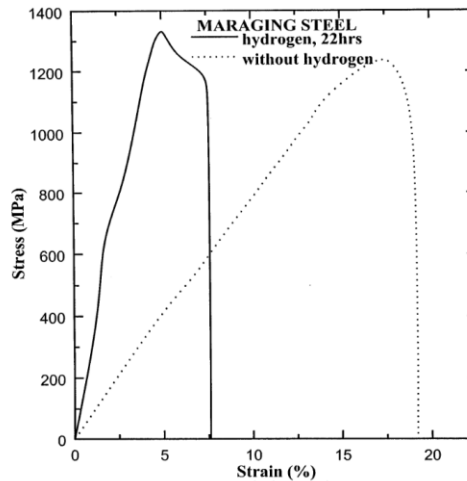


Figure 1-26 : Essais de traction à température ambiante sur un acier maraging avec et sans chargement en hydrogène. La courbe en pointillés représente la courbe de traction sans chargement en hydrogène. La courbe noire représente l'essai de traction avec un chargement électrolytique en hydrogène pendant 22 heures [63].

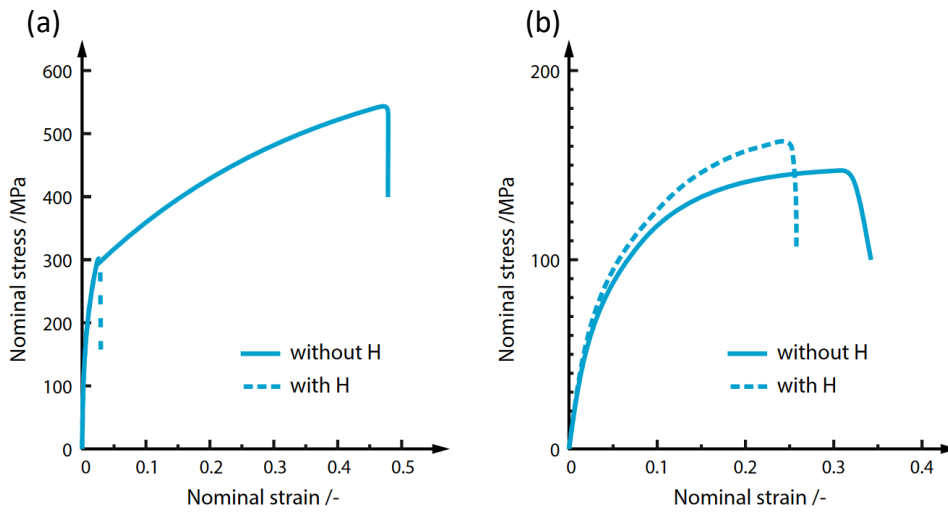


Figure 1-27 : Essais de traction avec et sans hydrogène dans deux cas. Cas (a) un alliage de nickel, cas (b) du fer à partir des données adaptés expériences menés par Nagumo en 2004 [64].

Cette diminution de la ductilité est expliquée par Nagumo [64], qui a montré qu'une concentration relativement élevée en hydrogène dans le matériau augmente la concentration de lacune augmente, entraînant la coalescence de ces dernières en micro-vides [65] [66]. Cela facilite la propagation des fissures et diminue la ductilité. Ce phénomène, nommé Hydrogen-Enhanced Strain-Induced Vacancy formation (**HESIV**), est couplé au mécanisme de Hydrogen Enhanced Localised Plasticity (**HELP**), pour aboutir à la fragilisation. Effectivement, **HESIV** seul ne produit pas de fragilisation notable, mais son couplage avec **HESIV** peut entraîner des mécanismes de décohésion **HID** ou **HEDE**. Ce couplage de mécanisme a été expliqué par Neeraj en 2012 [67] et se trouve illustré en Figure 1-28 ci-dessous.

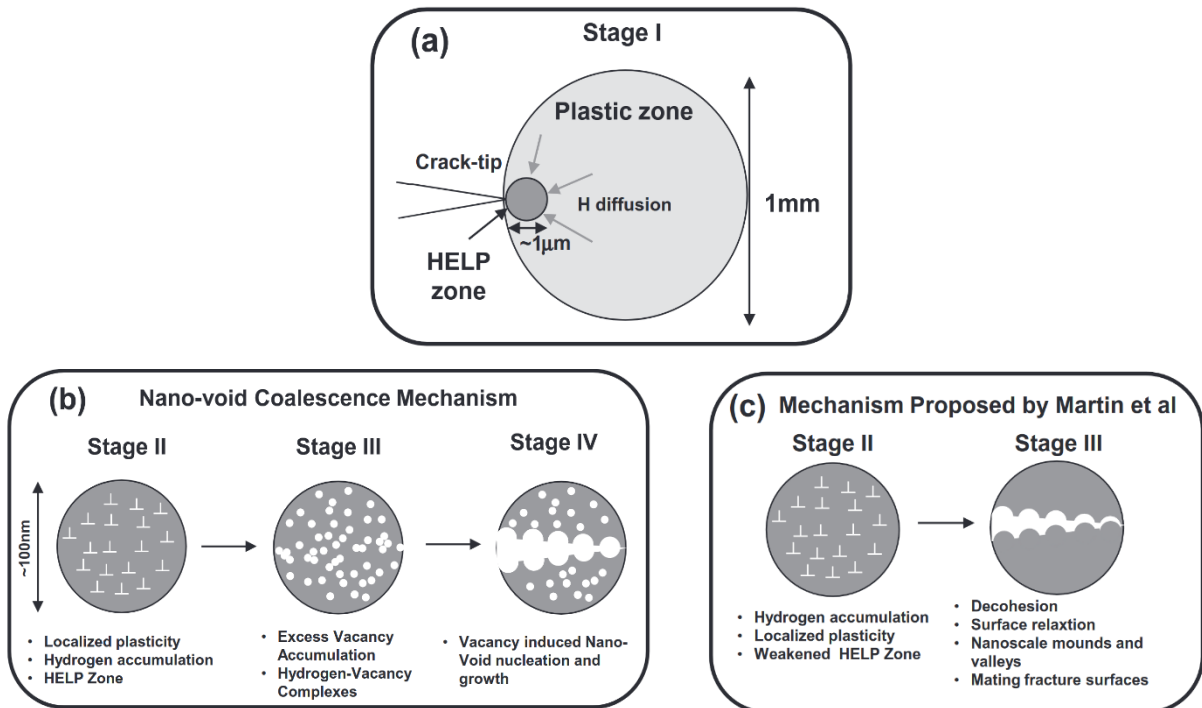


Figure 1-28 : Schéma expliquant la formation de nanovides due à la présence d'hydrogène. (a) Stage I : Une zone plastique est créée à la tête de la fissure. L'hydrogène va être attiré par cette zone, que l'on appellera HELP zone. (b) Stage II : Cette accumulation d'hydrogène va augmenter la densité de dislocations. Stage III : La densité de lacunes va également augmenter, on parle alors de complexes lacune-H. Stage IV : L'accumulation de lacunes va créer des nanovides et faciliter la propagation de la fissure. (c) Concernant le stage III, un modèle alternatif proposé par Martin et al. [68] suggère plutôt une décohésion en dernière étape.

Il a été montré également que l'hydrogène diminue les forces répulsives entre les dislocations [69] [70], favorisant ainsi leur mobilité [71] [72] comme le confirme plusieurs études précédemment citées. Ces dislocations peuvent ensuite s'accumuler contre des obstacles, par exemple, tels que les joints de grains ou les carbures. Étant donné que l'hydrogène a tendance à être attiré par les champs de contrainte entourant une dislocation comme le montre la Figure 1-28a au-dessus, il peut former ce que l'on appelle une atmosphère de Cottrell, introduit par A.H Cottrell en 1948 [73]. Notons que l'impact de cette atmosphère de Cottrell d'hydrogène sur les propriétés des matériaux n'est pas encore entièrement compris à ce jour. Certaines études ont montrés qu'elle peut entraîner une diminution de la limite d'élasticité en masquant le champ de contrainte élastique devant les dislocations, ce phénomène est souvent désigné par le terme « shielding effect » ou effet d'écrantage [74] [75] [76] [77] [78] [79]. Cependant, d'autres études réfutent cette théorie, affirmant que l'hydrogène n'a pas d'effet d'écrantage sur les dislocations mobiles [80] [81] [82], ou bien uniquement



au tout début du déplacement de la dislocation, effet alors négligeable [83]. Néanmoins l'hydrogène peut abaisser la contrainte critique nécessaire pour faire propager des fissures ou déplacer les dislocations [84] [85] [86] et ainsi améliorer leur mobilité. Cette observation a été confirmée à plusieurs reprises [87] [88] [89] notamment dans le cas du Ni. Dans ce système l'hydrogène a tendance à favoriser la déformation localement plutôt que la décohésion [90].

#### 1.4.4 Piégeage de l'hydrogène

Le piégeage de l'hydrogène se révèle être une solution à la fois pour le stockage que pour la prévention à la fragilisation. En effet, pour atténuer tous ces mécanismes de fragilisation par l'hydrogène précédemment décrits, de nombreuses études se sont intéressées aux mécanismes de piégeage de l'hydrogène [91] [92] [93] [94] [95] [96] [97] [98] [99] [100] [101] [102]. Lorsque l'hydrogène pénètre dans le matériau, il peut être capturé par différents types de pièges, l'empêchant ainsi d'atteindre les sites de fragilisation comme les sites interstitiels, les joints de grains, ou les dislocations.

Dans cette partie nous allons examiner les différents types de pièges existant pour l'hydrogène, leur énergie de piégeage ainsi que les méthodes utilisées pour les caractériser. Généralement, on distingue deux types de pièges, les pièges réversibles et irréversibles. Parmi les pièges réversibles, on peut distinguer deux sous-catégories, les pièges diffusibles, où l'hydrogène s'échappe sans apport thermique et ceux nécessitant un léger apport thermique, par exemple, chauffer légèrement l'échantillon de sorte à obtenir une température légèrement supérieure à celle ambiante. Dans ces cas, l'énergie de piégeage peut être définie comme  $E_{trap} < 0.6 \text{ eV/atom}$  ou  $E_{trap} < 58 \text{ kJ/mol}$ . En revanche, un piège irréversible correspond à un site dont l'énergie de piège  $E_{trap} > 0.6 \text{ eV/atom}$ , rendant difficile l'extraction de l'hydrogène du piège sans un apport thermique considérable.



Table 4 Common hydrogen traps with their corresponding binding energies.

Class	Trap Type	Binding Energy $E_b$ (kJ/mol)	Comment	Technique (Material)	Ref.
Precip.	Mo <sub>2</sub> C	22-28	peak aged	EP	[77]
	Mo <sub>2</sub> C	21-29	fine precip.	EP	[78]
	VC	17	coherent	EP	[79]
	V <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	30	coherent	TDA (LCS)	[80]
	Fe <sub>3</sub> C	21-29	-	EP	[78]
	Fe <sub>3</sub> C	84	incoherent	LR (MCS)	[81] [21]
	Epsilon carbide	13	-	TDA	[82]
	AlN	65	-	LR	[83]
	AlN	>83.94	-	LR	[83]
	TiC	94	incoherent	LR	[83]
	TiC	77-95	semi-coherent	LR	[33]
	TiC	87	incoherent	TDA (MCS)	[84]
Phases	Retained austenite	45		TDA (MCS)	[85]
	Retained austenite	55		(DPS)	[81] [86]
Defects	Dislocations	26-29	5-15 atoms/nm	TDA+EP	[87]
					[88]
					[89]
					[90]
					[91]
	Grain boundary	17		(PI)	[92]
	Grain boundary	53-59	high angle	LR	[33]
	Voids	21		LR	[33]

Tableau 1-13 : Liste des pièges possibles dans le Fe-Ti avec leur énergie de piège respective [92].

Parmi les différents types de piège identifiés, on observe que le précipité  $V_4C_3$  présente une énergie de piège d'environ  $58 \text{ kJ/mol}$ , déterminée par des tests de désorption thermique (TDA) illustré dans le Tableau 1-13. En 2018, grâce à l'étude en SAT menée par Takahashi et al. [103] a permis d'observer le deutérium piégé sur un précipité de carbure de vanadium  $V_4C_3$  dans un acier, comme le montre la Figure 1-29 ci-dessous. Ils ont également réalisé des tests TDS pour estimer l'énergie de piégeage associée à ces carbures, révélant deux valeurs distinctes,  $24,8 \text{ kJ/mol}$  (ou  $0,257 \text{ eV/particule}$ ) pour une précipitation de 8h et  $59,6 \text{ kJ/mol}$  (ou  $0,617 \text{ eV/particule}$ ) pour une précipitation de 16 heures à  $610 \text{ }^\circ\text{C}$ .

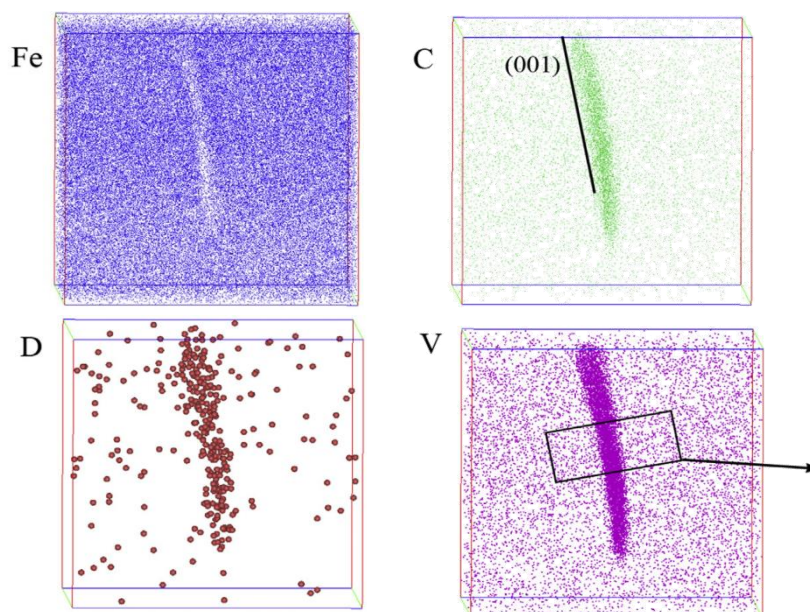


Figure 1-29 : Volume 3D de SAT montrant le deutérium piégé sur un précipité de carbure de vanadium  $V_4C_3$  dans le système Fer.

Table VI. Classification of the Traps Present in Fe-Ti and Fe-Ti-C Alloys Used in This Study

Nature of the Trap	Character of the Trap at Room Temperature	$E(\text{Trap-H}), \text{eV}$
Titanium carbide particle (TiC)	Irreversible	0.98 0.8 to 0.98 <sup>4</sup>
Grain Boundary	Reversible	0.27 <sup>36</sup> 0.55 to 0.61 <sup>4</sup>
Dislocation	Reversible	0.25 <sup>35</sup>
Titanium substitutional atom	Reversible	0.27
Lattice site	Very reversible diffusion site	0.08 <sup>31</sup>

Tableau 1-14 : Tableau représentant la liste de pièges avec leur énergie de piège respective [96].

Les énergies de piégeage les plus élevées sont généralement observées en présence de carbures. Par exemple, dans les tableaux Tableau 1-13 et Tableau 1-14, le  $TiC$  et le  $Fe_3C$  présentent les énergies de liaisons les plus fortes avec l'hydrogène. Takahashi et al. [104] avaient déjà observé, en 2010, le piégeage du deutérium sur les carbures de titane. Pour approfondir cette étude, Lin et al. [105] se sont intéressés aux piégeages de l'hydrogène par la co-précipitation du cuivre  $\epsilon$  et du carbure de titane  $TiC$ .



Ils ont montré que la co-précipitation permettait de piéger plus profondément l'hydrogène que lorsque ces précipitations se produisent indépendamment.

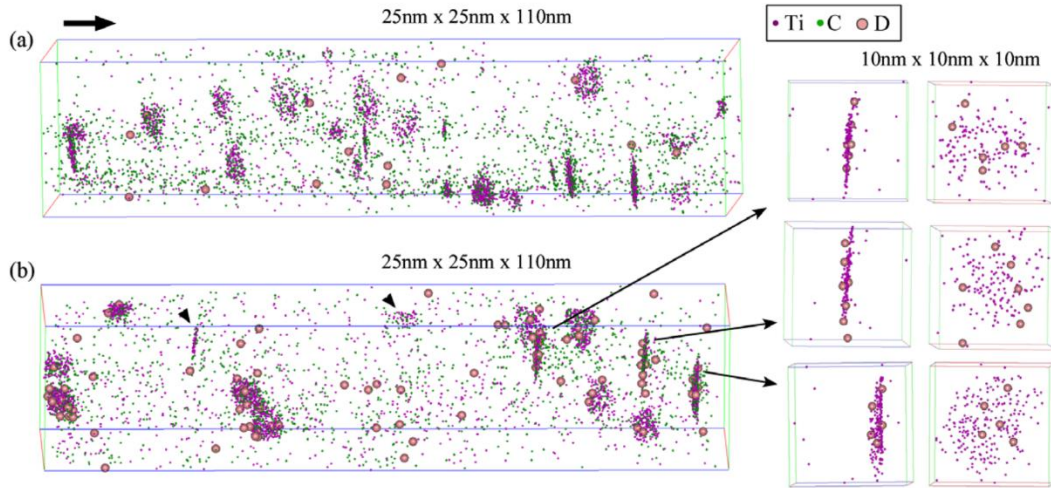


Figure 1-30 : Volume 3D SAT d'un acier avec plusieurs précipités de carbure de titane (violet) ainsi que le deuterium piégé (rose) [105].

Ces estimations d'énergie de pièges peuvent être obtenues soit par calcul *ab-initio* soit par des méthodes expérimentales telles que les essais de spectroscopie par thermo-désorption appelé « TDS » pour Thermal Desorption [106] [107] [108] [109] [110] [111] [112] [113] [114]. La méthode TDS consiste à chauffer un échantillon contenant de l'hydrogène à une vitesse définie,  $\phi$ , puis à mesurer les éléments chimiques dégazés à différentes températures  $T_p$ . Cette procédure permet de déterminer l'énergie d'activation  $E_a$  de chaque piège, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour libérer l'hydrogène de son piège (voir équation ci-dessous) [115].

$$\frac{\partial(\phi/T_p^2)}{\partial(1/T_p)} = \frac{-E_a}{R} \quad \text{eq. 1.13}$$

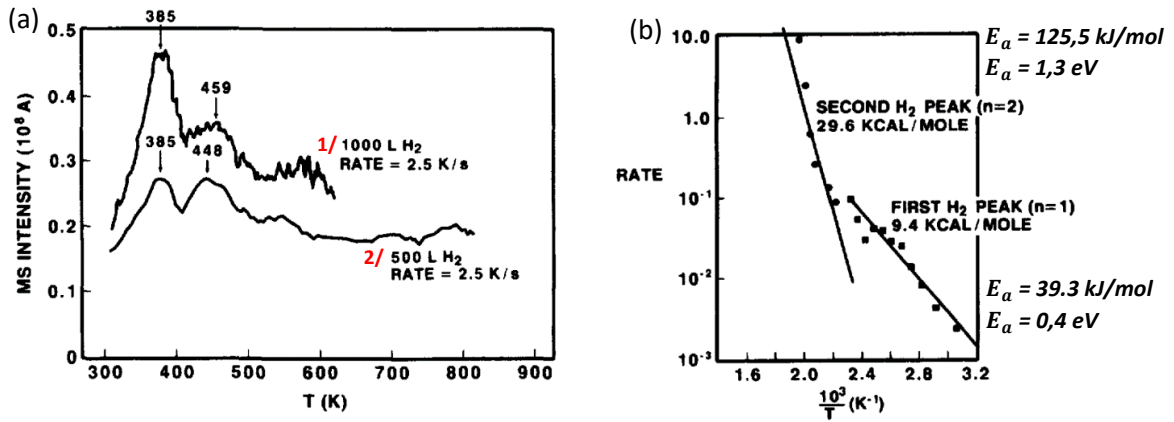


Figure 1-31 : (a) Spectre TDS d'un échantillon de nickel avec une vitesse de chauffage de 2.5 K/s dans deux cas d'exposition : 1/ exposé à 1000 L et 2/ exposé à 500 L de H<sub>2</sub>. (b) L'estimation de l'énergie d'activation des deux pics à 385°C et 459 °C dans le cas des 1/ avec 1000 L d'exposition grâce à l'étude des pentes [114].

L'étude TDS représenté en Figure 1-31 révèle la présence de deux types distincts de pièges dans le nickel. Le premier est un piège peu profond, diffusible, avec une énergie de 0,4 eV tandis que le second est un piège plus profond avec une énergie de 1,3 eV. Ces données seront particulièrement utiles pour l'analyse de l'implantation d'hydrogène in-situ dans le nickel.

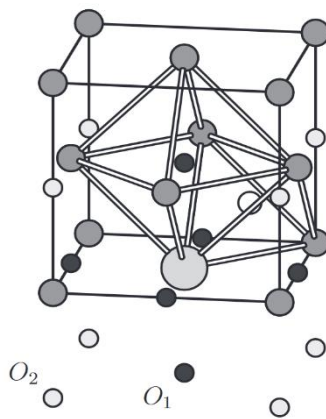


Figure 1-32 : Schéma de la structure d'un cubique à face centré CFC typique du nickel avec ses 2 types de sites octaédrique O<sub>1</sub> et O<sub>2</sub> représenté en noir et gris clair respectivement [116].



Dans le cas du nickel, dont la structure est cubique à face centrée représentée en Figure 1-32, l'hydrogène se trouve piégé avec une énergie de liaison plus élevée au site octaédrique  $O_1$ , affichant une énergie de -0,259 eV, représentée en noir sur la Figure 1-32 et répertorié dans le Tableau 1-15. Le site  $O_1$  est suivi par le site tétraédrique  $T_1$  avec une énergie de piégeage de -0,245 eV ce qui en font les deux sites les plus profond pour le nickel.

Table 1  
Binding energy ( $E_1^b$ , in eV), the zero point energy correction ( $\Delta E^{ZPE}$  in eV) and the segregation energy ( $\Delta E_{seg} = E_1^b + \Delta E^{ZPE}$ ), for the various sites in the vicinity of the vacancy.

Site	$E_1^b$	$\Delta E^{ZPE}$	$\Delta E_{seg}$
$T_1$	-0.245	0.023	-0.222
$O_1$	-0.259	-0.014	-0.273
$O_2$	-0.050		

Tableau 1-15 : Energie de liaison, de point zéro et de ségrégation entre l'hydrogène et différent type de sites dans le nickel [116].

Après avoir examiné les divers mécanismes d'interaction de l'hydrogène avec les matériaux, nous allons maintenant nous concentrer sur les instruments permettant de le localiser, en discutant des biais associés et de leurs limitations.

## 1.5 Instruments capables de localiser l'atome d'hydrogène

Les parties précédentes ont montré le lien entre la localisation de l'hydrogène à une échelle nanométrique au sein de la microstructure complexe des alliages métallique industriels en interagissant avec diverses phases et défauts tels que les joint de grains, les cavités, etc. La grande mobilité de l'hydrogène lui permet d'explorer ces différents sites de pièges de profondeur énergétique variées ce qui peut rendre sa localisation et la compréhension qui en découle complexe.

Pour comprendre de manière approfondie les phénomènes physiques impliqués dans l'interaction entre l'hydrogène et les matériaux, il est crucial de pouvoir localiser précisément où se retrouve piégé l'hydrogène en trois dimensions avec une résolution dépassant le nanomètre. Ainsi, nous avons besoin



d'une résolution inférieure au nanomètre, pour obtenir des informations détaillées sur la distribution de l'hydrogène dans les matériaux.

### 1.5.1 Résolution et instrument

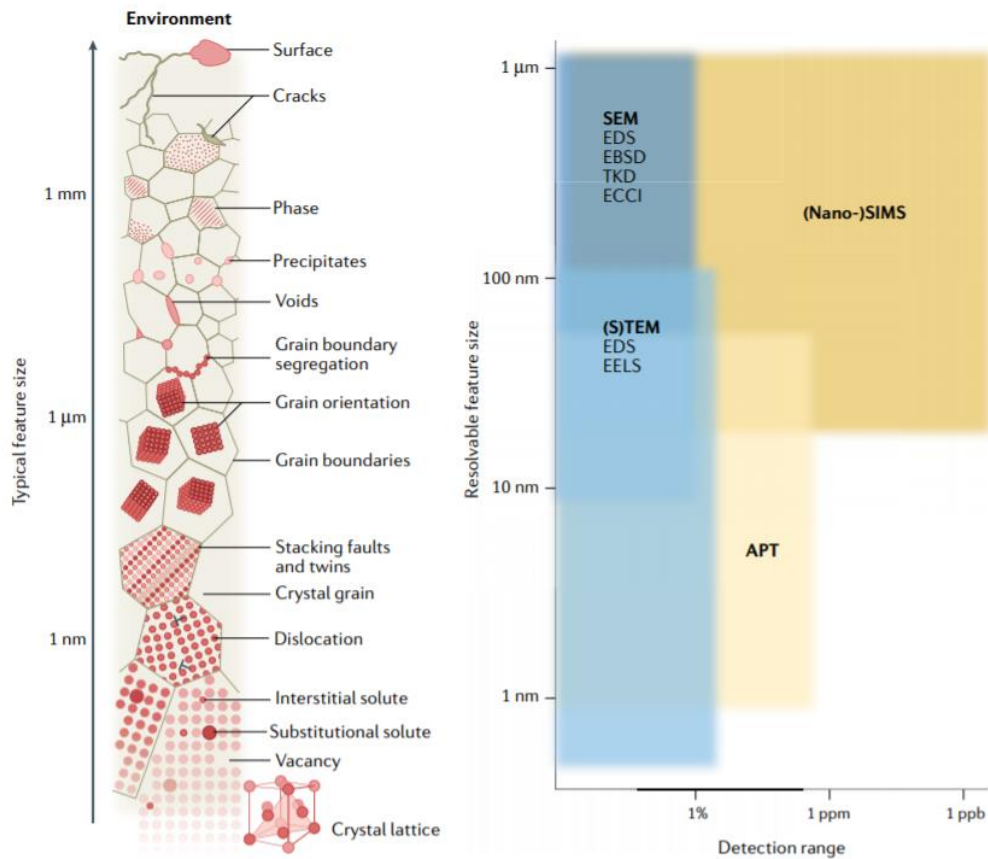


Figure 1-33 : Caractéristiques microstructurales avec leurs tailles typiques et techniques analytiques utilisées pour les analyser. A) Caractéristiques microstructurales typiques des matériaux, de l'agencement atomique d'un réseau cristallin, en passant par une gamme de défauts cristallins, de phases et de grains, jusqu'aux imperfections à la surface. B) Sensibilité et taille de caractéristique analysable pour certaines techniques d'analyse des matériaux. Sonde atomique tomographique (APT) ; Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) ; imagerie par contraste de canaux d'électrons (ECCI) ; spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS) ; spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) ; microscopie électronique à balayage (SEM) ; spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) ; microscopie électronique en transmission (à balayage) (S)TEM ; diffraction de Kikuchi en transmission (TKD) [117].



Comme l'illustre la Figure 1-33, les instruments capables d'atteindre une telle résolution, inférieure au nanomètre, sont le MET (Microscope Électronique en Transmission) et la SAT (Sonde Atomique Tomographique). Ces techniques permettent d'obtenir une résolution suffisamment élevée pour analyser la distribution de l'hydrogène à l'échelle atomique dans la microstructure. Nous détaillerons dans le chapitre suivant la sonde atomique, cette section se concentrera uniquement sur le MET.

### 1.5.2 Principe du microscope électronique à transmission (MET)

Le microscope électronique à transmission (MET) permet de visualiser un échantillon avec une très haute résolution en faisant traverser un faisceau d'électrons accéléré à 200 keV. Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. En traversant l'échantillon et les atomes qui le constituent, le faisceau d'électrons produit différentes sortes de rayonnements.

Le MET classique avec un faisceau parallèle a donc plusieurs modes de fonctionnement comme l'imagerie en champ clair (Bright field : BF), en champ sombre (Dark Field : DF), la diffraction des électrons et également la spectroscopie des rayons X en dispersion d'énergie avec la technique EDS ou EDX.

Le mode STEM (scanning transmission electron microscopy) consiste à focaliser le faisceau électronique de sorte à obtenir une sonde électronique la plus petite possible (0,08 nm grâce à un correcteur d'aberration sphérique) et fera un balayage de l'échantillon. Le faisceau traverse l'échantillon en un point, interagit avec la matière et une partie de ce faisceau d'électrons transmis est alors collectée sur différents détecteurs. Pour les images HAADF, c'est un détecteur annulaire à grand angle qui est utilisé, permettant ainsi de faire apparaître en claires les phases riches en éléments lourds. Pour les images LAADF en STEM, ce sont les électrons diffusés élastiquement qui sont collectés par le détecteur ADF. Et enfin, pour obtenir une image en champ clair, le faisceau transmis aux faibles angles (entre 0-20 mrad) est récolté par le détecteur BF, illustré en Figure 1-34.

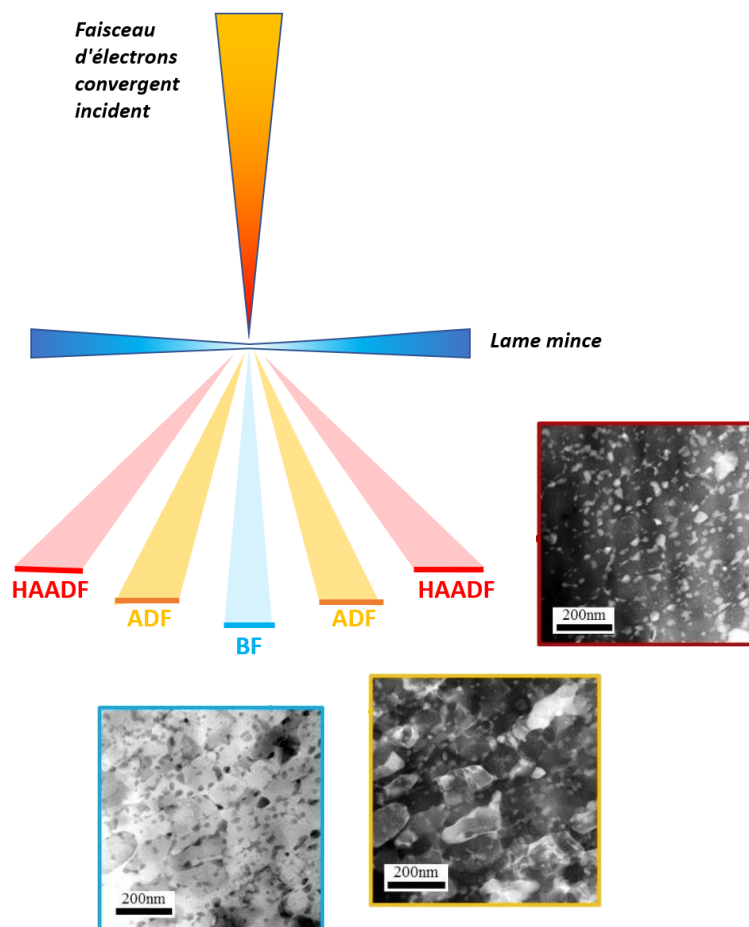


Figure 1-34 : Schéma simplifié des différents modes d'imageries, HAADF, LAADF ou ADF et BF avec les images correspondantes d'une même zone, inspiré et réadapté de la thèse d'Amandine Duchaussoy [118].

Généralement les échantillons observés sont sous forme de lame mince, d'une épaisseur inférieure à 100 nm, mais il est également possible d'imager des échantillons sous forme de pointe comme nous le verrons plus tard.

### 1.5.3 Imagerie en haute résolution de l'hydrogène

Concernant les études sur l'hydrogène réalisées au moyen du MET (Microscope Électronique en Transmission), il est pertinent de rappeler les avancées majeures qui ont permis d'imager des atomes d'hydrogène au sein des matériaux [119] [120] [121], comme le montre la figure ci-dessous.

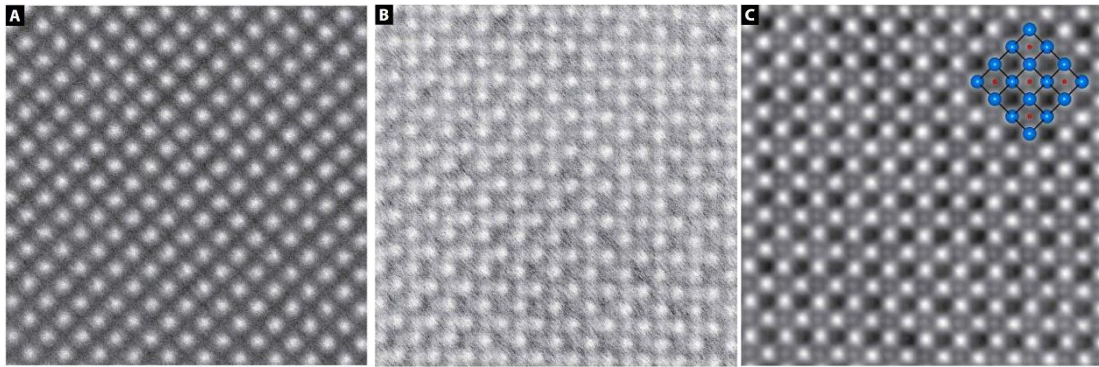


Figure 1-35 : Images MET en haute résolution de la phase  $\gamma$ -TiH dans 3 modes d'imagerie. (A) : HAADF, (B) : Contraste inversé ABF et (C) : iDPC, un nouveau mode d'imagerie [121].

Dans cette étude récente de 2020 Sytze de Graaf et al. [121] ont réussi à visualiser les colonnes atomiques d'hydrogène dans la phase  $\gamma$ -TiH montré en Figure 1-35 et schématisé Figure 1-36. Les modes d'imagerie classique (A) et (B) ne fournissent pas un ratio signal sur bruit suffisant pour observer l'hydrogène, contrairement au mode (C). Dans ce mode, les atomes d'hydrogène, représentés en rouge, sont visibles en position interstitielle tétraédrique, tandis que le titane est représenté en bleu.

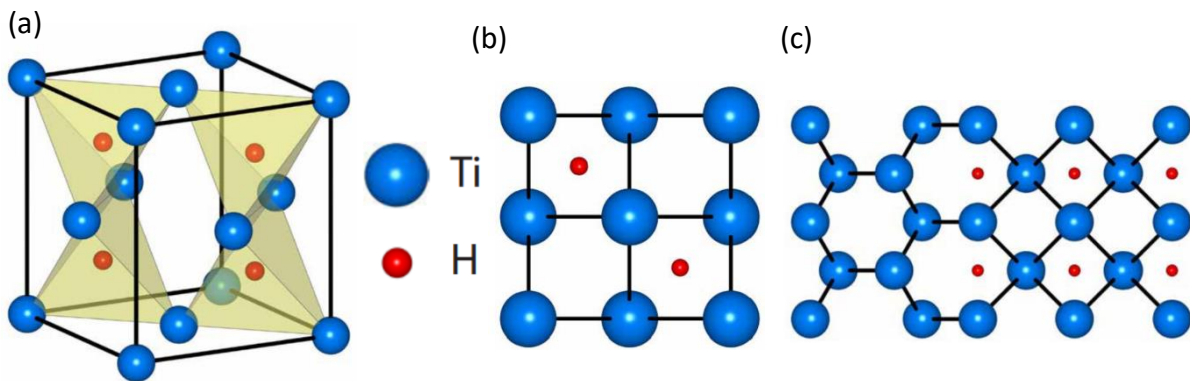


Figure 1-36 : Schéma cristallographique de la phase  $\gamma$ -TiH avec (a) les atomes d'hydrogène en position tétraédrique dans la maille CFC de titane (b) la vue de dessus (c) une explication de la visualisation MET obtenue.

La localisation précise de l'hydrogène grâce à l'imagerie MET à très haute résolution reste un défi majeur pour la communauté des microscopistes.



Maintenant que nous avons exploré les capacités du MET, nous examinerons plus en détail dans le prochain chapitre le fonctionnement de la Sonde Atomique Tomographique (SAT). Nous discuterons également de ses avantages ainsi que de ses limites en ce qui concerne la détection et la quantification de l'hydrogène.





## 1.6 Conclusion

Ce chapitre a souligné l'importance cruciale de l'étude de l'hydrogène dans les matériaux, que ce soit du point de vue du stockage d'énergie ou de la fragilisation. De nombreuses recherches dans divers domaines ont exploré le comportement de l'hydrogène et son impact sur les matériaux. En raison de ces enjeux, l'hydrogène demeure un domaine de recherche mondial majeur, au même titre que la physique quantique et l'intelligence artificielle. Nous avons également observé les défis associés à la quantification et à la localisation précises de l'hydrogène.

Dans le chapitre suivant, nous explorerons comment la Sonde Atomique Tomographique (SAT) peut s'avérer être un instrument idéal pour l'étude de l'hydrogène. Nous examinerons son principe de fonctionnement, la nouvelle méthode proposée pour améliorer la quantification de l'hydrogène, les modifications apportées à l'instrument pour mettre en œuvre cette méthode innovante et également les limites de l'instrument.



Chapitre 2 : Principe de la sonde atomique, mise en œuvre de la nouvelle méthode de l'implantation in situ d'hydrogène pulsée, préparation d'échantillon et les difficultés de l'étude de l'hydrogène



## Table des matières

2.1	Introduction et contexte .....	65
2.2	Principe de la sonde atomique .....	65
2.2.1	Génération d'un champ électrique au sommet de l'échantillon .....	66
2.2.2	Évaporation par effet de champ.....	68
2.2.3	Évaporation avec impulsions électrique .....	73
2.2.4	Post-ionisation et ratio des états de charge.....	74
2.2.5	Spectrométrie de masse à temps de vol .....	77
2.2.6	Le reflectron .....	80
2.2.7	Reconstruction d'un volume de SAT .....	83
2.2.8	Domaine d'application .....	89
2.3	État de l'art des chargements en $H_2$ et principe de la nouvelle méthode .....	89
2.3.1	Différents types de chargement en hydrogène .....	89
2.3.2	Tentatives d'implantation d'ions in-situ au microscope ionique .....	92
2.3.3	Principe de la nouvelle méthode : l'implantation in-situ pulsée en SAT.....	95
2.4	Mise en œuvre et calibration de la sonde atomique tomographique pour développer la nouvelle méthode d'implantation in situ pulsée d'hydrogène .....	97
2.4.1	Calibration pour les faibles temps de vol .....	99
2.4.2	Caractérisation de l'impulsion et l'installation d'un inverseur d'impulsion.....	102
2.4.3	Installation d'une rampe à gaz et installation des bouteilles d'hydrogène .....	105
2.5	Microscope ionique à effet de champ.....	106
2.5.1	Principe d'ionisation d'un gaz image.....	106
2.5.2	Ionisation par effet de champ des atomes de gaz .....	108
2.6	Préparation des échantillons.....	110
2.6.1	Préparation par électropolissage .....	110
2.6.2	Préparation par faisceau d'ions focalisé .....	111
2.7	Difficulté de l'étude de l'hydrogène en sonde atomique tomographique (SAT) .....	112
2.7.1	Contamination durant la préparation et/ou le transport .....	112
2.7.2	Présence naturelle en gaz résiduel dans la chambre d'une SAT .....	115
2.7.3	Interaction entre l'hydrogène et le champ électrique d'évaporation durant l'analyse	
	119	
2.8	Conclusion .....	124



## 2.1 Introduction et contexte

Dans ce chapitre nous allons décrire le principe de la sonde atomique tomographique (SAT), expliquer la nouvelle méthode d'implantation in-situ en SAT et les besoins nécessaires à sa mise en œuvre ainsi que les modifications requises pour la SAT utilisée. Nous aborderons également les autres techniques expérimentales mises à disposition pour mener à bien ces travaux de recherche. Commençons par l'instrument central de ces travaux, la sonde atomique tomographique.

L'histoire de la sonde atomique remonte aux années 1970 avec les travaux d'Erwin Muller, Panitz et MacLane [122]. Mais avant d'aller plus loin un peu de contexte : en 1950 Erwin Muller et son équipe créent le microscope ionique par effet de champ, appelé FIM « Field Ion Microscopy » [123]. Cette technique d'analyse, comme nous le verrons plus tard permet l'imagerie 2D de la surface d'un échantillon à l'échelle atomique. C'était la première fois que des atomes pouvaient être observés directement. Cependant, l'un des enjeux restait d'identifier la nature de ces atomes, car une simple image 2D de la surface ne fournissait que des informations sur leur position et la microstructure. Au début des années 1970, ce problème fut résolu avec le développement de la sonde atomique unidimensionnelle grâce à la mesure en temps de vol de ces atomes [124]. Puis à la fin des années 1980 une avancée supplémentaire a été réalisée avec la conception de la sonde atomique tomographique combinant à la fois la mesure du temps de vol des atomes ainsi que la position des impacts grâce à un détecteur sensible en position [125]. Une image 3D à l'échelle atomique fut réalisée pour la première fois [126] permettant ainsi d'identifier chimiquement et de localiser les atomes dans le cristal. Au début des années 2000, l'entreprise CAMECA commercialisait la première sonde atomique appelé « LEAP » pour Local Electrode Atom Probe [127] [128] [129]. Des années plus tard grâce à de nombreuses améliorations apportées à l'instrument il était devenu possible de reconstruire en 3D une ségrégation d'atomes sur un joint de grains [130] ou le long d'une ligne de défauts [131].

## 2.2 Principe de la sonde atomique

La sonde atomique tomographique (SAT) est une technique de caractérisation à l'échelle nanométrique qui permet de déterminer à la fois la position et la nature chimique de chaque atome constituant un matériau. Son principe de fonctionnement repose sur l'évaporation sous l'effet d'un champ électrique intense, combinée à la spectrométrie de masse à temps de vol des ions et à leur détection via un détecteur sensible en position et en temps. La SAT permet d'analyser les matériaux



métallique et semi-conducteurs grâce à l'évaporation assistée par une impulsion électrique ou laser [132] [133] [134].

### 2.2.1 Génération d'un champ électrique au sommet de l'échantillon

En sonde atomique, il est nécessaire d'atteindre des champs électriques intense de l'ordre de 10 à 60  $V.nm^{-1}$  pour provoquer l'évaporation des atomes constituant l'échantillon [135]. Pour mieux comprendre, considérons le théorème de Gauss : un champ électrique  $E$  généré sur une sphère de rayon  $R$  s'exprime par la relation  $E = V/R$ , où  $V$  est la tension (en volts) appliquée à la sphère et  $R$  son rayon [136]. Cependant, un échantillon de sonde atomique n'a pas une forme sphérique, mais plutôt une forme de pointe. Il est donc nécessaire d'ajouter un facteur de forme  $k_F$  à l'équation (eq. 2.1). La forme de l'échantillon dite « pointe » peut être approximée comme un cône de quelques microns de long ayant un angle entre 10 et 20° et un sommet dont le rayon de courbure  $R$  varie de 20 à 100 nm. Cet échantillon est ensuite placé sur une tête cryogénique maintenue à très basse température (entre 20 et 80 K) dans un environnement ultravide ( $P = 10^{-10} - 10^{-11}$  mbar) où une haute tension, généralement limitée à une dizaine de kilovolts, est appliquée.

$$E = \frac{V}{k_F R} \quad \text{eq. 2.1}$$

Le facteur  $k_F$  peut varier de 2 à 8 dépendant principalement de la géométrie de l'échantillon mais aussi de son environnement. En effet,  $k_F$  est aussi dépendant de la distance entre la pointe et la contre-électrode [137] [138] [139]. Ce facteur  $k_F$  n'est donc pas une constante mais une semi-constante qu'il est nécessaire d'évaluer pour chaque géométrie d'instrument. Nous reviendrons en détails plus tard concernant ce facteur de forme et l'instrument utilisé.

Bien qu'il y ait beaucoup de débats autour du mécanisme détaillé de la rupture des échantillons en sonde atomique, il est bien connu que le taux de réussite des analyses en sonde atomique est beaucoup plus faible dans le cas des matériaux fragiles que dans le cas des matériaux ductiles.

Il a été proposé que la contrainte associée à la pression électrostatique joue un rôle important dans la défaillance des échantillons [140] [141]. L'équation de la pression électrostatique, c'est-à-dire, de la contrainte en traction que subit l'échantillon, est définie comme suit :



$$P_{\text{électrostatique}} = \sigma_{\text{traction}} = \frac{\sigma_q^2}{2\varepsilon_0} = \varepsilon_0 \frac{E^2}{2} \quad \text{eq. 2.2}$$

Avec  $\sigma_q$  la densité de charge surfacique,  $E$  le champ électrique et  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide. Pour un échantillon d'aluminium, la pression électrostatique à proximité de son champ d'évaporation génère une contrainte en traction d'environ 1,6 GPa. Cette pression est de l'ordre de la limite d'élasticité de l'aluminium pur. Rendulic et Muller ont considéré cette pression comme étant responsable des déformations élastiques lors d'analyses FIM de W [142] observé également dans le cas de l'Ir [143] [144] [145]. Des transformations de phase induites par cette contrainte ont également été observées dans certains matériaux [146]. En plus de la contrainte électrostatique, l'application d'impulsion à l'échantillon rend cette contrainte cyclique, ce qui peut expliquer la forte probabilité de rupture des échantillons lors des expériences de sonde atomique.

De nombreuses études ont tentés de simuler cette contrainte à l'aide de différents modèles [147] [148] [149] [150]. Une des plus récentes [151], a été réalisée sur des échantillons de formes différentes, en supposant des surfaces parfaitement lisses et avec des conditions environnementales (pression, température) correspondent à ceux d'une analyse SAT. La Figure 2-1 montre la variation de cette contrainte en fonction de la distance au sommet de l'échantillon. Avec la géométrie la plus fidèle à un échantillon réel, on observe un changement brutal de cette contrainte, avec une dépendance en fonction du rayon de la pointe en Figure 2-1a et de son angle en Figure 2-1b.

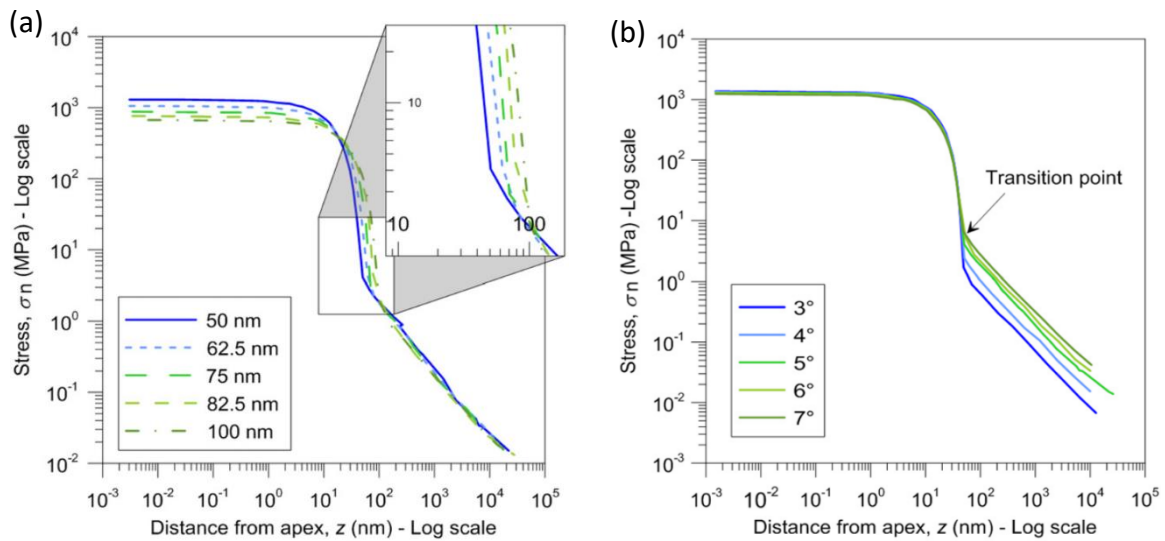


Figure 2-1 : Variation de la contrainte en traction subit par l'échantillon lors d'une analyse SAT en fonction de la distance au sommet de l'échantillon.

## 2.2.2 Évaporation par effet de champ

### 2.2.2.1 Approche thermodynamique

Sous l'effet d'un champ électrique intense, les atomes constituant l'échantillon peuvent être arrachés un par un comme illustré dans le schéma de la Figure 2-2. Pour qu'un atome soit arraché et éjecté de son site il doit franchir ce que l'on appelle une « barrière d'énergie » ou « barrière de potentiel ». Cette notion de barrière a été introduite par Arrhenius en 1889 avec le concept d'« énergie d'activation » référence à l'énergie nécessaire pour créer une réaction. Une fois l'atome passé cette barrière d'énergie, il se retrouve arraché de son site et éjecté vers un détecteur en suivant les lignes de champ représenté. À partir de ce processus d'évaporation il est possible d'estimer un flux d'évaporation  $\Phi$ , qui est traduit expérimentalement par une loi d'Arrhenius représenté par une exponentielle dépendant de la température  $T$  (K) appliqué à l'échantillon et de la barrière d'énergie  $Q$  (J ou eV) que l'atome devra franchir pour être arraché [152] [153] [154] [155] comme le montre l'équation ci-dessous.



$$\phi = A \exp\left(\frac{-Q}{k_B T}\right) \quad \text{eq. 2.3}$$

Où  $A$  est une constante et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

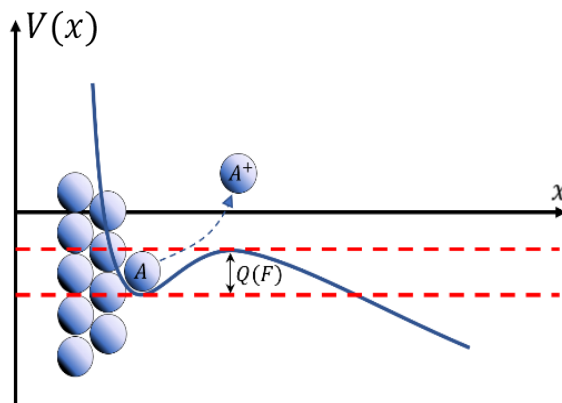


Figure 2-2: Représentation simplifiée du processus d'évaporation par effet de champ. (a) Diagramme d'énergie potentielle pour un atome et un ion avec et sans champ électrique. (b) L'atome  $A$  est confiné dans un puits de potentiel, pour être arraché de la surface de l'échantillon sous forme d'ion  $A^+$  il doit franchir une barrière  $Q$ .

Ce processus d'évaporation expliqué simplement par E.W. Muller en 1951 [156] comme étant le passage d'un atome de la surface de l'échantillon à un ion détaché et soumis à une différence de potentiel avec comme grandeurs physiques régissant l'évaporation la température  $T$  et le champ électrique  $E$ .

Revenons sur cette notion de barrière d'énergie  $Q$ . En l'absence de champ électrique,  $Q$  peut être décomposé en 3 termes comme décrit par l'équation 4 ci-dessous :

$$Q_n(0) = \Lambda + \Sigma I_n - n\Phi \quad \text{eq. 2.4}$$





Le premier terme  $\Lambda$  représente l'énergie nécessaire à apporter à un atome pour rompre la liaison avec son voisin. Le second terme  $\Sigma I_n$  concerne l'énergie d'ionisation de l'atome  $n$  fois, l'énergie nécessaire pour lui arracher  $n$  électrons. Le troisième terme prend en compte le travail de sortie de l'électron  $\Phi$  de l'atome arraché de l'échantillon.

Lorsque qu'un champ électrique est généré à la surface de l'échantillon le potentiel de l'ion peut s'écrire comme suit [136] selon l'approximation de Muller [157] :

$$U(z) = (\Sigma I_n - n\Phi) - \frac{n^2 e^2}{16\pi\epsilon_0 z} - neEz \quad \text{eq. 2.5}$$

Le terme  $\frac{n^2 e^2}{16\pi\epsilon_0 z}$  décrit le potentiel attractif, le terme  $neEz$  représente la force électrostatique répulsive causée par le champ positif appliqué à l'échantillon. L'énergie potentielle maximale de l'ion peut donc être écrite comme :

$$U_{MAX} = \left( \frac{n^3 e^3 E}{4\pi\epsilon_0} \right)^{1/2} \quad \text{eq. 2.6}$$

Si on suppose une transition de l'atome à l'ion, la barrière d'énergie total en présence d'un champ s'écrit donc sous la forme :

$$Q_n(E) = Q_n(0) - U_{MAX} = (\Lambda + \Sigma I_n - n\Phi) - \left( \frac{n^3 e^3 E}{4\pi\epsilon_0} \right)^{1/2} \quad \text{eq. 2.7}$$

Cette équation extrêmement simple permet de déduire le champ d'évaporation minimale  $E_{evap}$  nécessaire pour extraire un atome de la surface de l'échantillon, correspondant à la réduction totale de cette barrière d'énergie (c'est-à-dire  $Q_n = 0$ ), est définie par :



$$E_{evap} = \frac{4\pi\epsilon_0}{n^3 e^3} (\Lambda + \Sigma I_n - n\Phi)^2 \quad eq. 2.8$$

Lorsque le champ  $E$  appliqué est proche du champ d'évaporation la barrière d'énergie à franchir peut-être approximée de la manière suivante :

$$Q_n(E) \approx \frac{Q_n(0)}{2} \left( 1 - \frac{E}{E_{evap}} \right) \quad eq. 2.9$$

Ces expressions, très courantes dans la littérature, donne des valeurs de champ critique au prix d'une description du potentiel réel approximative, d'une absence de prise en compte de l'effet de champ à la surface et d'un choix arbitraire de  $n$  pour assurer l'évaporation ( $\neq$  des valeurs expérimentales), et d'une transition abrupte entre l'état atomique et ionique. Ces faiblesses du modèle ont été relevées, par exemple en Figure 2-3 où la théorie surestime systématiquement les données expérimentales. Néanmoins, la théorie est en accord pour les hauts champs comme le montre le cas du tungstène par exemple où l'expérience et le modèle se rejoignent autour des 59 V/nm [158].

La barrière d'énergie à franchir  $Q_n$  est une fonction du champ appliqué  $E$ , du champ d'évaporation de l'atome  $E_{evap}$  et de l'énergie nécessaire pour franchir la barrière de potentiel en l'absence de champ électrique, noté  $Q_n(0)$ . L'évaporation a lieu lorsque  $Q = 0$ , c'est-à-dire lorsque  $E = E_{evap}$ .

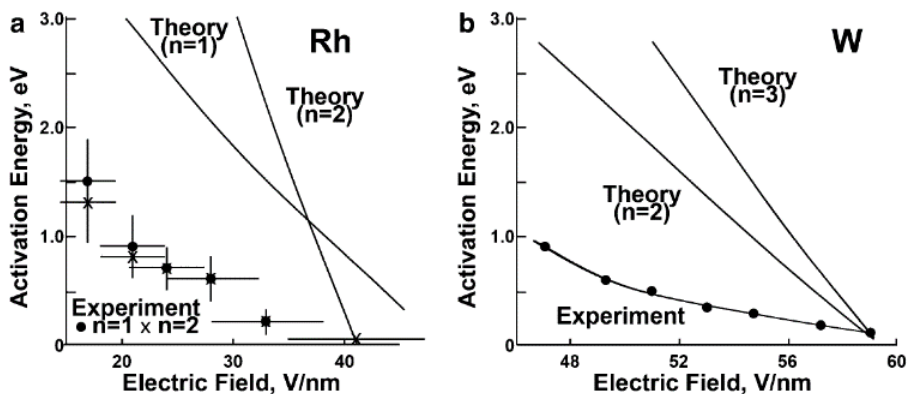


Figure 2-3 : Comparaison entre les énergies d'activation mesuré par l'expériences et le modèle de prédiction. Dans le cas du Rh cela concerne les travaux de Ernst publié en 1979 [159]. Le second cas,



sur le W, cela s'appuie sur les travaux de Kellog [158]. Ces comparaisons montrent que le modèle de prédiction n'est pas en accord avec les expériences.

### 2.2.2.2 Approche mécanique

Une seconde approche concernant l'évaporation, est celle de McMullen, établi plus récemment en 1987 [160]. Ce modèle existe en 3 dimensions mais pour des raisons de simplicité nous conserverons celui à unidimensionnel pour la suite. Ce second modèle considère le processus d'évaporation comme une contrainte de traction appliquée aux atomes de l'échantillon. Cette force de traction, noté  $\sigma_{traction}$ , est induite par la présence des charges partielles de surface, connue comme la force de Maxwell schématisé en Figure 2-4.

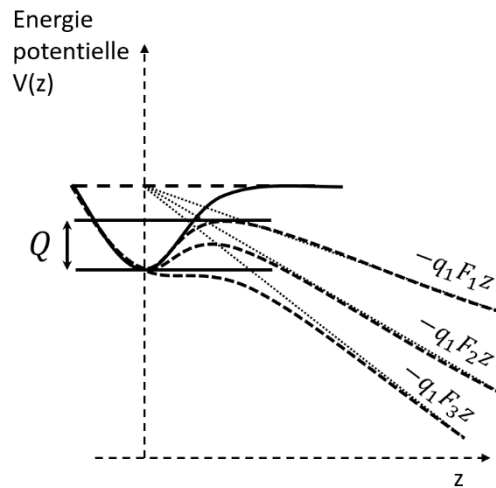


Figure 2-4 : Schéma du processus d'évaporation en prenant en compte la force de Maxwell [160] [161] [162].

L'atome est en effet chargé partiellement par la présence du champ et subit une force électrostatique (similaire à la traction mécanique en 1.2.1). Le potentiel énergétique de ces atomes de surface est alors déformé par la présence de la force électrostatique de surface. L'évaporation se produit lorsque la contrainte induite par le champ est plus forte que la force d'adhésion maximale, sinon, une barrière potentielle existe pour  $E_{evap}$ .



$$E_{\text{evap}} = \left(\frac{2}{e} \frac{\alpha}{\epsilon_0 l}\right)^{1/2} \propto \left(\frac{\Lambda \cdot C_{111}}{r_{\text{WS}}^3}\right)^{1/4} \quad \text{eq. 2.10}$$

Ce modèle induit d'abord une rupture de liaison avant l'ionisation. Les valeurs de champ trouvées par ce modèle sont environ deux fois supérieures à celles expérimentales, bien que les tendances expérimentales générales soient correctement reproduites. Le modèle 1D de McMullen correspond à l'arrachement simultané d'une couche entière d'atomes de surface. Il n'inclut pas de nombreux effets tels que, l'augmentation du champ provenant de protubérances, et ne peut pas reproduire le mécanisme d'évaporation réel à partir des positions sur les terrasses atomiques, ce qui pourrait expliquer l'écart entre les observations expérimentales et les prédictions du modèle.

### 2.2.3 Évaporation avec impulsions électrique

Lors d'une analyse de SAT, pour déterminer la nature chimique de chaque atome, il est nécessaire d'appliquer une impulsion, ainsi permettre la réduction de la barrière d'énergie à quelques pourcentages d'électron-volt et l'évaporation contrôlé de chaque atome. Aujourd'hui, il existe deux types d'impulsions, électrique pour les matériaux métalliques et laser pour les semi-conducteurs. Dans le cas de l'impulsion électrique, une tension continue appeler  $V_{\text{DC}}$  est appliquée, à laquelle s'ajoute une tension impulsionnelle  $V_p$ . L'amplitude de cette impulsion  $V_p$  est de l'ordre de quelques kilovolts, cela correspond à une fraction en pourcentage  $f_p$  de la tension continue  $V_{\text{DC}}$  appliquée. Ainsi la tension total, noté  $V_{\text{total}}$ , appliquée sur l'échantillon s'exprime comme :

$$V_{\text{total}} = V_{\text{DC}}(1 + f_p) = V_{\text{DC}} + V_p \quad \text{eq. 2.11}$$

Précisons que  $f_p$  est fixé en début d'analyse et compris généralement entre 10 et 30 % de la tension continue. Il est également possible de déterminer la fréquence d'évaporation de ces atomes, appelé « taux d'évaporation ».

Ce taux d'évaporation  $K$  peut être exprimé pour un atome par l'équation suivante :



$$K(s^{-1}) = \nu_0 \exp\left(-\frac{Q(F)}{k_B T}\right) \quad \text{eq. 2.12}$$

où  $\nu_0$  la fréquence de vibration des atomes de surface,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Le maximum de probabilité d'évaporation par effet de champ pour un atome,  $K_{max}$ , se produit lorsque  $E = E_{evap}$  pour une tension  $V = V_{max}$ .

Pour simplifier, l'équation du taux d'évaporation peut s'écrire comme :

$$\frac{K(t)}{K_{max}} \alpha \exp\left(\frac{-Q(F(t))}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{-C}{k_B T} \left(1 - \frac{V(t)}{V_{max}}\right)\right) \quad \text{eq. 2.13}$$

Avec  $\frac{V(t)}{V_{max}} = (1 - \alpha_p) + \alpha_p \times f(t)$  où  $f(t)$  est la représentation temporelle de l'impulsion et  $\alpha_p = V_p / (V_{DC} + V_p)$  la contribution de l'impulsion.

#### 2.2.4 Post-ionisation et ratio des états de charge

Durant le processus d'évaporation, différents états de charge peuvent apparaître pour une même espèce chimique ( $Ni^+$ ,  $Ni^{2+}$ , etc..). Ce phénomène peut s'expliquer par la variation du champ à la surface de l'échantillon. Selon Kingham [163] et Ernst [164], lorsqu'une espèce est évaporée et éjectée vers le système de détection, avec un champ électrique de surface suffisamment élevé alors l'espèce peut se retrouver ionisée une seconde fois sur les premiers instants de son vol. Le processus d'évaporation par effet de champs peut alors être décrit en deux temps : d'abord les atomes sont ionisés à la surface de l'échantillon avec un seul état de charge. Ensuite, ils se post-ionisent lors du vol avec une probabilité dépendante du champ. La Figure 2-5 présente le principe de la post-ionisation où le diagramme d'énergie d'un électron est confiné dans un puit de potentiel d'un ion, ionisé  $n$  fois, au voisinage de l'échantillon soumis à un champ électrique  $E$ .

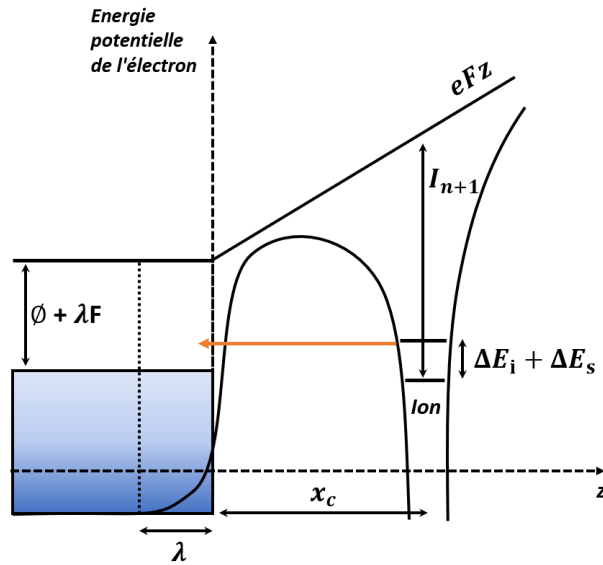


Figure 2-5 : Schéma du diagramme d'énergie d'un électron confiné dans un puit de potentiel d'un ion, ionisé  $n$  fois, au voisinage de la pointe soumise à un champ électrique  $E$ , la travail de sortie de l'électron  $\phi$ , l'énergie de la  $(n+1)$ -ème ionisation  $I_{n+1}$ , et  $x_c$  la distance critique d'ionisation (pour plus de détails [162]).

Ce phénomène de post-ionisation se produit à une distance critique  $x_c$  de la surface de la pointe et peut être calculée pour l'ionisation  $n + 1$  selon l'équation suivante :

$$x_c = \frac{I_{n+1} - \phi}{eE} \quad \text{eq. 2.14}$$

Avec le travail de sortie de l'électrons, noté  $\phi$ ,  $e$  la charge de l'électron et  $E$  le champ électrique de surface. Une représentation schématique de ce phénomène est donnée ci-dessous en Figure 2-6 pour le cas d'un métal et d'un semi-conducteur.

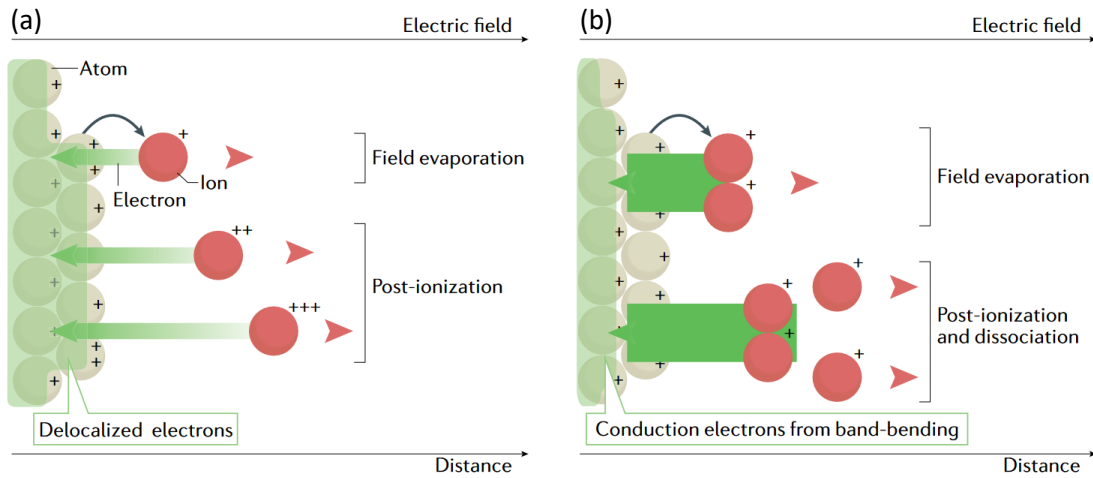


Figure 2-6 : Schéma de la post-ionisation au voisinage de la surface de la pointe dans deux cas : (a) dans le cas d'un métal et (b) d'un semi-conducteur [117].

À partir de ce modèle, un rapport de la quantité des états de charge (CSR pour « charge state ratio ») pour une espèce donnée permet d'obtenir une estimation de champ électrique à la surface de l'échantillon. L'obtention de la valeur de ce champ peut s'avérer être une information importante, de nombreuses études s'y sont donc intéressés notamment sur le cas des semi-conducteurs [165] [166] [167] [168] [140] [169]. En Figure 2-7 est représenté le CSR en fonction du champ pour les trois espèces du nickel,  $Ni^+$ ,  $Ni^{2+}$  et  $Ni^{3+}$ , un modèle analytique du CSR a d'ailleurs été fait très récemment par Tegg en 2024 [170].

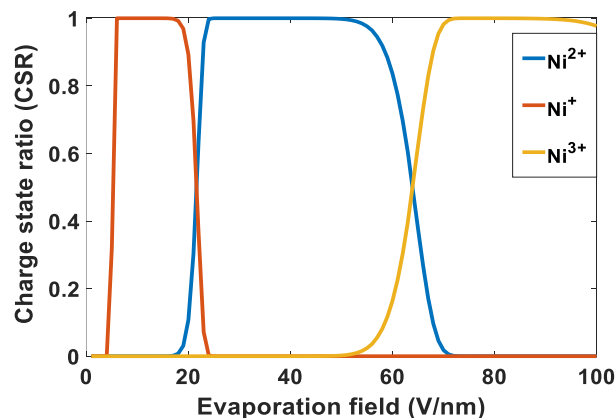


Figure 2-7 : Courbes de Kingham du nickel montrant les valeurs CSR suivant le champ électrique d'évaporation en  $V.nm^{-1}$ . Les courbes orange, bleue et jaune représentent le CSR avec l'espèce  $Ni^+$ ,  $Ni^{2+}$  et  $Ni^{3+}$  au numérateur.



### 2.2.5 Spectrométrie de masse à temps de vol

La sonde atomique tomographique utilise le principe de spectrométrie de masse à temps de vol afin de déterminer le rapport de masse sur état de charge noté  $m/n$  de chaque atome. Lorsqu'un ion est arraché de la surface et éjecté vers le système de détection, on mesure le temps mis par l'atome pour parcourir la distance entre la pointe et le détecteur. Pour cela, il est essentiel de connaître le temps de départ, le moment où l'impulsion est appliquée sur l'échantillon, et également le temps d'arrivée, lorsque l'atome atteint le système de détection. La détermination de cette durée, appelée temps de vol, permet de calculer le rapport masse sur charge de chaque atome [171].

Une approximation est généralement faite : lorsque l'atome est arraché et ionisé il subit la différence de potentiel entre la pointe et le détecteur, ce qui lui confère une phase d'accélération jusqu'à atteindre sa vitesse asymptotique. L'approximation est de considérer la phase d'accélération négligeable devant la durée totale du temps de vol. L'atome acquiert donc instantanément toute l'énergie cinétique  $E_c = \frac{1}{2}mv^2$  induite par l'énergie potentielle  $E_p = ne(V_{DC} + V_p)$ .

En utilisant la loi de conservation de l'énergie  $E_c = E_p$ , écrit comme suit :

$$\frac{1}{2}mv^2 = ne(V_{DC} + V_p) \quad \text{eq. 2.15}$$

Avec  $n$  le nombre d'état de charge qui peut être égal à 1, 2, 3.. qui provient de la post-ionisation que nous détaillerons dans la prochaine partie et  $e$  la charge élémentaire  $1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ .

Il est possible de déterminer le rapport de masse sur charge  $M = \frac{m}{n}$  :

$$M = \frac{m}{n} = 2e(V_{DC} + V_p) \frac{tof^2}{Lof^2} = 2e \frac{(V_{DC} + V_p)}{Lof^2} (t_f - t_0)^2 \quad \text{eq. 2.16}$$





Le temps de vol  $tof$  pour « time of flight » est défini par le temps final  $t_f$ , correspondant au moment où le détecteur enregistre l'impact, auquel on soustrait la valeur  $t_0$ , qui représente la synchronisation avec le maximum de l'impulsion, tel que,  $tof = t_f - t_0$ .

La distance de vol  $Lof$  correspond à la longueur entre la pointe et le détecteur, elle joue notamment un rôle important sur le champ de vision de l'instrument. En effet, plus la longueur de vol est grande, plus le champ de vision sur l'échantillon est restreint. Cette longueur de vol est propre à chaque géométrie d'instrument et reste fixe pendant toute l'analyse comme illustré en Figure 2-8.

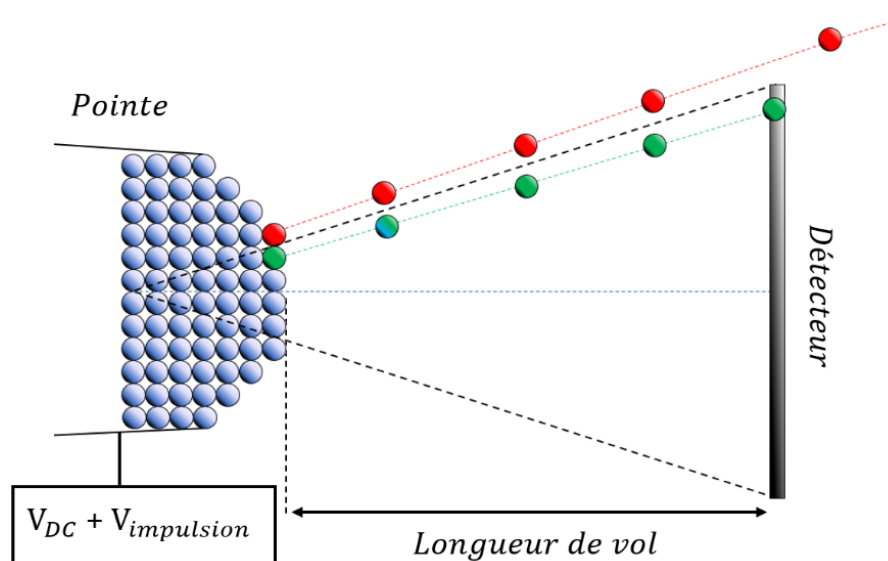


Figure 2-8 : Schéma du principe de la sonde atomique tomographique. Une pointe sur laquelle est appliquée une tension avec son processus d'évaporation. L'atome rouge est ionisé et éjecté de l'échantillon, il n'est pas collecté par le détecteur contrairement à l'atome vert qui est évaporé et collecté dans le champ de vision de l'instrument.

L'instrument principalement utilisé dans notre cas est équipé d'un reflectron que nous détaillerons dans la prochaine section. Ce reflectron augmente la longueur de vol, dans notre cas  $Lof = 53,10 \text{ cm}$ , tandis que généralement la distance pour une sonde dite « droite » se situe autour de la dizaine de centimètres.

À partir de l'éq. 2.16 il est donc possible d'obtenir le rapport  $m/n$  pour chaque impact enregistré sur le détecteur et ainsi obtenir un histogramme des masses, appelé spectre de masse, comme montré en Figure 2-9.

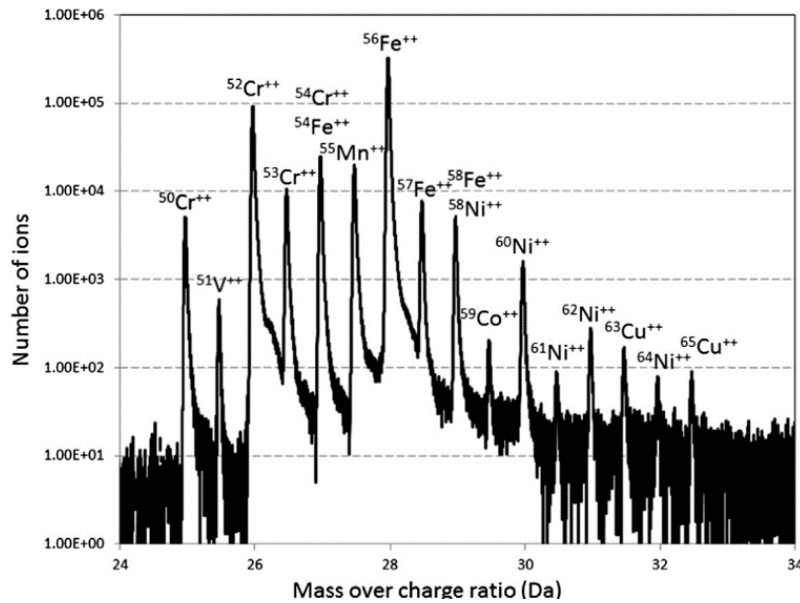


Figure 2-9 : Spectre de masse caractéristique d'un acier inoxydable [125].

Dans le cas idéal, un atome est évaporé lorsque  $V_p$  est maximal, alors le rapport  $m/n$  calculé est exact. Cependant, dans la réalité, l'atome a une probabilité d'évaporation au voisinage du sommet de l'impulsion sur une période  $\delta t$  détaillé en Figure 2-10. Ce décalage temporel  $\delta t$  introduit un déficit en énergie. Lorsque l'atome part au sommet de l'impulsion, il part avec le maximum d'énergie possible, dans le cas contraire, il acquiert moins d'énergie, ce qui se traduit par une vitesse de vol plus faible, donc un temps de vol plus long et donc un rapport  $m/n$  plus grand. Ce déficit en énergie est estimé inférieur à 1 % du potentiel total et permet d'expliquer l'allure non gaussienne des pics sur un spectre de masse [172].

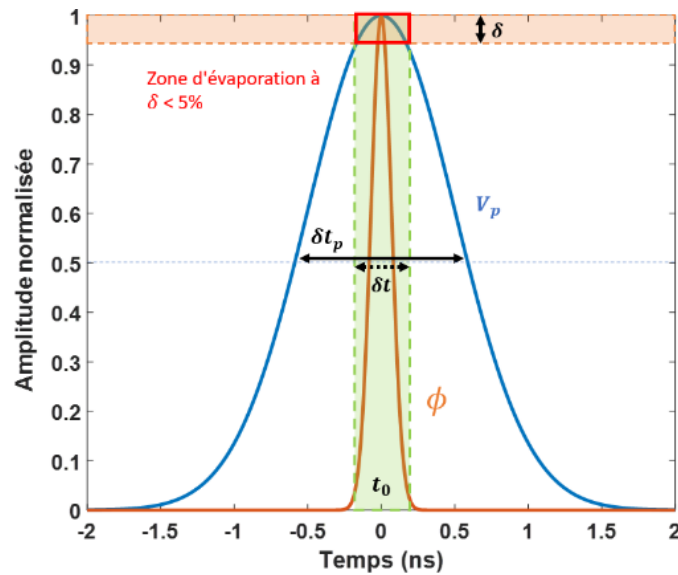


Figure 2-10 : Graphique représentant la montée en tension de l'impulsion (en bleue), ainsi que le flux d'évaporation associé avec la probabilité d'évaporation (en orange). La zone d'évaporation (encadré rouge) correspond à l'intersection entre la probabilité d'être évaporé et l'impulsion.

Ce processus probabiliste induit donc trois incertitudes, trois erreurs, une incertitude  $\delta V$  dans l'énergie de départ des ions, une  $\delta t$  liée à la dispersion en temps et à la précision électronique de l'instrument et enfin une  $\delta L$  car les trajectoires des ions ne sont pas uniquement sur l'axe optique. Il est donc possible de calculer la résolution en masse de l'instrument avec la somme quadratique de ces trois erreurs, l'équation est définie comme suit :

$$\frac{M}{\delta M} > \frac{1}{\sqrt{\Sigma \left( \frac{\delta V^2}{V^2} + 2 \frac{\delta t^2}{t^2} + \frac{\delta L^2}{L^2} \right)}} \quad \text{eq. 2.17}$$

Sur ces trois paramètres qui peuvent dégrader la résolution en masse, il est possible de compenser le déficit en énergie  $\delta V$  avec l'ajout d'un reflectron.

## 2.2.6 Le reflectron



Comme vu précédemment, un atome peut être évaporé avec un déficit en énergie ce qui augmente artificiellement son rapport  $m/n$  calculé. Pour pallier à cela, des instruments ont été équipés de système de compensation d'énergie tels que la lentille de Poschenrieder [173] [174] [175] [176], puis équipé de reflectron 3D [177] [178] [179] puis de reflectron grand angle [180]. L'instrument qui sera utilisé pour l'ensemble des expériences est muni de ce type de dispositif avec un reflectron grand angle permettant à la fois de compenser le déficit en énergie des ions et de compresser les trajectoires afin d'agrandir le champ de vision sur l'échantillon, schématisé en Figure 2-11 grâce notamment à l'électrode incurvée à l'arrière du reflectron.

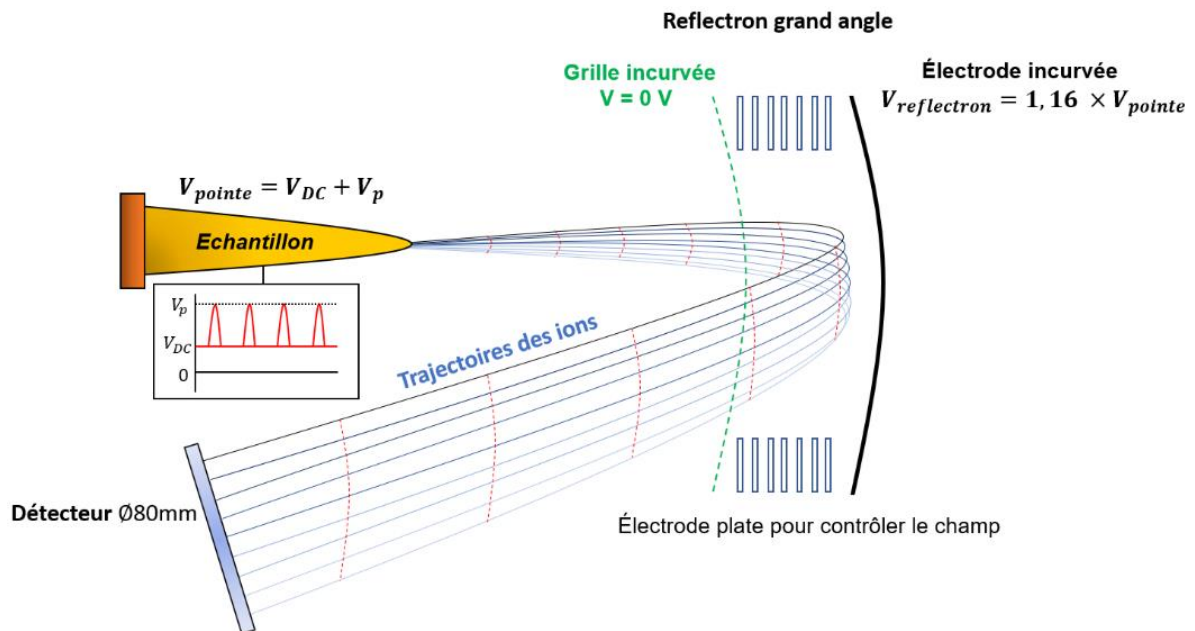


Figure 2-11 : Schéma du principe d'une sonde atomique couplée à un reflectron. Le reflectron muni de ses lentilles convergentes pour compresser la trajectoire des ions, d'une grille incurvée à laquelle une tension de 0 V est appliquée, ainsi que d'une électrode incurvée sur laquelle est appliquée la tension de la pointe multipliée par un coefficient.

Un reflectron peut être vu comme miroir électrostatique placé en face de l'échantillon, il est muni d'une grille d'une transparence de 80% et de sept électrodes qui vont compresser les trajectoires des ions suivi d'une plaque sur laquelle est appliquée une tension correspondant à la tension appliquée à l'échantillon avec un coefficient d'une valeur de 1,16 dans notre cas.



La compensation en énergie s'opère comme suit, lorsque deux ions de même nature arrivent avec une énergie cinétique différentes tel que  $E_{c1} > E_{c2}$ , le premier ion ayant une énergie plus grande, il lui faudra une plus grande distance pour être freiné et accéléré dans l'autre sens, il va alors parcourir une distance plus grande que le deuxième. Cette différence de parcours entre les 2 ions se répercute sur leur temps de vol respectif, ainsi tous les ions de même rapport  $m/n$  se verront attribué le même temps de vol comme l'exprime la formule suivante (modèle 1D) :

$$t_f = \left( \frac{1}{\sqrt{\frac{2neV}{m}}} \right) \left( \frac{D}{\sqrt{1-\delta}} + 4L\sqrt{1-\delta} \right) \quad \text{eq. 2.18}$$

Avec  $\delta$  le déficit en énergie et  $D = D_1 + D_2$  avec  $D_1$  la distance distance pointe/grille et  $D_2$  la distance grille/détecteur,  $L$  la profondeur du reflectron et  $t_f$  le temps de vol final lors de l'impact sur le détecteur.

Le reflectron grand angle présente donc deux avantages, il permet de compenser le déficit en énergie, donc d'améliorer la résolution en masse comme le montre la comparaison sans et avec en Figure 2-12 et permet également d'augmenter le champ de vision sur l'échantillon. Compte tenu de la longueur de vol élevé de notre instrument (53,10 cm), le champ de vision devrait être très faible, inférieur à  $\pm 40^\circ$ . Cependant dans le cas d'un reflectron grand angle, le champ de vision sur l'échantillon peut être augmenter jusqu'à  $\pm 28^\circ$  ce qui reste un champ de vision raisonnable. À titre de comparaison, sur une sonde commerciale comme le LEAP 5000XS avec sa longueur de vol de 10 cm son champ de vision est de  $\pm 33^\circ$ .

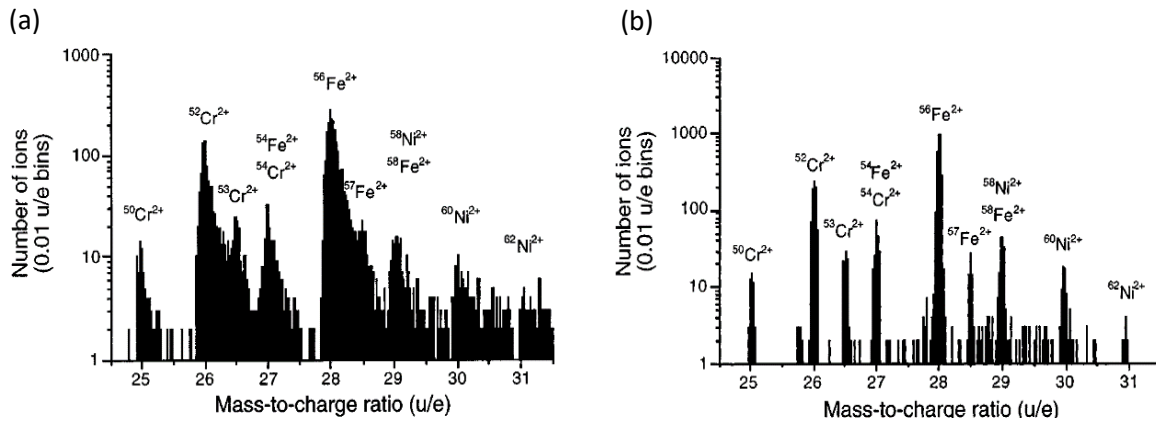


Figure 2-12 : Comparaison de spectre de masse d'un alliage de Fer avec 25 wt% Cr et 5 wt% Ni. (a) Sans reflectron et (b) avec reflectron [181].

En revanche, l'utilisation d'un reflectron présente quelques désavantages, le premier est la résolution spatiale. En effet, le reflectron modifie les trajectoires des ions durant leur vol ce qui peut dégrader la précision spatiale. Pour notre instrument, on estime la précision spatiale entre 0,1 et 1 nm.

Le second désavantage concerne le rendement de détection. Lorsqu'un atome est évaporé il traverse deux fois la grille du reflectron, une première fois à l'aller puis sur le retour. Compte tenu de la transparence de la grille qui est de 80 % de surface ouverte, nous avons donc un rendement en sortie du reflectron autour de 64 %. À cela s'ajoute la transparence de la galette de micro-canaux, également d'environ 80 %. Ce qui donne un rendement global autour de 50 %, c'est-à-dire qu'un atome sur deux évaporés dans le champ de vision de l'instrument est collecté par le détecteur. En comparaison, le LEAP 5000XS a un rendement qui peut atteindre 80 % car il n'y a que la galette de micro-canaux à traverser pour les ions.

## 2.2.7 Reconstruction d'un volume de SAT

Une fois l'analyse de SAT terminée, des milliers d'atomes sont collectés. Les données sont ensuite répertoriées dans un fichier sous forme de tableau où chaque atome est décrit suivant cinq informations. Trois informations spatiales : X, Y, Z, une information temporelle de leur temps de vol *tof* et une information sur l'amplitude du signal reçu par les lignes à retard DLD « Delay Line Detector ». Précédemment nous avons vu comment étaient obtenues les informations temporelles pour



chaque atome, dans cette partie nous allons nous intéresser à l'obtention des positions X, Y, Z afin d'accéder à la reconstruction 3D d'un échantillon de SAT.

### 2.2.7.1 Détection des signaux

Pour qu'un détecteur soit capable de déterminer les positions X et Y d'un atome, il doit être capable de détecter le signal généré par un ion lors de son impact sur une ligne, or le signal d'un ion n'est pas détectable en tant que tel. Pour surmonter ce problème, une galette de micro-canaux est placée en amont [182] [183] [184], une plaque composée de micro-canal en sursaturation, qui génèrent par effet avalanche une gerbe d'électrons (environ  $10^6$  électrons) lorsqu'un atome impacte un canal. Cette gerbe est ensuite envoyée sur les lignes DLD [185] et génèrent un signal amplifié qui se propage le long de ces lignes. En connaissant la longueur des lignes et la vitesse de propagation du signal, il est alors possible de remonter à la position X et Y comme le montre les équations eq. 2.19 Ce processus est effectué pour les lignes X et Y. Chaque ligne possède deux temps, associés à chaque terminaison, appelé «  $T_{XG}$  » pour la terminaison de gauche, «  $T_{XD}$  » pour celle de droite, «  $T_{YH}$  » pour celle du haut et «  $T_{YB}$  » pour celle du bas. Ainsi, un total de quatre temps est enregistré pour chaque impact, comme le montre la Figure 2-13.

$$X = \frac{T_{XG} - T_{XD}}{2T_{PX}} l_X \quad , \quad Y = \frac{T_{YB} - T_{YH}}{2T_{PY}} l_Y \quad \text{eq. 2.19}$$

Avec  $2T_{PX}$  et  $2T_{PY}$  les temps de propagations d'un bout à l'autre de la ligne,  $l_X$  et  $l_Y$  les longueurs des lignes X et Y.

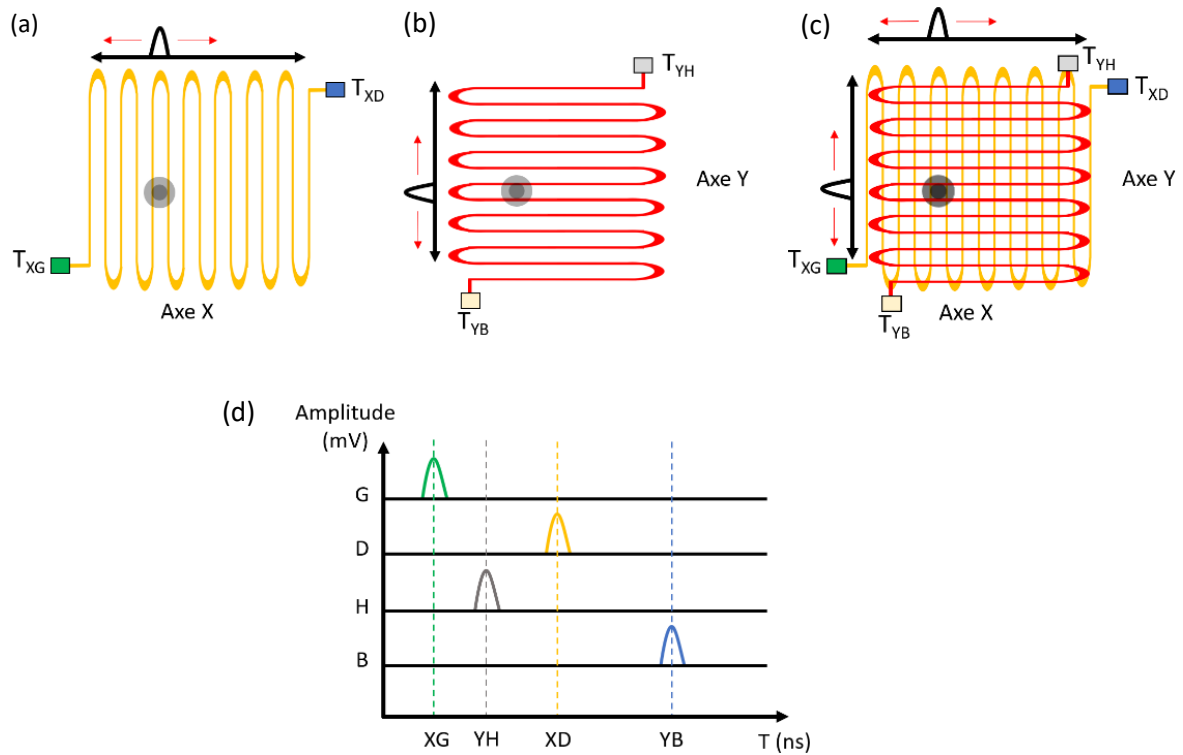


Figure 2-13 : Schéma du système de détection galettes-DLD réadapté : (a) Ligne à retard orientée horizontalement et (b) verticalement. (c) Superposition des deux lignes à retards orientées orthogonalement l'une de l'autre. (d) Propagation des signaux sur chaque ligne [63].

Certains systèmes, comme le LEAP 5000XS, ont ajouté une ligne diagonale inclinée à 45° pour obtenir 2 temps supplémentaires dans le cas défavorable où les 4 temps sur les lignes horizontales et verticales ne sont pas tous récupérés.

Une fois les temps de propagation obtenus il est possible de repositionner l'atome en X et Y sur la carte des impacts. Précisons que l'énergie à laquelle l'ion impacte le canal n'affecte ni la quantité d'électrons générés à la sortie du canal ni la forme du signal. En général, un ion impacte le canal dans une large gamme d'énergie située entre 3 et 15 keV.

Dans le cas du TAPHR, qui est une sonde expérimentale faite au GPM comme nous le verrons dans la suite, quatre temps sont récupérés, il n'y a pas de ligne diagonale. En revanche, le système de détection possède un algorithme de déconvolution des signaux, appelé aDLD pour « advanced Delay Line Detector » [186]. Ce système améliore la détection des événements multiples, aussi appelés multi-





coups, augmentant ainsi à la fois la précision sur la composition chimique et la détermination des positions X et Y de chaque atome.

### 2.2.7.2 Trajectoires des ions

Après avoir expliqué comment étaient déterminées les positions (X, Y) de chaque atome sur le détecteur, nous allons maintenant aborder la méthode permettant de déterminer les positions (x,y) sur l'échantillon, ainsi que l'accès à la position z. Pour cela, un algorithme de projection inverse est utilisé comme illustré en Figure 2-14.

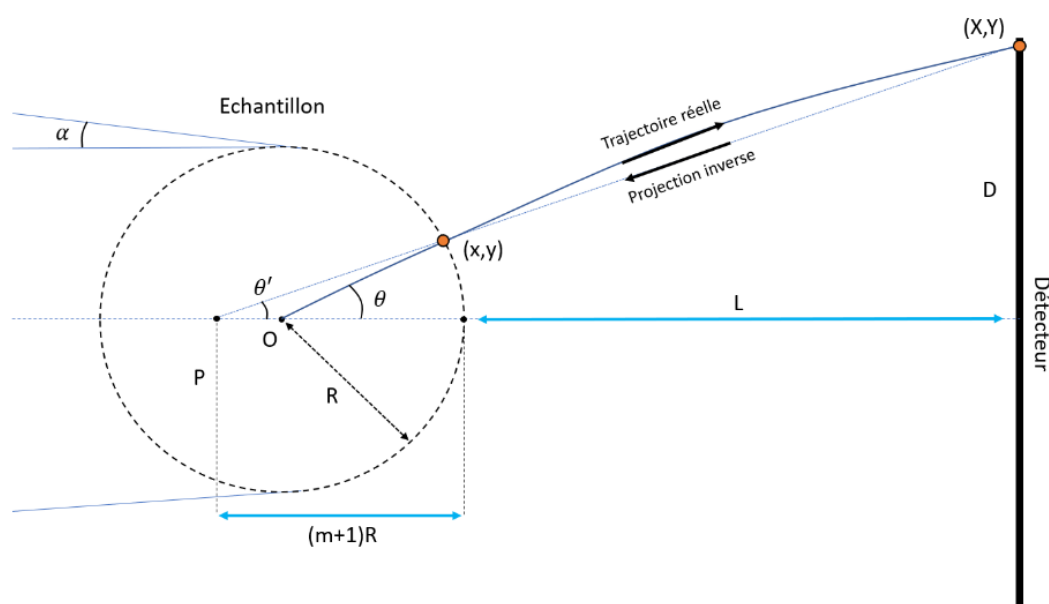


Figure 2-14 : Schéma d'un échantillon de SAT avec sa projection inverse pendant l'évaporation par effet de champ. O étant le centre de la sphère de rayon R et P le point de projection.

Lors de l'évaporation par effet de champ les ions sont projetés orthogonalement à la surface mais voient leurs trajectoires se courber du fait des lignes de haut champ devant l'échantillon. La trajectoire dite « réelle » est donc une trajectoire courbée mais reste proche d'une projection stéréographique [187] [188]. C'est pourquoi l'algorithme de projection inverse est nommé quasi-stéréographique et permet de retrouver une bonne position à la fois sur le détecteur (X, Y) et sur l'échantillon (x, y) selon l'équation :



$$\left\{ \begin{array}{l} x = \frac{X}{L}(m+1)R = \frac{X}{G} \\ y = \frac{Y}{L}(m+1)R = \frac{Y}{G} \end{array} \right. \quad \text{eq. 2.20}$$

avec  $G = \frac{L}{(m+1)R}$

Cette projection inverse est définie par à un point de projection P et un facteur de compression (m+1) généralement compris entre 1 et 2. Il existe une relation linéaire entre les 2 angle  $\theta$  et  $\theta'$  défini comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \theta' = \arctan\left(\frac{D}{L}\right) \\ \theta \approx (m+1)\theta' \end{array} \right. \quad \text{eq. 2.21}$$

En ce qui concerne la coordonnée z, elle peut être déterminée en considérant le volume occupé par un atome  $V_{at}$ . Le volume analysé est donc défini par  $V_{analysé} = NV_{at}/Q$  avec N le nombre d'atomes analysé et Q le rendement de détection de l'instrument. Quant à la surface analysée elle est définie comme étant,  $S_{analysé} \approx \frac{S_{détecteur}}{G^2} = \left(\frac{\pi D^2}{4}\right)/G^2$ .

À partir de ces deux équations, on peut déterminer z [189] tel que :

$$z = \frac{V_{analysé}}{S_{analysé}} = \frac{NV_{at}}{Q \times \frac{\pi D^2}{4G^2}} \quad \text{eq. 2.22}$$



La profondeur  $z$  peut être distribué linéairement sur l'axe  $z$  en fonction de l'ordre d'arrivée tel que :

$$z_i = i \frac{V_{at}}{Q \times \frac{\pi D^2}{4}} \times \left( \frac{L}{(m+1)R} \right)^2 \quad \text{eq. 2.23}$$

Notons que ces équations ne sont valables qu'aux petits angles et qu'il existe des versions plus élaborées que nous ne détaillerons pas dans ce manuscrit car cela ne concerne pas notre sujet d'étude.

Il convient de préciser que le volume d'un atome  $V_{at}$  dépend du matériau analysé, tandis que les variables  $L$  et  $D$  sont directement liées à la géométrie de l'instrument. Uniquement le facteur de compression  $(m+1)$  et  $R$  doivent être estimés [162]. Chaque atome se retrouve donc attribué des coordonnées  $(x, y, z)$  dans l'espace ce permet d'accéder à la reconstruction 3D du volume analysé ainsi qu'un temps de vol permettant de déterminer sa nature chimique (voir Figure 2-15).

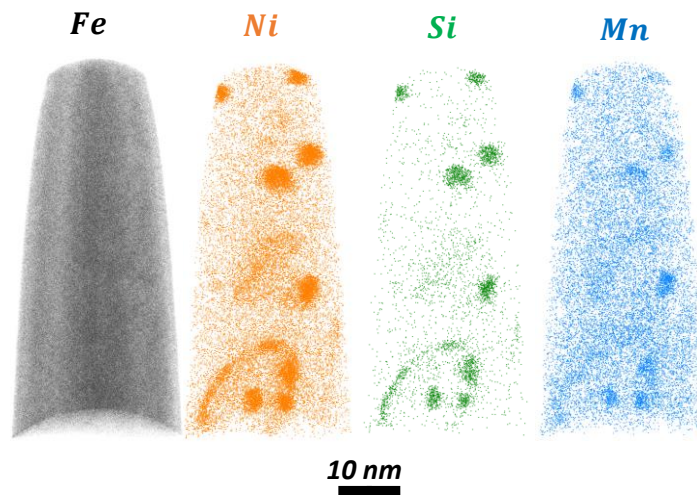


Figure 2-15 : Volume d'un acier de cuve irradié aux ions  $Fe^+$ , à 5 MeV, puis analysé en SAT au laboratoire GPM (volume d'Arnaud Duplessi).



### 2.2.8 Domaine d'application

La sonde atomique est donc un instrument très performant et permet d'analyser la matière à l'échelle atomique. Elle permet d'obtenir la position de chaque atome ainsi que la composition chimique du matériau. Cet instrument est depuis utilisable dans une large gamme de domaine, notamment, l'étude de la microstructure pour les matériaux irradiés [190] [191], l'étude de la glace [192] [193], matériaux géologiques tels que des météorites [194] ou encore l'étude de l'interaction lumière-matière [195]. Un peu plus particulier, des études ont été faites également sur des dents [196], des os humain [197] et même des bactéries [198].

## 2.3 État de l'art des chargements en $H_2$ et principe de la nouvelle méthode

Cette section vise à contextualiser l'intérêt de développer une nouvelle méthode d'implantation *in-situ* en sonde atomique tomographique (SAT) en offrant un état de l'art des différentes méthodes de chargement en hydrogène existantes.

### 2.3.1 Différents types de chargement en hydrogène

Comme évoqué dans le chapitre précédent, il est crucial de mieux comprendre où se retrouve piégé l'hydrogène dans les matériaux, son interaction avec la microstructure, et la manière dont il peut fragiliser la matière. Pour cela nous avons donc besoins de charger les échantillons en hydrogène, puisque celui-ci est généralement présent dans l'échantillon en très faible quantités (quelques ppm). Une fois les échantillons chargés, l'analyse à l'échelle atomique sera faite dans l'espoir d'observer l'hydrogène piégés. Pour cela, plusieurs méthodes de chargement existent, et cette section vise à les répertorier, en détaillant leurs avantages et inconvénients respectifs.

#### 2.3.1.1 Chargement électrolytique

Le chargement électrolytique est actuellement la méthode de chargement la plus utilisée pour introduire de l'hydrogène dans un échantillon destiné à la SAT. Son principal avantage réside dans sa simplicité d'utilisation. Le processus consiste à plonger l'échantillon dans une solution, telle que du



$NaOH$ , pendant une durée déterminée dans l'espoir que l'hydrogène issu de la molécule  $H_2O$  pénètre l'échantillon. Cependant cette méthode présente plusieurs inconvénients. Le principale étant le manque de contrôle sur la quantité d'hydrogène introduite. Bien que le processus soit répétable, la quantité d'hydrogène introduite reste incertaine. De plus, une fois l'échantillon chargé, il est généralement transporté à l'air libre avant d'être introduit dans la chambre SAT. Durant ce transport une autre incertitude plane concernant la quantité qui a dégazé de l'échantillon. Pour pallier à ce problème Y. Chen et al. [199] ont utilisé un chargement électrolytique couplé à un transfert cryogénique afin de figer l'hydrogène et ainsi pouvoir l'observer autour des précipités de niobium, comme le montre la Figure 2-16 ci-dessous. Bien que le transfert cryogénique se présente aujourd'hui comme une solution potentielle, il demeure compliqué et lourd en termes de logistique et de contraintes techniques.

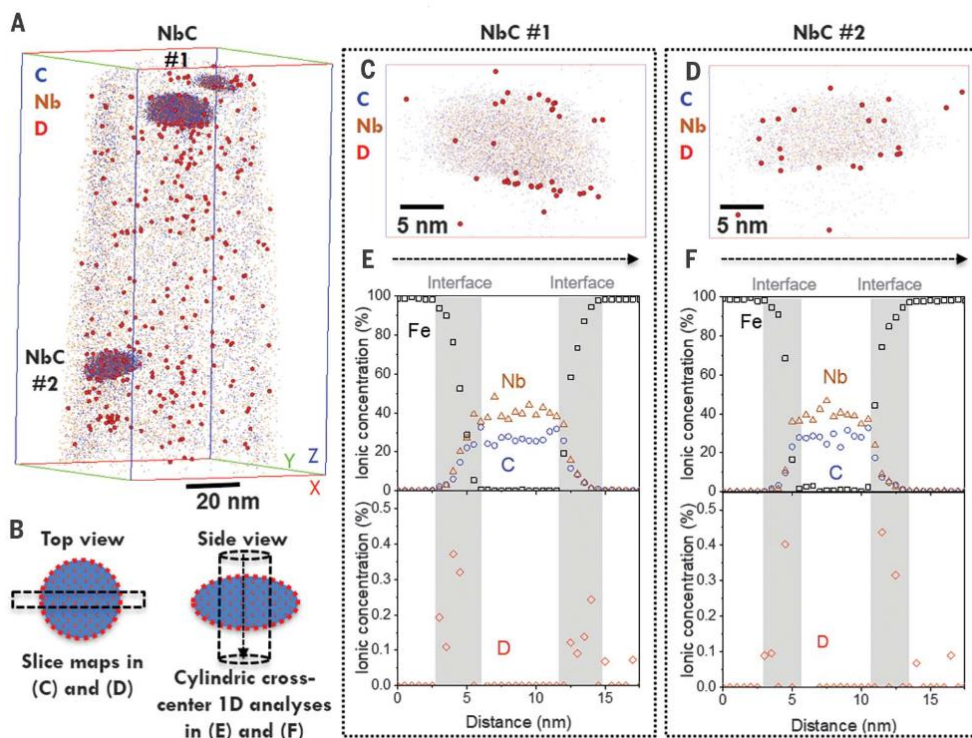


Figure 2-16 : Volume 3D en SAT d'un acier avec présence de deuterium piégé autour de précipités de niobium.

### 2.3.1.2 Chargement par pression



Le chargement par pression consiste à exposer l'échantillon dans un atmosphère d'hydrogène à haute pression et haute température. La différence de pression entre l'échantillon et la chambre va induire une diffusion de l'hydrogène au sein de l'échantillon. Cette méthode permet de charger une quantité plus importante d'hydrogène mais est dangereuse. De plus, elle souffre également du manque de contrôle sur la quantité d'hydrogène introduite et du potentiel dégazage lors du transport à l'air libre.

C'est pourquoi Gemma et al. en 2009 [200] [201], puis repris par Takahashi et al. [103] [104] ont développé une chambre adjacente à celle de la chambre d'analyse de la SAT permettant de charger les échantillons en hydrogène (ou deuterium) à haute pression ( $P \approx 0,8 \text{ atm}$ ) et haute température ( $T > 500 \text{ K}$ ) puis en moins de 3 minutes, transférer l'échantillon dans la chambre d'analyse de la SAT, sous ultravide et à température cryogénique  $T = 70 \text{ K}$ . Ainsi, la quantité d'hydrogène qui a dégazée de l'échantillon est drastiquement réduite, mettant ainsi en évidence l'hydrogène piégé sur des précipités de carbure de vanadium et de titane. Bien que cette approche réduise la perte d'hydrogène, elle n'élimine pas totalement l'incertitude concernant la quantification de l'hydrogène chargé et perdu durant le processus. Notons qu'une configuration similaire avait déjà été développée à l'Université d'Oxford en 2006 [202] afin d'étudier les réactions chimique de surface à l'aide de la SAT.

### *2.3.1.3 Implantation aux ions à l'extérieur de la chambre d'analyse*

En 1980, une première tentative d'implantation d'ions dans un échantillon sous forme de pointe a été réalisée [203]. L'implantation se faisait dans une chambre annexe à celle du microscope ionique (voir la Figure 2-17 ci-dessous). Une fois l'implantation d'ions terminée, la pointe est transférée dans la chambre du microscope ionique. Les essais ont été réalisés sur 7 pointes de tungstène avec une énergie moyenne d'implantation des ions deutérium d'environ 250 eV, un schéma expérimental et une pointe de tungstène après implantation sont montré en Figure 2-17. Malheureusement les images obtenues au microscope ionique sont de mauvaises qualités. Cependant, d'après leur commentaire, les chercheurs ont pu observer qu'une quantité du deutérium implanté s'était retrouvé piégé sur un joint de grain.

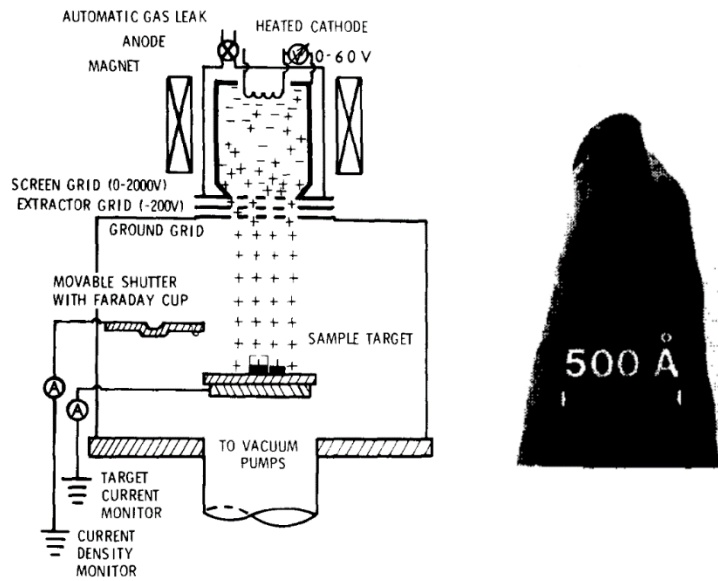


Figure 2-17 : Schéma de la chambre d'implantation ainsi que d'une pointe de tungstène après implantation.

C'est dans ce contexte qu'un chargement *in-situ* est proposé, c'est-à-dire directement à température cryogénique dans la chambre d'analyse.

### 2.3.2 Tentatives d'implantation d'ions *in-situ* au microscope ionique

En 1984, Walck et al. [204] ont couplé un canon à ions avec une chambre de microscope ionique afin de réaliser l'implantation d'ions directement dans la chambre d'analyse. Le canon à ions peut atteindre une énergie jusqu'à 20 keV. Les essais ont été réalisés sur des échantillons de nickel comme le montre la Figure 2-18 ci-dessous qui compare l'échantillon avant et après implantation.

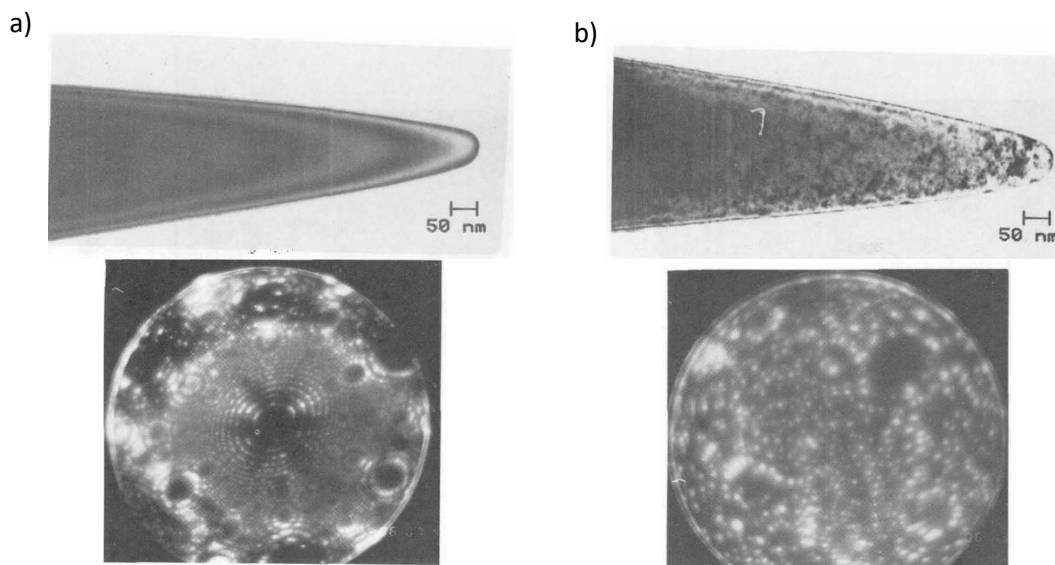


Figure 2-18 : Échantillon de nickel (a) avant et (b) après implantation d'ions  $He^+$  à 9,75 keV avec leur image de surface respectives obtenues au microscope ionique à effet de champ.

Une autre méthode d'implantation in-situ avait été proposée par Cavaillé et al. en 1977 [205] [206]. Elle consiste à émettre des électrons depuis la pointe dans un environnement gazeux (par exemple  $H_2$  avec une pression de  $10^{-6}$  mbar) comme montré dans le schéma en Figure 2-19. L'interaction entre les électrons émis de la pointe et les molécules de gaz  $H_2$  conduit à la formation d'ions  $H_2^+$ . Ces ions sont ensuite attirés vers l'échantillon cible avec une énergie d'implantation.



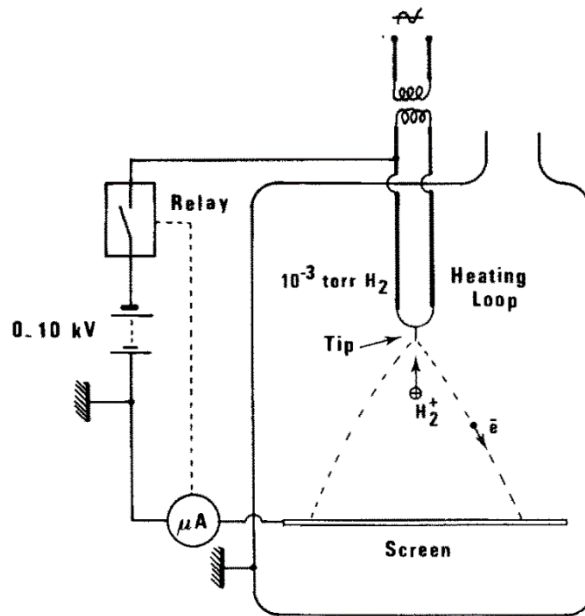


Figure 2-19 : Schéma de l'implantation *in-situ* sur un échantillon sous forme de pointe dans une chambre d'un microscope ionique.

Ces expériences ont ensuite été reprises par Dudka, Maazilov et Golubev en 2010, 2013 et 2015 [207] [208] [209] dans le but d'aller plus loin dans la compréhension des phénomènes physique mis en jeu, comme l'émission d'électrons, la section d'ionisation entre les électrons et le gaz environnant, ainsi que l'énergie d'implantation accessible. Cependant, ces expériences ont révélée certaines limitations.

Une des limites étant que l'énergie d'implantation dépend de la différence de potentiel ( $ddp$ ) entre l'échantillon et l'ion formé. Autrement dit, plus la tension appliquée sur l'échantillon est élevée plus les ions sont fortement attirés vers la pointe. Mais la limite est que, dans le même temps, plus la tension sur l'échantillon est élevée plus l'émission d'électrons l'est aussi, ce qui peut entraîner une surchauffe de l'échantillon et causer sa rupture. Il y a donc une limite en tension applicable, ce qui limite l'énergie d'implantation possible. Dans le cas de Dudka, sa limite de tension est de -495 V avec une énergie d'implantation en moyenne autour de 120 eV (Figure 2-20a). Cette faible énergie d'implantation a néanmoins engendré des défauts visibles, comme le montre les Figure 2-20c, Figure 2-20d et Figure 2-20e.

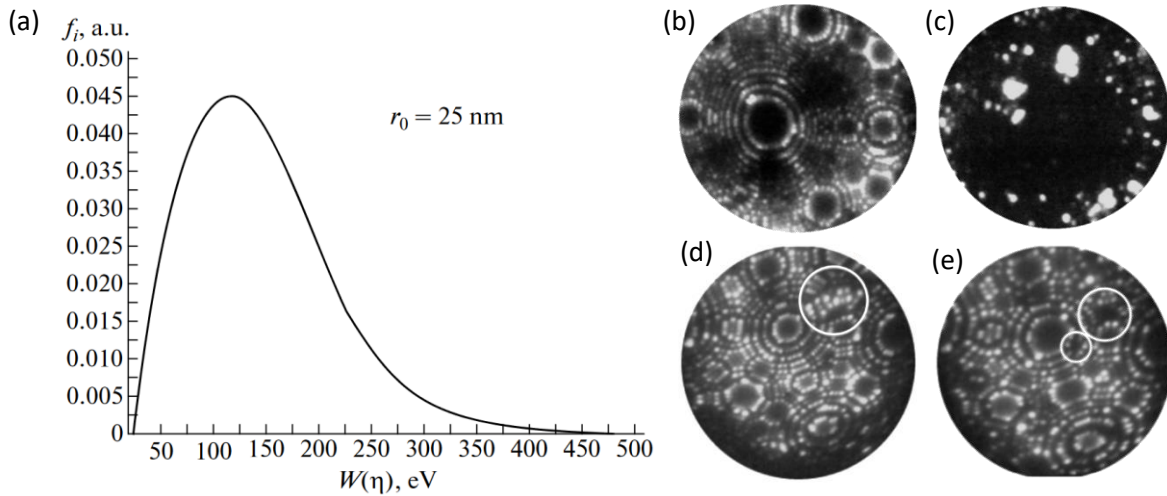


Figure 2-20 : (a) Estimation de l'énergie d'implantation in-situ, (b) l'image de la surface d'un échantillon de tungstène avant implantation, (c) image de la surface d'un échantillon de tungstène juste après implantation (d) image de la surface avec formation de groupe interstitiels (e) et de lacunes.

C'est donc dans le but de repousser ses limites, que la nouvelle méthode d'implantation in-situ a été développé, baptisée « Implantation in-situ pulsée ».

### 2.3.3 Principe de la nouvelle méthode : l'implantation in-situ pulsée en SAT

Le principe reste similaire, à ceci près que l'on ajoute une impulsion à l'émission d'électrons. L'impulsion permet d'émettre une plus grande quantité d'électrons sur un temps plus court, réduisant ainsi les risques de surchauffe et de rupture de la pointe. Cela permet d'appliquer une tension plus élevée sur l'échantillon et ainsi implanter les ions avec des énergies supérieures. Alors que, Dudka était limité à une tension de -495 V, cette nouvelle méthode permet théoriquement d'atteindre jusqu'à -3000 V, schématisé en Figure 2-21.

La seconde nouveauté de cette méthode est son application au sein d'une chambre de SAT, permettant ainsi, non seulement d'implanter des ions à plus haute énergie, mais aussi de pouvoir caractériser et localiser l'hydrogène dans le volume après implantation. Jusqu'à présent cette méthode était restreinte à uniquement visualiser la surface au microscope ionique.

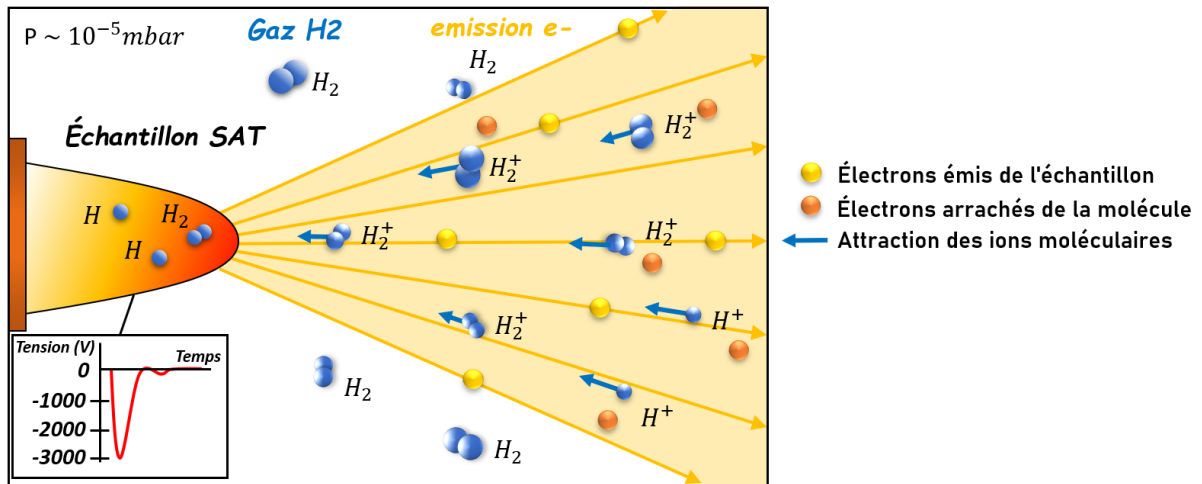


Figure 2-21 : Schéma de l'implantation d'hydrogène in-situ pulsée pour un échantillon de SAT.

Le protocole de l'implantation in-situ pulsée en SAT est appliqué comme suit et sera suivi pour chaque échantillon :

- 1- Insertion de l'échantillon dans la chambre d'analyse de la SAT
- 2- Évaporation de 200 000 atomes dans l'ultravide
- 3- Test de la limite d'émission d'électrons de l'échantillon
- 4- Introduction du gaz  $H_2$
- 5- Implantation in-situ pulsée pendant un temps  $t$  à une fréquence  $f$
- 6- Fermeture de la micro vanne et rétablissement de l'ultra vide
- 7- Analyse de l'échantillon sous ultravide

Détails et intérêts de chaque séquence :

1- **Insertion de l'échantillon** : L'échantillon sous forme de pointe est inséré dans la chambre d'analyse de SAT.

2- **Évaporation de 200 000 atomes** : Cette étape vise à diminuer la rugosité de surface, car comme nous le verrons plus tard, l'émission électronique est très sensible aux champs électriques de surface, dépendant de la rugosité de surface. Afin d'avoir une émission électronique la plus homogène possible, l'évaporation de 200 000 atomes est requise. On précise que cette séquence est faite dans un ultravide poussé ( $P \sim 10^{-10}$  mbar) et à température cryogénique ( $T \sim 50 - 60$  K). De plus, cette séquence permet de déterminer la tension à laquelle la pointe s'évapore, ce qui sera une information utile plus tard.



3- **Test de la limite d'émission d'électrons** : Ce test détermine la limite au-delà de laquelle l'émission d'électrons endommage l'échantillon, assurant ainsi que tous endommagements, ou rupture de l'échantillon est due à l'implantation d'ions  $H_2^+$  et non à l'émission d'électrons. Cette étape consiste à alterner entre impulsion négative et positive en augmentant à chaque séquence l'émission d'électrons. Les impulsions positives permettent d'évaporer les atomes permettant de vérifier l'intégrité de la pointe. Au-delà d'une certaine valeur de tension négative (de champ électrique) la pointe se casse, définissant ainsi la plage de tension à ne pas dépasser. Chaque matériau, tel que le tungstène, nickel, fer, aluminium ou titane, a sa propre gamme de travail que nous détaillerons plus tard.

4- **Introduction du gaz  $H_2$**  : Une fois la limite d'émission d'électrons définie, l'introduction du gaz  $H_2$  dans la chambre a lieu, jusqu'à obtenir une pression  $P \sim 10^{-5}$  mbar. Il est important de préciser que l'introduction de gaz dans une chambre sous ultravide requiert un contrôle rigoureux sous peine d'endommager les pompes turbo qui maintiennent une pression ultravide.

5- **Implantation in-situ pulsée** : Des impulsions négatives sont appliquées à une certaine tension  $V$  pendant un temps  $t$  à une fréquence  $f$  en veillant à ne pas dépasser la limite de travail fixée en 3-.

6- **Rétablissement de l'ultravide** : Après l'implantation, l'impulsion est remise en positive, la micro-vanne est fermée. Une attente d'environ 12h à 15h est requise pour rétablir un ultravide présenté en 2-. L'échantillon implanté est maintenant prêt pour l'analyse.

7- **Analyse en SAT** : L'échantillon implanté est analysé en SAT afin de caractériser la distribution de l'hydrogène implanté dans le volume.

Dans la suite nous détaillerons les modifications apportées à l'instrument ainsi que les caractérisations nécessaires pour mener à bien cette nouvelle méthode d'implantation in-situ pulsée.

## 2.4 Mise en œuvre et calibration de la sonde atomique tomographique pour développer la nouvelle méthode d'implantation *in-situ* pulsée d'hydrogène

L'instrument utilisé pour l'ensemble des expériences est une sonde atomique tomographique doté d'un reflectron, entièrement conçue et fabriquée au laboratoire GPM (voir photo en Figure 2-22). Cet instrument a été le fruit d'une collaboration étroite entre plusieurs membres de l'équipe : l'ingénieur en charge de l'instrument Gérald Da Costa, le chef du département instrumentation scientifique,

professeur et physicien François Vurpillot, le concepteur des plans Antoine Normand ainsi que le fabricant des pièces Charly Vaudolon. Cet instrument a connu plusieurs noms tel que Ecowatap, Supermen mais actuellement connu sous le nom de TAP HR pour Tomographic Atom Probe High Resolution. Ci-dessous une photo prise de l'instrument, du banc général ainsi que du poste de travail.

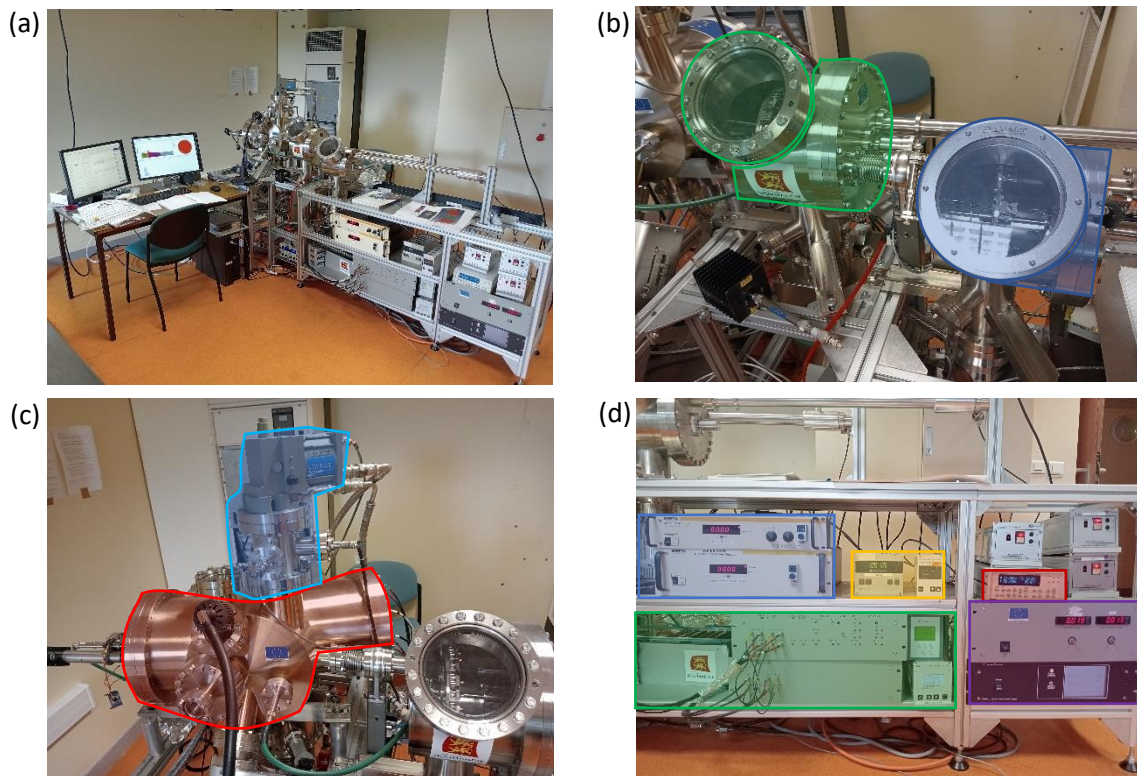


Figure 2-22 : Photos de la sonde atomique tomographique utilisée, « TAPHR ». (a) Vue complète du banc composé de l'instrument et de la station de travail. (b) Photo du sas de chargement en bleu où l'échantillon est inséré en premier puis transféré au sas de stockage représenté en vert avant d'être analysé. (c) Photo de la chambre d'analyse représentée en rouge ainsi que le système cryogénique en bleue. (d) Photo des différents systèmes, composé du boîtier de haute tension en bleu, tension appliquée sur l'échantillon et sur le reflectron. Le boîtier d'amplification des signaux en vert. Les jauges témoin des pressions des différentes chambres en jaune. L'affichage de la température de l'échantillon en rouge et la tension sur le détecteur en violet.



#### 2.4.1 Calibration pour les faibles temps de vol

Une des premières difficultés concernant l'hydrogène en SAT concerne sa faible masse et donc son temps de vol extrêmement court.

L'hydrogène est l'élément le plus léger, sa masse est de  $1,67 \times 10^{-37} \text{ kg}$  ce qui représente 1 unité de masse atomique (u.m.a) ou 1 Dalton (Da). Cette faible masse ne va pas engendrer de problème au niveau du signal reçu par le détecteur mais plutôt en termes de temps de vol. En effet, comme le montre l'équation eq. 2.24, le temps de vol dépend de sa masse. Plus la masse d'un atome est léger plus son temps de vol est faible.

$$t_{of} = \sqrt{\frac{m}{2neV}} L_{of} \quad \text{eq. 2.24}$$

Avec  $t_{of}$  le temps de vol d'une particule,  $m$  la masse d'un ion,  $n$  sa quantité de charge,  $e$  la charge élémentaire,  $V$  la tension appliquée à l'échantillon et  $L_{of}$  la longueur de vol. Dans la géométrie de notre instrument, l'hydrogène possède un faible temps de vol,  $t_{of} < 500 \text{ ns}$ , ce qui peut amener à des difficultés de détection. Sur ces temps très court, une interférence électromagnétique  $EM$ , générée lors de l'impulsion nécessaire à l'évaporation des atomes, est détectée.

Lorsque l'impulsion est appliquée sur la pointe à  $t = 0$ , le détecteur reçoit un signal perturbé masquant la détection des atomes réels pendant plusieurs nanosecondes. Illustré en Figure 2-23, le signal des atomes réels se trouve confondu avec le bruit jusqu'à un temps de vol d'environ 190 ns, pour un seuil en amplitude de -50 mV, sur la ligne  $X_2$ . Il est important de noter que l'ajout de la tension continue  $V_{DC}$  n'amplifie pas la perturbation.

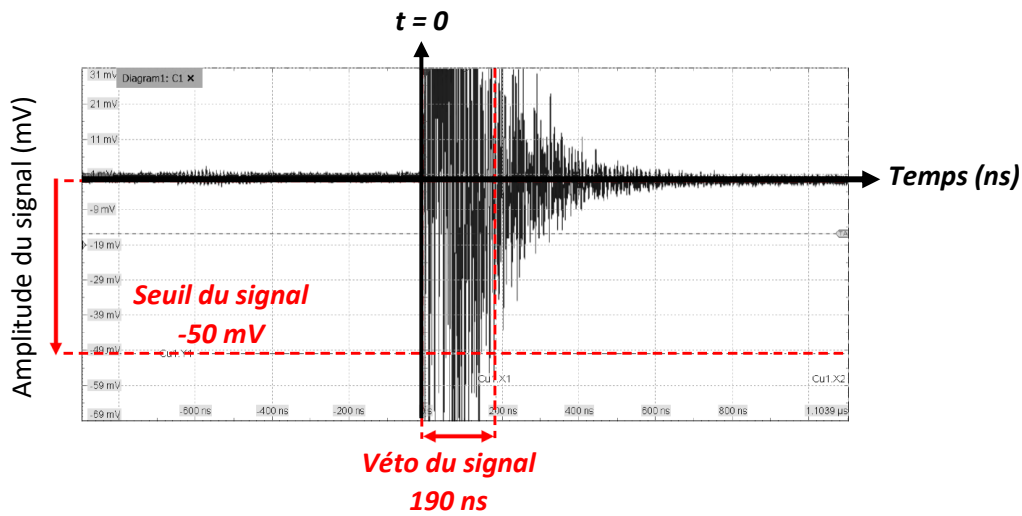


Figure 2-23 : Exemple du signal de la perturbation électromagnétique (EM) générée par l'impulsion dans la sonde atomique tomographique expérimentale du GPM « TAPHR » vue par le détecteur et obtenue à l'oscilloscope sur la ligne  $X_2$ .

La perturbation  $EM$  varie en intensité suivant les quatre lignes du détecteur. Le Tableau 1 représente le veto, c'est-à-dire le temps de vol minimale détectable des atomes réels, pour chaque ligne avec un seuil en amplitude de signal de  $-50$  mV.

Ligne (sans filtre 200 MHz)	Seuil (mV)	VDC (Volts)	Impulsion (Volts)	Veto mesuré (ns)	Veto majoré (ns)
$X_1$	-50	5000	1000	271	280
$X_2$	-50	5000	1000	190	200
$Y_1$	-50	5000	1000	492	500
$Y_2$	-50	5000	1000	467	470

Tableau 2-1 : Tableau représentant le seuil minimal de détection de temps de vol (veto) pour un signal de  $-50$  mV sans filtre.

Nous avons étudié en fréquence la perturbation  $EM$  générée par l'impulsion à l'aide d'un oscilloscope, il s'est avéré que la majorité de cette perturbation est émise dans les hautes fréquence  $f > 400$  MHz comme le montre la Figure 2-24 ci-dessous. Cette perturbation  $EM$  est visible sur les quatre lignes du détecteur  $X_1, X_2, Y_1, Y_2$ .

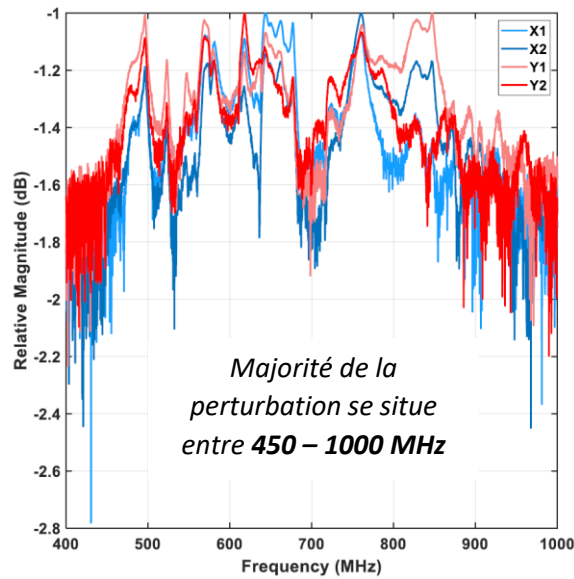


Figure 2-24 : Majorité du signal de la perturbation EM générée par l'impulsion observée dans la gamme de fréquence 400 - 1000 MHz

Pour atténuer cette perturbation l'idée a donc été de placer des filtres passe bas pour ne laisser passer uniquement que les basses fréquences utiles et ainsi réduire la perturbation. Nous avons également enveloppé les câbles reliant le détecteur au poste de contrôle avec de l'aluminium, créant ainsi une cage de Faraday rudimentaire. Le tableau suivant montre l'amélioration du veto après l'ajout de ces différents filtres :

Ligne (avec filtre 200 MHz)	Seuil (mV)	VDC (Volts)	Impulsion (Volts)	Veto mesuré (ns)	Veto majoré (ns)
$X_1$	-50	5000	1000	271	280
$X_2$	-50	5000	1000	190	200
$Y_1$	-50	5000	1000	320	330
$Y_2$	-50	5000	1000	330	340

Tableau 2-2 : Tableau représentant le seuil minimal de détection de temps de vol (veto) pour un signal de -50 mV avec filtre.

On constate que l'amélioration de ce veto, avec l'ajout des filtres, est principalement effective sur les lignes  $Y_1$  et  $Y_2$ . Initialement, un veto spécifique à chaque ligne était appliqué, mais pour des raisons de simplicité nous avons décidé d'unifier la valeur du veto pour l'ensemble des lignes.



Grâce à cette investigation, nous avons réussi à diminuer partiellement le bruit, abaissant le seuil de détection des atomes d'hydrogène réels de  $t_{of} \leq 600 \text{ ns}$ , représenté en pointillé rouge, à  $t_{of} \leq 400 \text{ ns}$  représenté en vert sur la Figure 2-25. Ce gain de 200 ns correspond à un gain de 4 kV lors d'une analyse de SAT, nous faisant donc passer de 4 kV à 8 kV en tension d'analyse, ce qui constitue une amélioration significative.

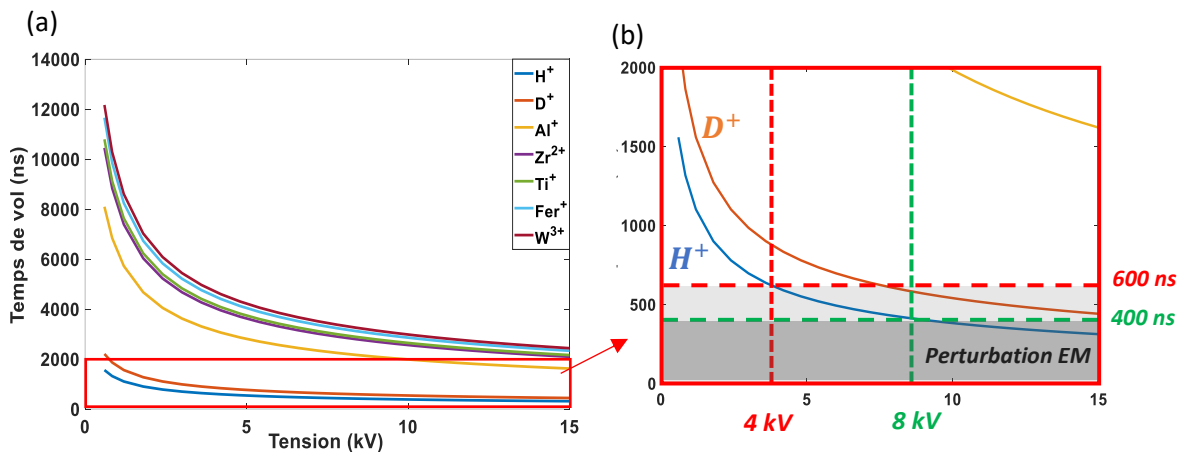


Figure 2-25 : Temps de vol en nanosecondes suivant la tension en kilovolts appliquée à un échantillon de SAT pour différents ions dans la configuration de la sonde expérimentale utilisée « TAPHR ». Limitation en tension d'analyse à 4 kV lorsque le véto est à 600 ns et 8 kV lorsque le véto est à 400 ns. (a) Vue global pour l'ensemble des masses, (b) vue zoomée pour les ions très léger  $H^+$  et  $D^+$ .

Pour réduire d'avantage cette perturbation  $EM$ , il est envisageable d'encager le détecteur avec une cage de Faraday. Bien que cette solution soit probablement la plus efficace à ce jour, elle n'est pas adaptée à l'instrument utilisé actuellement. La perturbation  $EM$  reste encore à ce jour présente même si partiellement réduite, à terme l'objectif serait donc d'encager le détecteur directement à l'intérieur de la chambre. Les tests effectués en ouvrant la chambre d'analyse et en plaçant de l'aluminium aux endroits stratégique autour du détecteur ont montrés que l'encagement de ce dernier était la solution avec une diminution drastique de cette perturbation.

#### 2.4.2 Caractérisation de l'impulsion et l'installation d'un inverseur d'impulsion

Dans cette partie nous allons caractériser l'impulsion, qui est appliquée directement sur l'échantillon, car cela permet d'éviter des « effets dynamiques » lié à la contre-électrode (CE) comme



Loïc Rousseau et al. [210] l'ont montré. Dans le cas où l'impulsion est appliquée sur la CE, pour les ions de faible masse (par exemple l'ion  $H^+$ ), leur vitesse est si élevée que lorsqu'ils traversent la contre-électrode, ils voient encore la tension sur cette dernière, ce qui peut les freiner. Cette zone de décélération, appelé « effet dynamique » a été montré avec des simulations et illustré en Figure 2-26.

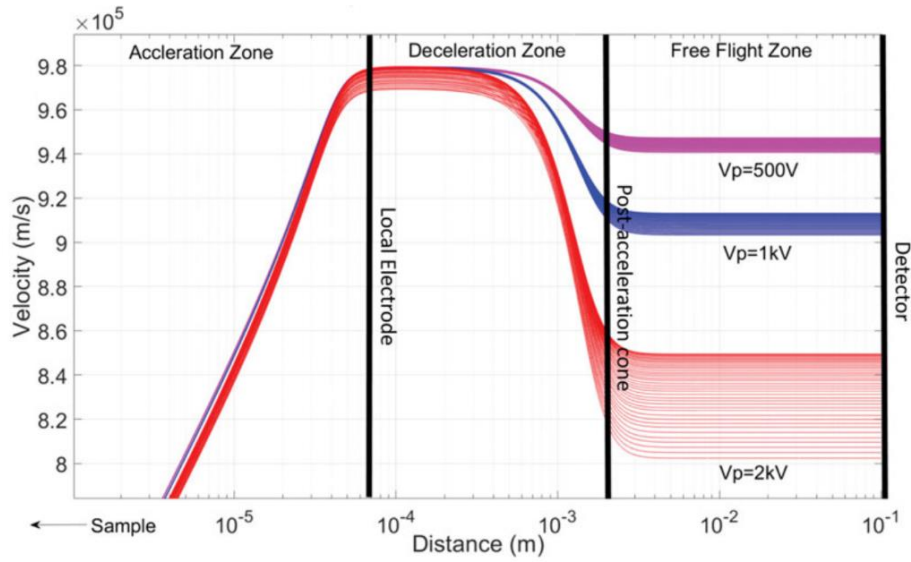


Figure 2-26 : Effet dynamique pour un ion  $H^+$  pour différentes amplitudes d'impulsion

Au cours de cette thèse nous avons utilisé un générateur d'impulsion commercial nommé PPG4/100 de chez MEGAIMPULSE [211]. Ce générateur répond aux critères d'utilisation dans le cadre d'une analyse en SAT. Son amplitude peut aller jusqu'à 4 kV avec une fréquence d'utilisation maximale de 100 kHz. L'impulsion a une forme gaussienne de largeur 1,5 ns avec un temps de montée d'environ 500 à 600 ps, ce qui en fait une des impulsions les plus courtes disponibles au GPM pour l'analyse en SAT. On rappelle que pour évaporer les atomes de la pointe lors d'une analyse SAT, l'impulsion générée sur l'échantillon est montrée en Figure 2-27a. En Figure 2-27b et Figure 2-27c est montrée l'impulsion récupérée après le passage par l'échantillon, révélant une différence notable par rapport à l'impulsion générée initialement. Cette différence se manifeste principalement par de nombreuses ondulations, que l'on appellera dans la suite « rebonds », et qui peuvent atteindre jusqu'à 15 % de l'amplitude maximale de la réelle impulsion.

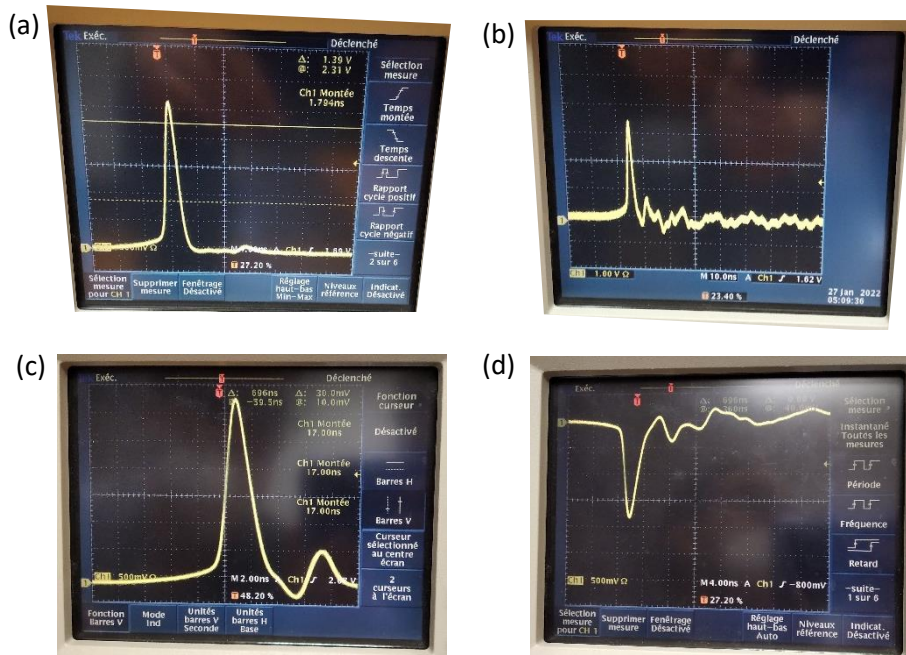


Figure 2-27 : Photos prises à l'oscilloscope de l'impulsion dans différents cas, (a) impulsion positive obtenue directement en sortie de générateur, (b) impulsion positive obtenue après le passage par l'échantillon, (c) zoom de l'impulsion positive après le passage par l'échantillon, (d) impulsion inversée obtenue après le passage par l'échantillon.

Dans le but de développer la nouvelle méthode d'implantation in-situ, il est essentiel de contrôler l'impulsion en mode positif mais également en négatif. Pour ce faire, nous avons installé un inverseur d'impulsion (voir schéma en Figure 2-28) afin de permettre l'application d'impulsions négatives à l'échantillon et ainsi émettre des électrons. L'impulsion inversée obtenue après le passage par l'échantillon est montré en Figure 2-27d, elle possède une amplitude légèrement réduite (5 %) et présente également de nombreux rebonds.

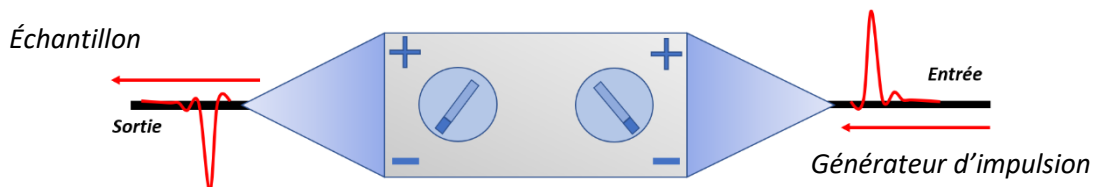


Figure 2-28 : Schéma de l'inverseur d'impulsion utilisé pour la SAT « TAPHR »



### 2.4.3 Installation d'une rampe à gaz et installation des bouteilles d'hydrogène

Un dernier élément manquant à l'instrument pour cette méthode d'implantation est l'installation d'une rampe à gaz équipée de micro-vannes comme montré en Figure 2-29. On rappelle ici que la pression d'une chambre d'analyse de SAT est généralement de  $P \sim 10^{-10}$  mbar, cette gamme de pression s'appelle l'ultravide. Lors de l'introduction du gaz dans la chambre, il est crucial de réguler le débit avec précaution sous peine d'endommager les pompes qui maintiennent cet ultravide. C'est pourquoi l'utilisation de micro-vannes est requise, permettant d'augmenter la pression précisément et progressivement la pression jusqu'à atteindre la gamme de pression souhaité,  $P \sim 10^{-5}$  mbar.

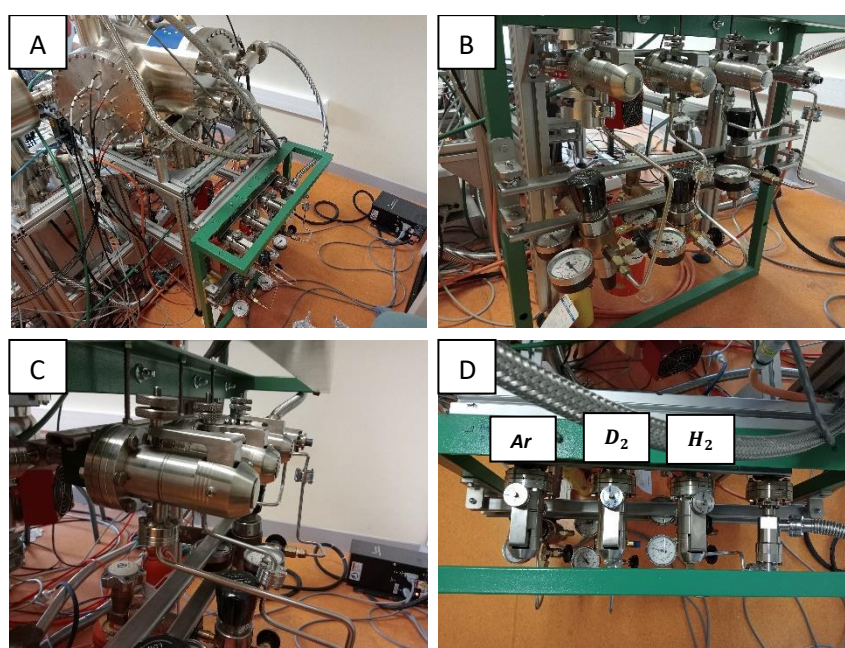


Figure 2-29 : Photos prises de la rampe à gaz installée sur la SAT. (A) Image globale de la rampe à gaz (cage verte) positionnée sous le détecteur. (B) Image de la rampe à gaz avec ces 3 bouteilles (Argon, Hydrogène et Deutérium). (C) Photo des micro-vannes installées. (D) Photo prise vue du dessus de la rampe à gaz.

Après avoir apportées toutes ces modifications à la SAT, nous pouvons maintenant présenter le deuxième instrument utilisé, le microscope ionique à effet de champ, destiné à imager la surface d'un échantillon à l'échelle atomique. Cela sera particulièrement intéressant pour étudier les défauts à la surface causés par l'implantation *in-situ* pulsée.



## 2.5 Microscope ionique à effet de champ

L'ancêtre de la sonde atomique tomographique, le microscope ionique à effet de champ est un instrument qui permet d'imager la surface d'un échantillon à l'échelle nanométrique. Son principe physique est similaire à celui de la sonde atomique, à la différence près qu'un gaz doit être introduit dans la chambre d'analyse.

### 2.5.1 Principe d'ionisation d'un gaz image

Le microscope ionique à effet de champ ou appelé « FIM » repose sur la méthode d'ionisation par effet de champ vu précédemment et développé dans les années 1950 par Erwin Muller [123]. Tout comme la sonde atomique, un potentiel  $V$  est appliquée sur l'échantillon, sous forme de pointe, de plusieurs kilovolts ce qui génère un champ électrique intense à son sommet.

La principale différence avec la SAT est que l'échantillon est placé dans une chambre d'analyse dans laquelle est introduit un gaz rare sous faible pression tel que l'hélium, le néon, l'argon ou l'hydrogène à environ  $P \sim 2 - 5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$  [212]. Sous l'effet du champ électrique généré à son extrémité, les atomes de gaz sont polarisés et attirés à la surface de l'échantillon. Ces derniers vont alors rebondir sur la surface, se thermaliser (voir schéma en Figure 2-30), sous l'effet du champ un de leur électron rentrera dans l'échantillon, ces atomes de gaz ionisés seront éjectés vers le système de détection. À noter que cette probabilité d'ionisation est variable suivant la rugosité de surface, en bord de terrasse le champ s'y trouve plus intense donc la probabilité d'ionisation plus grande, représenté par les atomes rouges sur le schéma.

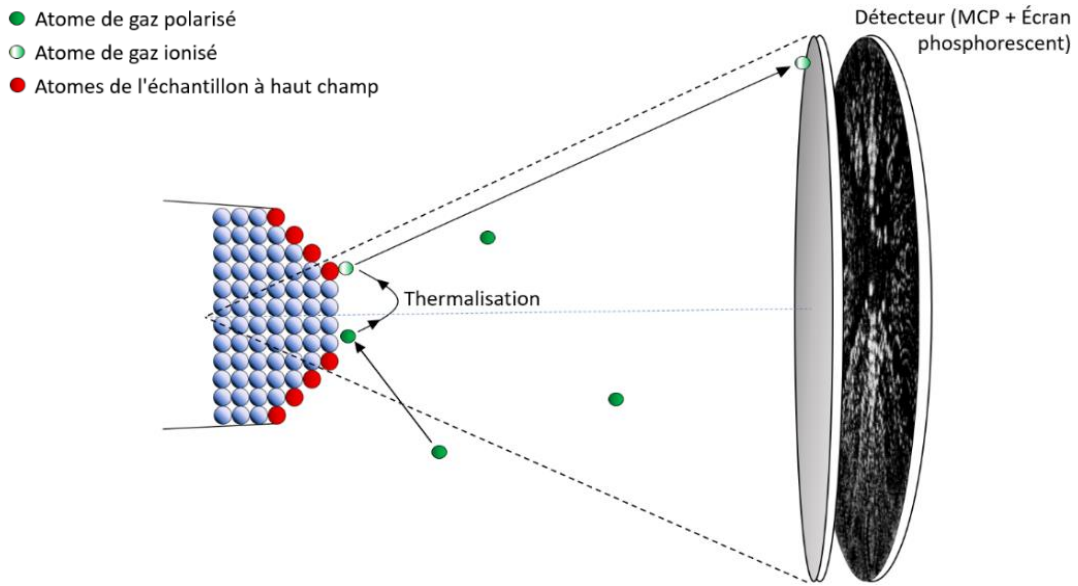


Figure 2-30 : Schéma du principe du microscope ionique par effet de champ inspiré est réadapté [213].

Le système de détection est composé d'une galette de micro-canaux et d'un écran phosphorescent. La galette de micro-canaux transforme l'impact des ions en électrons. Ces électrons, en impactant l'écran phosphorescent positionné derrière, sont transformés en photons. En image, on peut donc y voir des endroits localisés lumineux où les atomes de gaz sont ionisés, montré en Figure 2-31, généralement représentant les endroits à haut champ.

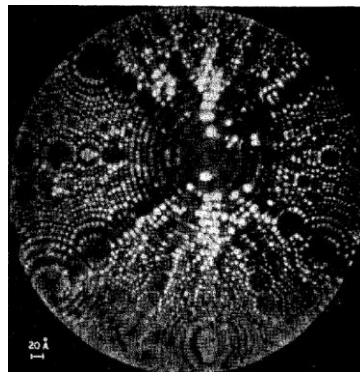


Figure 2-31 : Image FIM de la surface d'une pointe de Tungstène des travaux de Muller de 1956 où chaque point lumineux est l'image d'un atome de surface. Les cercles concentriques représentent l'intersection des plans atomiques avec la surface courbe de la pointe [214].



## 2.5.2 Ionisation par effet de champ des atomes de gaz

Sans la présence de champ électrique la barrière d'énergie est considérée infiniment grande, représenté par la Figure 2-32a. Lorsqu'un champ électrique intense est généré au sommet de l'échantillon, les atomes de gaz se trouvant à une distance critique  $X_c$  de la pointe sont ionisés. Cette distance dépend de l'énergie d'ionisation de l'atome de gaz considéré  $I$  (voir Tableau 2-3), du travail de sortie de l'électron  $\phi$  et du champ électrique  $E$  comme le montre l'équation ci-dessous :

$$X_c = \frac{I - \phi}{eE} \quad \text{eq. 2.25}$$

Le processus d'ionisation des atomes de gaz se déroule comme suit, le champ électrique intense à un effet direct sur le potentiel électrostatique qui confine l'électron dans l'atome du gaz image. Ce potentiel se déforme fortement sous l'effet du champ électrique  $E$  à proximité de l'échantillon. Lorsque le champ électrique est suffisamment intense, la barrière de potentiel est réduite et l'électron peut alors la traverser par effet tunnel à une distance  $X_c$ . L'atome de gaz est alors ionisé à cette distance et éjecté vers le système de détection. Il existe donc différents cas suivant l'intensité du champ électrique comme le montre les différents schémas en Figure 2-32b, Figure 2-32c et Figure 2-32d.

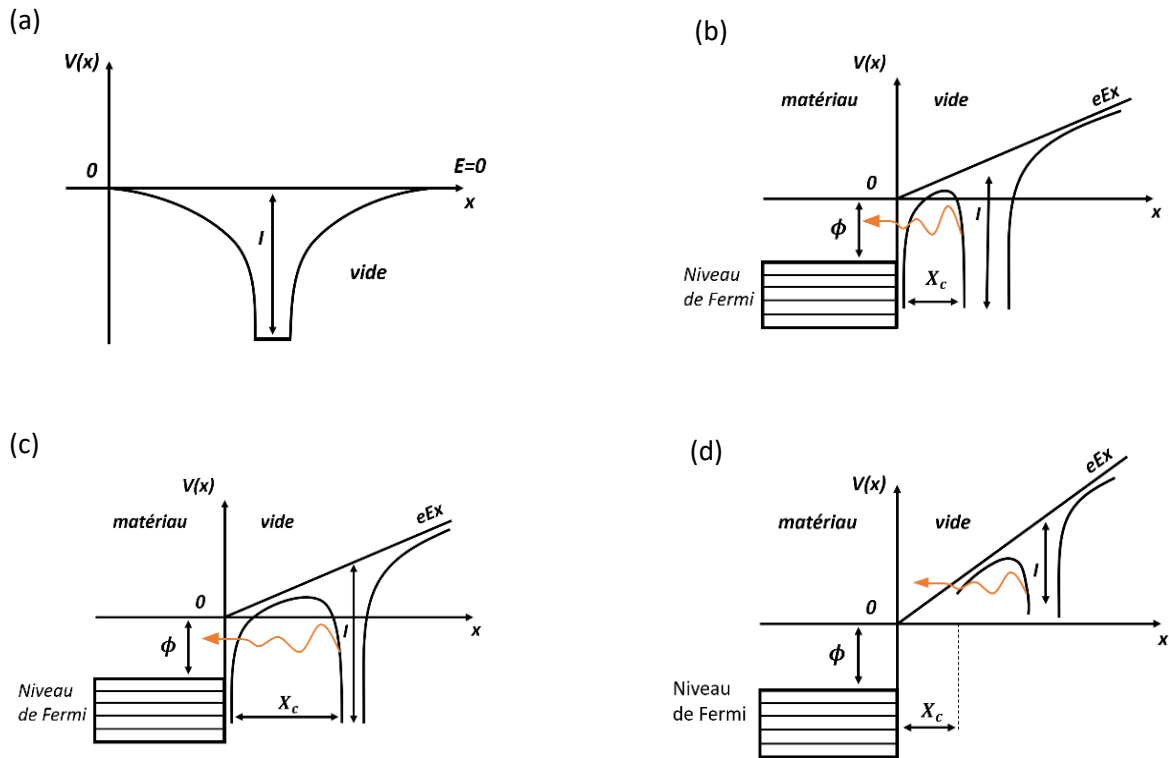


Figure 2-32 : Schéma des différents états de déformation du potentiel dans lequel sont confinés les électrons des atomes de gaz. (a) Aucune tension appliquée à l'échantillon, champ électrique nul, pas d'ionisation possible des atomes de gaz. (b) Application d'une tension et déformation du potentiel sous l'effet du champ. Ionisation des atomes de gaz à une distance critique  $X_c$  idéale, passage de l'électron de l'atome de gaz par effet tunnel représenté par la trajectoire orange. (c) Champ électrique trop faible et ionisation des atomes de gaz loin de la surface. (d) Champ électrique trop élevé, l'ionisation des atomes de gaz a lieu dans le vide.

Afin d'obtenir la meilleure image possible de la surface, c'est-à-dire, ayant la résolution atomique, il existe une distance critique d'ionisation optimale montré en Figure 2-32b. Les champs critique présentés dans le Tableau 2-3 sont les champs permettant d'obtenir l'ionisation à la distance critique optimale assurant ainsi une image avec la meilleure résolution possible, ces champs sont qualifiés de « champ de meilleure image ». Si le champ est trop bas la probabilité d'ioniser les atomes de gaz est trop faible, seuls les motifs macroscopiques de la structure sont observés, c'est le cas de la Figure 2-32c. Si le champ est trop élevé l'ionisation a lieu dans le vide, loin de la pointe, représenté par la Figure 2-32d, donc pas d'image de la surface possible. La distance à laquelle se fait l'ionisation est de l'ordre de quelques Angströms, permettant ainsi d'atteindre la granulosité atomique.





Il convient également de préciser que les gaz images sont des gaz rares, en raison de leur faible température de condensation, température de transition entre l'état gazeux et solide, qui se trouve être très basse (environ 4 K pour l'hélium). De plus, leurs couches électroniques sont complètes, ce qui les rend chimiquement inertes, et donc n'interagit pas avec l'échantillon et n'influence pas les résultats.

Hydrogène	Hélium	Argon	Néon
22 V/nm	44 V/nm	22 V/nm	35 V/nm

Tableau 2-3 : Valeurs de champ d'ionisation pour les gaz image utilisés en microscopie ionique [215].

## 2.6 Préparation des échantillons

### 2.6.1 Préparation par électropolissage

Les matériaux principalement utilisés comme le nickel, le fer, l'aluminium et le tungstène sont pour la plupart disponible sous forme de bobine au sein du laboratoire, et peuvent donc être préparés par électropolissage [216] [217]. Le principe repose sur une attaque par électrochimie de l'échantillon afin de le tailler sous forme de pointe. Le diamètre d'une bobine est d'environ 100  $\mu m$ , le diamètre final d'une pointe est généralement d'environ 100  $nm$ .

Pour ce faire, un morceau de bobine d'environ 1  $cm$  est placé au centre d'une micro-boucle de platine beignée dans une solution électrolytique, représenté en Figure 2-33a, à laquelle un courant est appliqué. Le choix de la solution électrolytique dépend de l'échantillon à tailler [216]. L'objectif est de former un col de plus en plus fin (Figure 2-33b) jusqu'à sa rupture avec un mouvement de va-et-vient au centre de l'anneau (Figure 2-33c). Des détails supplémentaires sont disponible ici [135]. Une fois la pointe formée, elle est ensuite rincée à l'isopropanol ou à l'éthanol afin d'éliminer toute trace de la solution électrolytique.

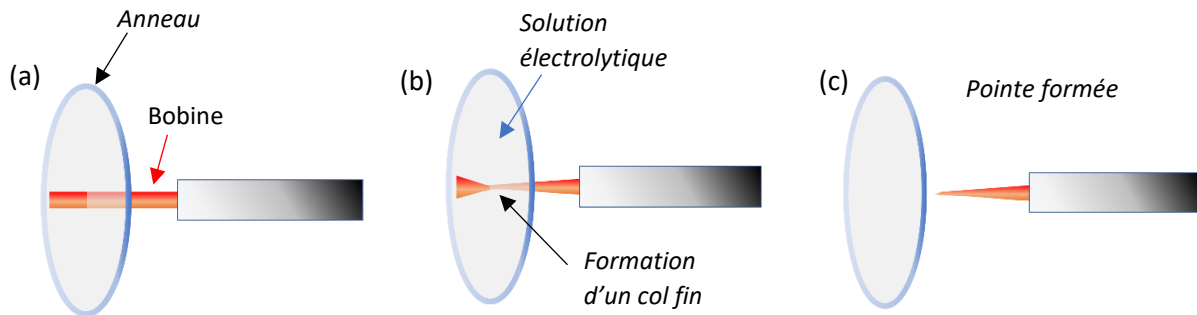


Figure 2-33 : Illustration du processus d'électropolissage. (a) Bobine de fil métallique (nickel, tungstène, fer) qui passe à travers une goutte électrolytique. (b) Attaque électrochimique au contact entre la goutte et le fil et formation d'un col fin. (c) Rupture du col et pointe formée.

### 2.6.2 Préparation par faisceau d'ions focalisé

Pour les matériaux qui ne sont pas disponibles sous forme de bobine, ou pour une étude plus pointilleuse sur la forme de la pointe, il existe une seconde technique permettant de préparer des échantillons pour la sonde atomique, c'est la technique des faisceaux d'ions focalisés, aussi appelé « FIB » pour Focused Ion Beams.

Cette technique, plus sophistiquée, permet d'obtenir des échantillons sous forme de pointe ayant un rayon de courbure compris entre 50 et 100 nm. Elle combine deux technologies, la microscopie électronique à balayage MEB (terme anglais « SEM ») et le faisceau d'ions focalisé (terme anglais « FIB »). Cette approche offre un contrôle plus fin sur la géométrie de l'échantillon, bien qu'elle soit plus complexe à mettre en œuvre, les différentes étapes sont montrées en Figure 2-34. Pour une description détaillée de ces différentes étapes, veuillez-vous référer aux sources suivantes [216] [218] [219].

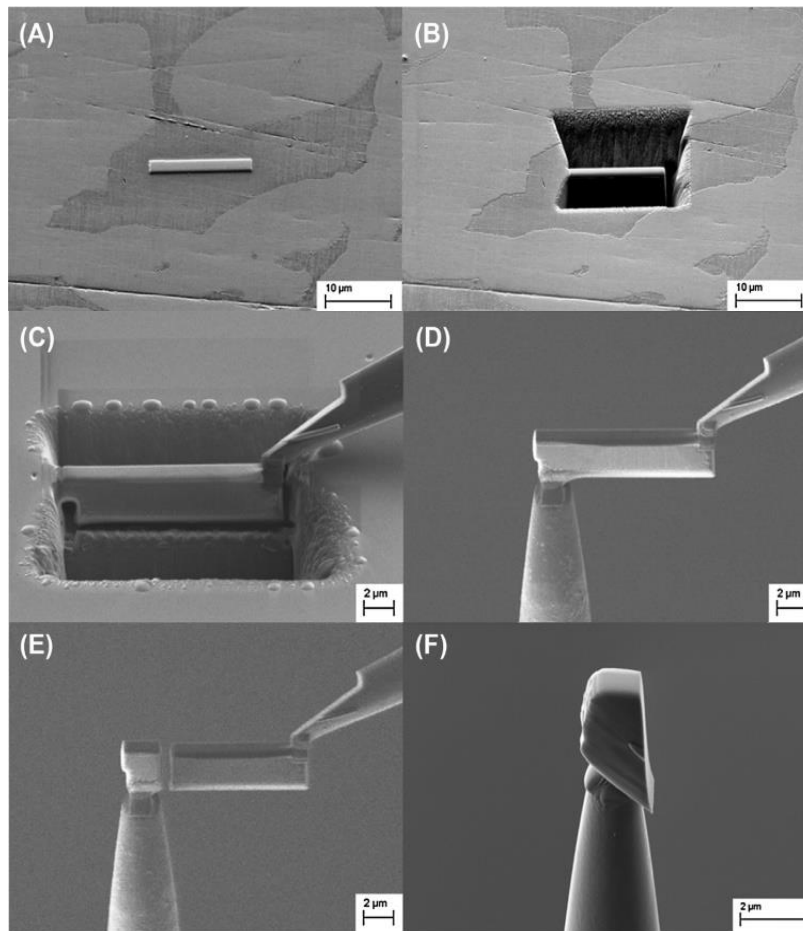


Figure 2-34 : Différentes étapes à suivre pour la préparation d'échantillon pour SAT/FIM. (A) Couche de platine afin de protéger la zone d'intérêt. (B) Création d'un mur. (C) Soudure entre le micromanipulateur et le mur afin de l'extraire. (D) Mur déposé sur une pré-pointe de W. (E) Découpe du mur. (F) Une partie du mur finalement déposé sur une pré-pointe prête à être usinée.

## 2.7 Difficulté de l'étude de l'hydrogène en sonde atomique tomographique (SAT)

### 2.7.1 Contamination durant la préparation et/ou le transport

#### 2.7.1.1 Électropolissage

Lors de la préparation d'un échantillon de SAT, l'hydrogène peut pénétrer l'échantillon, ce qui constitue une contamination non souhaitée. Cet hydrogène, introduit de manière non intentionnelle, peut fausser la composition nominale de l'analyse.



Lors de l'électropolissage, la contamination par l'hydrogène provient essentiellement des solutions électrolytiques utilisées, qui sont composés d'hydrogène. Par exemple, les solutions couramment utilisées sont composé d'acide perchloridrique ( $\text{HClO}_4$ ) et d'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Au cours de l'usinage de l'échantillon, il est possible que l'échantillon se charge en hydrogène, en fonction de la nature du matériau comme évoqué dans la section concernant les hydrures, la capacité de stockage et d'attraction.

### *2.7.1.2 Faisceaux d'ions focalisé*

Dans le cas de la préparation par FIB, il se peut que l'hydrogène vienne de la chambre du FIB. En effet, le vide dans ce type de chambre est un vide primaire d'environ  $10^{-5}$  mbar. Il reste donc encore de nombreuses molécules résiduel dans la chambre y compris de l'hydrogène qui peuvent pénétrer l'échantillon pendant la préparation [220].

On pourrait s'attendre à ce que la préparation par FIB permette de limiter la contamination de l'hydrogène contrairement la préparation par électropolissage ce qui n'est pas toujours le cas. Breen et al. en 2020 [101] se sont intéressés à la quantification de l'hydrogène présent pendant l'analyse en SAT d'un acier en comparant 7 manières de préparer l'échantillon. Dans cette étude ils comparent la méthode de préparation par électropolissage (Figure 2-35a), par cryo-FIB (Figure 2-35b) et par FIB standard (Figure 2-35c). Ils ont montré que les différences en termes de contamination par l'hydrogène ne sont pas aussi significatives qu'on pourrait le penser, comme le montre les spectres de masse, néanmoins, notons qu'il y a une différence dans la distribution de l'hydrogène au sein du volume.

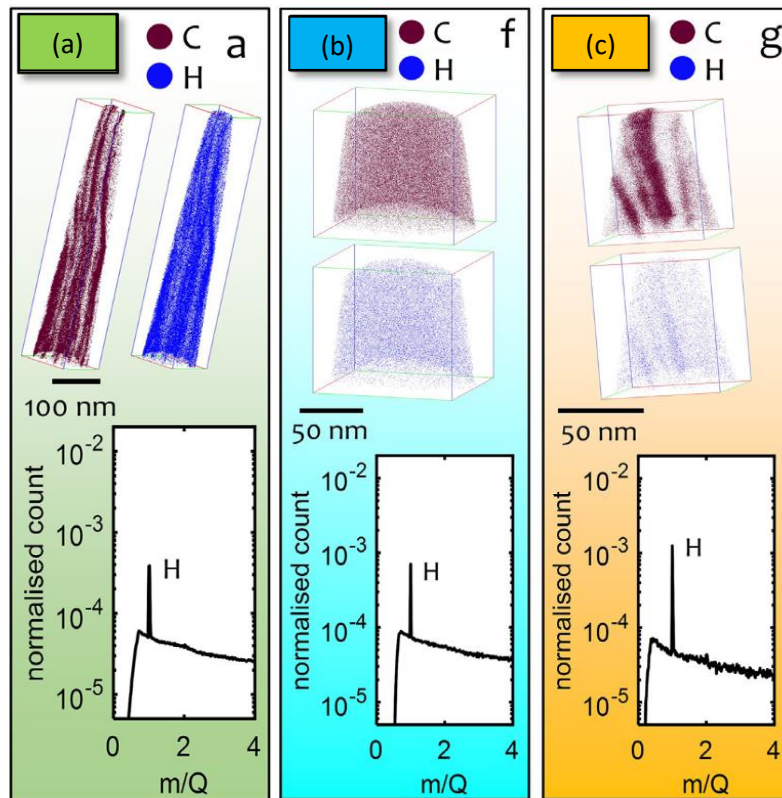


Figure 2-35 : Quantification de l'hydrogène en SAT d'un acier perlitique avec différentes méthodes de préparation. (a) Échantillon préparé par électropolissage puis analysé en SAT, (b) échantillon préparé par électropolissage puis affiné par cryo-FIB avec un transfert cryogénique jusqu'à la SAT, (c) échantillon préparé grossièrement par électropolissage puis affiné au FIB à température ambiante et sans transfert cryogénique [101].

### 2.7.1.3 Transfert

Une fois l'échantillon préparé il est transféré dans la chambre d'analyse de la SAT. Ce transfert s'effectue généralement à température et pression ambiante, et sa durée peut varier 10 à 40 minutes en fonction de l'emplacement de l'instrument, de la facilité d'insertion de l'échantillon et de la quantité d'échantillons à insérer. Pendant ce transfert, la nature exacte des interactions entre l'échantillon, l'hydrogène et l'atmosphère est incertaine. Il se peut que certaines molécules d'hydrogène se déposent sur la surface de l'échantillon, tandis que certains atomes d'hydrogène piégés au sein de l'échantillon pourraient dégazer de l'échantillon [101]. C'est pourquoi l'utilisation d'un transfert cryogénique afin de figer l'hydrogène (ou deutérium) au sein de la matière après chargement est recommandé afin de pouvoir analyser et localiser l'hydrogène chargé en SAT. Une étude de Chen et al. en 2006 [221] a

démonstré l'efficacité de ce type de transfert avec l'étude du deutérium piégé autour un précipité de vanadium dans un acier ferritique (voir Figure 2-36 ci-dessous).

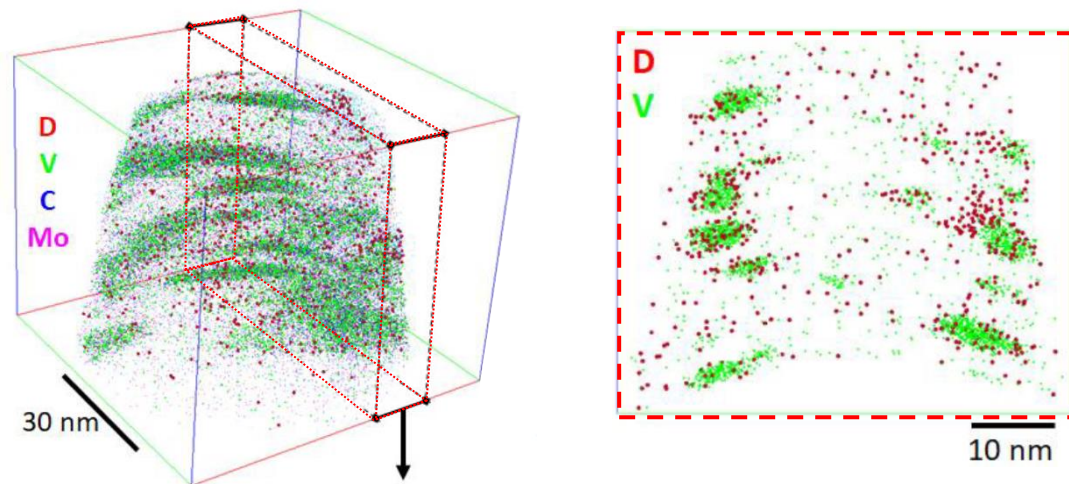


Figure 2-36 : Volume 3D de SAT d'un acier ferritique avec une haute teneur en V-Mo-Nb après chargement électrolytique en deutérium et transfert cryogénique.

## 2.7.2 Présence naturelle en gaz résiduel dans la chambre d'une SAT

Malgré un ultravide poussé avec une pression atteignant environ  $10^{-11}$  mbar lors d'une analyse en SAT, l'hydrogène résiduel reste néanmoins présent [222]. Ce type de contamination constitue actuellement un des défis majeurs dans la communauté des utilisateurs de la SAT qui s'intéresse à quantifier l'hydrogène. Car il est primordial de distinguer si l'hydrogène détecté provient de la chambre d'analyse ou de l'échantillon lui-même.

Aujourd'hui plusieurs études existent sur ce sujet, comme par exemple Meier et al. [223] qui ont montré un comportement différent concernant l'hydrogène résiduel de chambre lorsque l'on faisait varier la fréquence de l'analyse et/ou le taux d'évaporation. En effet, lorsque l'on augmente la fréquence d'impulsion, le temps entre chaque évaporation  $t_E$  est réduit laissant moins de temps à l'hydrogène provenant de la chambre pour se déposer à la surface de l'échantillon, ce qui réduit la quantité d'hydrogène résiduel évaporé et détecté au cours de l'analyse. L'équation qui régit le temps entre les impulsions  $t_E$  avec la fréquence et le taux d'évaporation est donnée ci-dessous.



$$t_E = \frac{1}{f_{pulse} \times r_{evp}} \quad \text{eq. 2.26}$$

Avec  $t_E$  le temps entre les évaporations,  $f_{pulse}$  la fréquence d'impulsion,  $r_{evp}$  le taux d'évaporation. Meier et al. ont d'ailleurs observé une dépendance linéaire entre la fraction d'hydrogène  $H^+$  et  $H_2^+$  en % avec le temps entre les évaporations  $t_E$  comme le montre la Figure 2-37a ci-dessous.

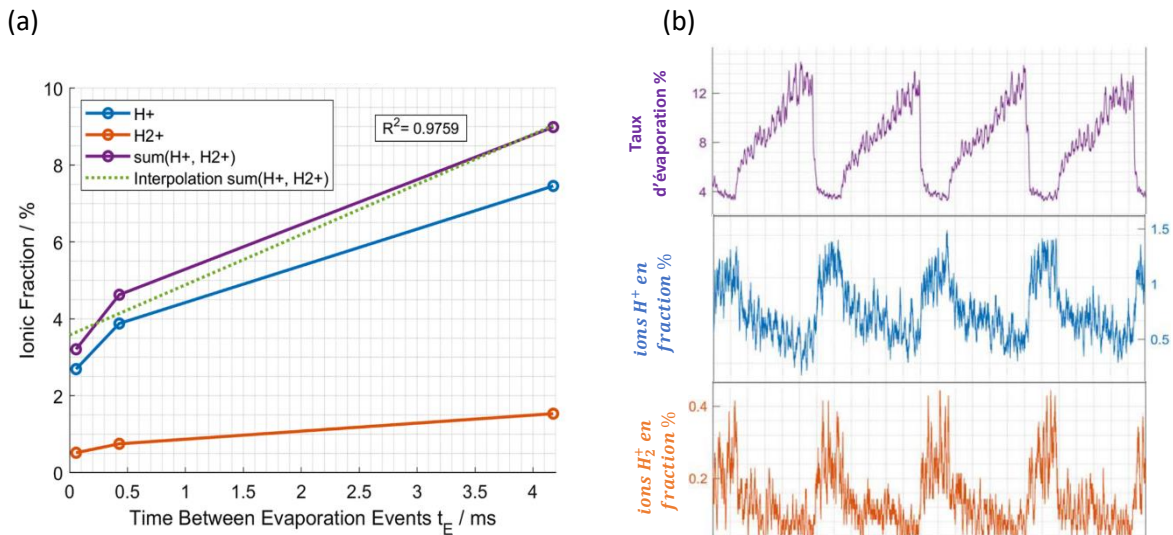


Figure 2-37 : (a) Variation de la fraction d'hydrogène  $H^+$ ,  $H_2^+$  détectée durant une analyse SAT en fonction du temps entre les impulsions  $t_E$  et (b) suivant l'influence du taux d'évaporation.

On constate bien que lorsque l'on réduit  $t_E$  en augmentant la fréquence ou le taux d'évaporation comme montré en Figure 2-37b il y a une diminution de la quantité d'hydrogène  $H^+$  et  $H_2^+$  détecté, ce qui est une preuve que cet hydrogène provient de la chambre, auquel cas la quantité d'hydrogène détecté ne devrait pas varier.

Dans le but de diminuer la quantité d'hydrogène provenant de la chambre, Felfer et al. [224] ont proposé de fabriquer une chambre d'analyse de SAT en titane, capable de capturer l'hydrogène grâce à sa forte capacité de piégeage, comme montré dans la section 1.4.4 du chapitre 1. Cela permettrait

de diminuer la quantité d'hydrogène résiduel qui se dépose sur l'échantillon. Des comparaisons ont été faites entre le LEAP avec reflectron et la sonde en titane comme le montre la Figure 2-38.

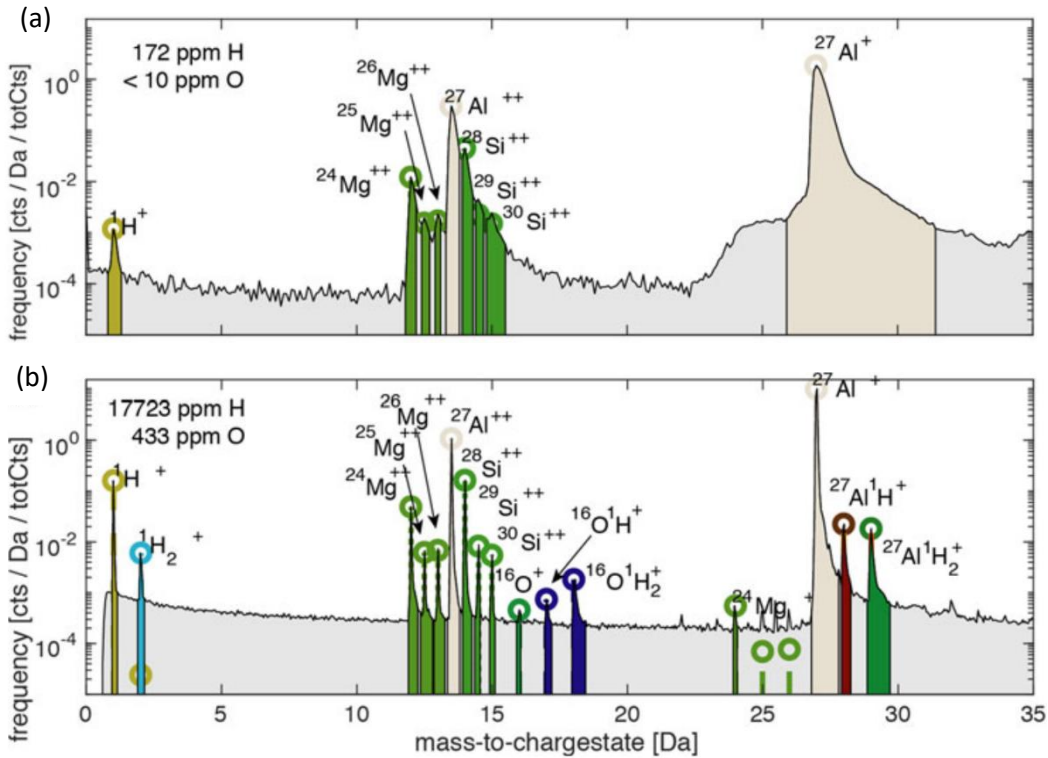


Figure 2-38 : Comparaison de spectres de masse d'un alliage d'aluminium AA6016-T4 : (a) sonde avec chambre en titane (b) sonde LEAP avec reflectron [224].

Ils ont constaté la diminution drastique de l'hydrogène provenant de la chambre dans le cas d'une sonde en titane, avec une quantité d'hydrogène détecté de 173 ppm contre 17 723 ppm dans le cas de la sonde conventionnelle.

Pour aller plus loin, des chercheurs à Düsseldorf, Yoo et al. [225] se sont intéressés aux différentes origines du signal d'hydrogène provenant de la chambre. En effet, lorsque l'hydrogène est présent en gaz résiduel dans une chambre de SAT, au cours d'une analyse ils existent plusieurs manières de contaminer l'échantillon comme le montre le schéma ci-dessous en Figure 2-39.



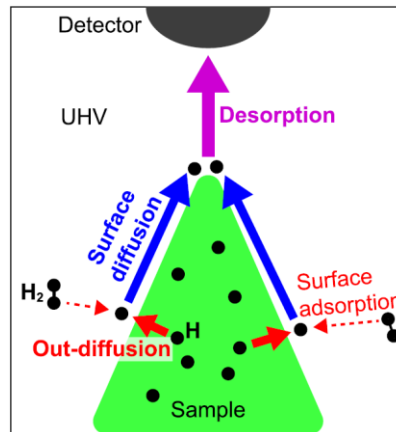


Figure 2-39 : Schéma représentant les différentes possibilités de contamination de l'hydrogène lorsqu'il est présent en gaz résiduel au cours d'une analyse en SAT [225].

Au cours d'une analyse SAT la contamination de l'hydrogène présent en gaz résiduel  $H_2$  peut survenir de différentes manières, voici une liste des possibilités des origines du signal  $H$  et  $H_2$ .

L'hydrogène  $H_2$  peut se :

- Déposer directement au sommet de l'échantillon, s'ioniser, et être évaporé ou se dissocier en  $H + H$  « désorption ».
- Déposer à la surface, pénétrer l'échantillon puis être évaporé plus tard au cours de l'analyse.
- Déposer sur les côtés de l'échantillon « surface adsorption », diffuser le long de l'échantillon par rebond jusqu'au sommet de l'échantillon appelé « surface diffusion » puis être évaporé.
- Désorber de l'échantillon « out-diffusion » puis diffuser le long de l'échantillon.
- Se déposer à la surface, former un hydrure avec un atome du métal  $MH$ , être évaporé et dissocié au cours du vol en  $M + H$ .

C'est pourquoi afin de réduire la diffusion de surface de l'hydrogène provenant de la chambre, il est recommandé plutôt d'utiliser une sonde avec impulsion électrique plutôt que laser car l'apport thermique du laser pourrait faciliter la diffusion de surface. Effectivement, dans une étude récente de 2020 Breen et al. [101], plusieurs manières de préparer un échantillon et de le charger en deutérium sont comparé lors d'analyses SAT avec impulsion électrique et laser. En mode électrique l'hydrogène détecté est uniquement sous forme d'ion  $H^+$ , tandis qu'en mode laser, 32 % sont collectés sous forme d'ions  $H_2^+$ . Ces ions pourraient provenir de l'ionisation du gaz résiduel de la chambre ou de l'hydrogène



adsorbé en surface de l'échantillon et donc considéré comme des ions parasites. Il est admis généralement que le mode électrique est meilleur pour la détection de H en SAT, en accord avec les sources [226] [227] [228], malgré un risque plus élevé de fracture de l'échantillon.

### 2.7.3 Interaction entre l'hydrogène et le champ électrique d'évaporation durant l'analyse

Comme nous avons pu le voir, l'hydrogène résiduel peut biaiser les analyses en SAT, fausser la composition des échantillons et être dépendant des paramètres d'analyse utilisés. Lors d'une analyse SAT, ils existent de nombreux paramètres sur lesquels l'utilisateur a un contrôle :

- Fréquence d'impulsion en **Hz**
- Hauteur d'impulsion, appelé fraction d'impulsion s'exprime en **Volts** ou énergie laser en **J**
- Flux de détection s'exprime en **atomes/impulsion**
- Température en **K**

Cette liste de paramètres permet dans l'écrasante majorité des cas d'obtenir, un bon contrôle de l'évaporation, une bonne reconstruction 3D du volume, une bonne résolution en masse ainsi qu'une estimation fiable de la composition. Mais lorsque l'on s'intéresse plus particulièrement à l'hydrogène, il existe un paramètre « caché » qui est probablement un des plus importants, c'est le champ électrique d'évaporation, exprimé en **V/nm**. Encore aujourd'hui cela reste un paramètre qu'il est difficile d'estimer précisément et pourtant si important lors d'une analyse SAT.

Actuellement, peu d'étude ont exploré l'interaction entre l'hydrogène et le champ d'évaporation. Toutefois, on peut citer l'étude de Loïc Rousseau [229] qui s'est intéressé à l'évaporation de l'aluminium en présence d'hydrogène. Il a été montré que dans le cas de l'aluminium, les hydrures ont une évaporation anormale, qualifiée de "mystérieuse". En effet, les hydrures d'aluminium  $AlH^+$  à 28 uma et  $AlH_2^+$  à 29 uma s'évaporent quelques centaines de picosecondes avant le sommet de l'impulsion. Cette évaporation mystérieuse a été mise en lumière grâce aux diagrammes de corrélation montré en Figure 2-40a et Figure 2-40b. Ce diagramme, appelé aussi diagramme de Saxey [230], permet de montrer le déficit en énergie des multiples coups [231] [232], visible également sur les spectres de masse comme (Figure 2-40c). Ce déficit d'énergie des hydrures se constate par la forme d'une bosse sur le spectre de masse pour l'ion hydrogène  $H^+$  et aluminium  $Al^+$ .

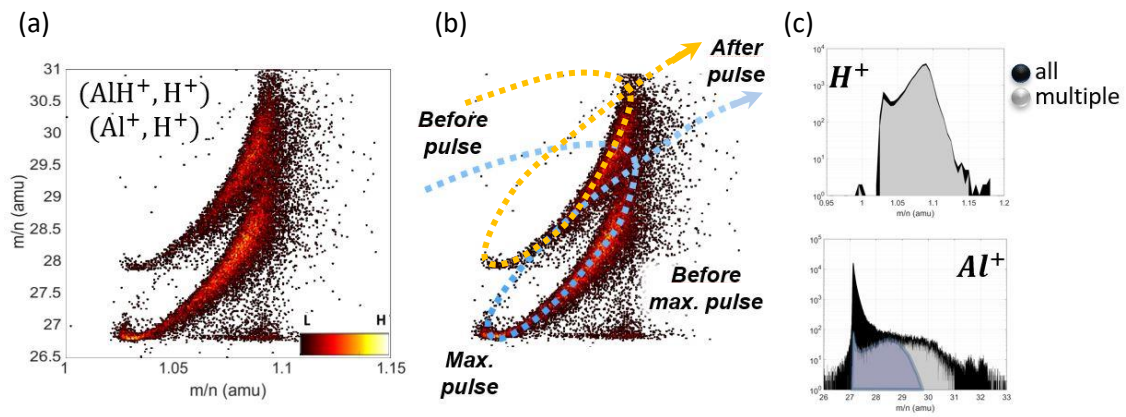


Figure 2-40 : (a) Diagramme de corrélation des masses  $m_1$  ( $H^+$ ) suivant  $m_2$  ( $Al^+$  et  $AlH^+$ ) lors de multiples coups dans le cas d'une analyse SAT d'aluminium. (b) Explication temporelle du diagramme de corrélation, avec traits pointillés orange pour l' $AlH_2^+$  et bleus pour l' $AlH^+$ . (c) Représentation du spectre de masse associé aux éléments  $H^+$  et  $Al^+$  [229].

Une des explications pourraient être l'abaissement de la barrière d'énergie de l' $Al$  dû à la présence d'hydrogène à la surface de l'échantillon [233] et à la formation. L'explication serait un effet de « réservoir » sur la pointe causé par l'hydrogène provenant de la chambre qui s'accumule entre chaque impulsion jusqu'à atteindre un seuil où se forment des hydrures et abaisse la barrière d'énergie nécessaire pour être évaporé [234]. L'évaporation se produit donc avant que l'impulsion atteigne son maximum, ce qui engendre un déficit en énergie visible sur le diagramme de corrélation. On rappelle que le champ d'ionisation du gaz  $H_2$  est estimé à 22 V/nm [233] ce qui est proche du champ d'évaporation de l'aluminium admis autour de 19 V/nm [235], même si selon une étude récente de Tegg et al. en 2024 [170] le champ serait plutôt autour de 21-22 V/nm. L'hydrogène a donc tendance à faire baisser le champ d'évaporation montré en Figure 2-41. D'autres études [236] [237] ont également montré que suivant le champ électrique à la surface de l'échantillon, les espèces hydrogène détectées peuvent varier (Figure 2-42a et Figure 2-42b), montrant de nouveau l'interaction possible entre le champ de surface et l'hydrogène.

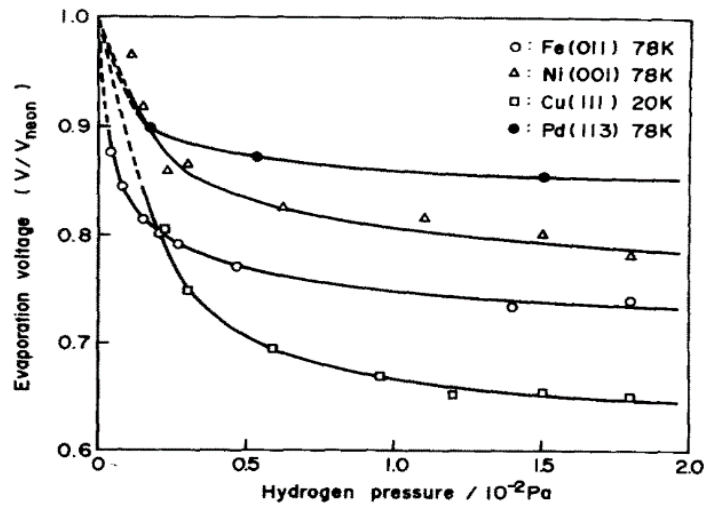


Figure 2-41 : Abaissement de la tension d'évaporation suivant la concentration d'hydrogène pour plusieurs métaux en utilisant le FIM [238].

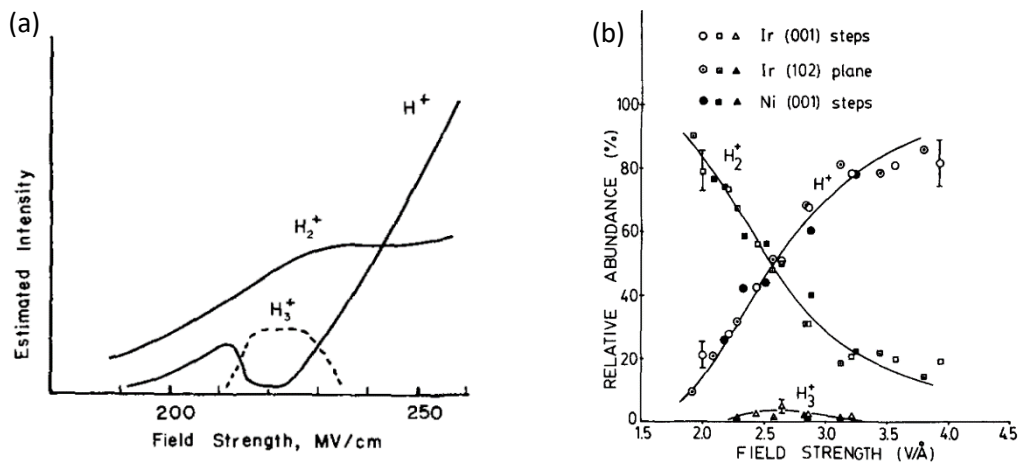


Figure 2-42 : Variation de l'abondance des ions  $H^+$ ,  $H_2^+$  et  $H_3^+$  suivant le champ à la surface en utilisant le FIM dans le cas du Pd [236], de Ir (001), de Ir (102) et du Ni (001) [237].

Lorsque le champ électrique est faible ( $E < 25 \text{ V/nm}$ ), la quantité de  $H_2^+$  est supérieure à celle de  $H^+$ , une fois que le champ est suffisant pour rompre la liaison entre les atomes d'hydrogène ( $E > 25 \text{ V/nm}$ ), alors la quantité de d'hydrogène détectés est décrite comme suit,  $H^+ > H_2^+ > H_3^+$ . Cette

dépendance de la quantification de l'hydrogène suivant le champ électrique à la surface a été observé et expliquée par Kellogg en 1981 [239] (Figure 2-43a), notamment lors d'impulsion laser, où l'évaporation est thermiquement activée, selon 3 mécanismes schématisés ci-dessous.

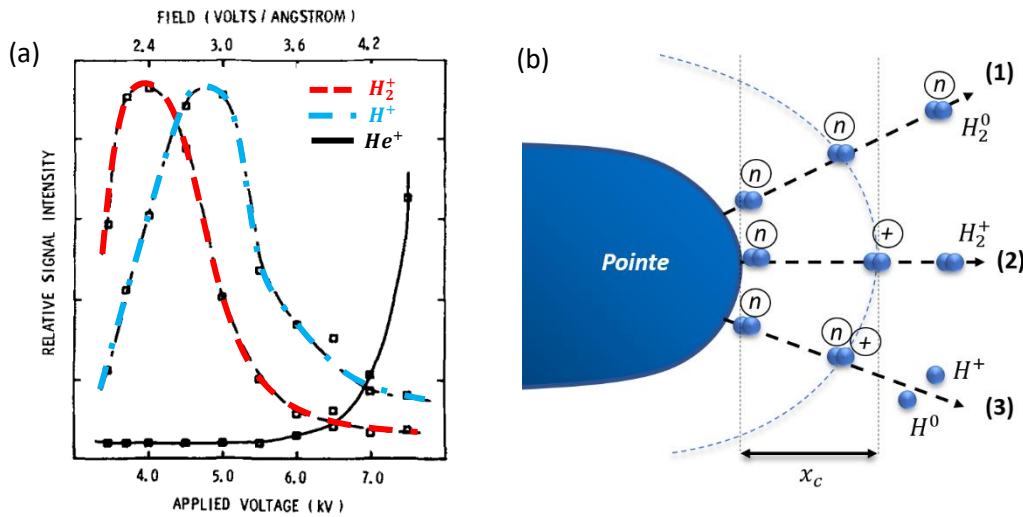


Figure 2-43 : (a) Évaporation et quantification de l'hydrogène suivant la tension appliquée (le champ électrique en surface) (b) Représentation schématique et réadaptée, des différents mécanismes d'ionisation et de dissociation proposés pour un champ assisté par laser pulsé de l'hydrogène moléculaire. L'état de charge est indiqué par un cercle, n : neutre et + : ion [239].

En Figure 2-43b, dans la séquence **(1)**, le champ est trop faible pour que l'ionisation ou la dissociation se produise à une distance  $x_c$ , la molécule se désorbe sous forme neutre  $H_2^0$  en raison de l'apport thermique du laser. Dans la séquence **(2)**, le champ est suffisant pour ioniser  $H_2$  à une distance  $x_c$  mais trop faible pour la dissociation, la molécule est donc ionisée et détecté en tant que  $H_2^+$ . Enfin, dans la séquence **(3)**, le champ est suffisant pour ioniser et dissocier la molécule d'hydrogène. Il peut alors exister  $H^0 + H^+$ , ou bien, si le champ est encore supérieur, ioniser les deux atomes d'hydrogène  $H^+ + H^+$ .

D'autres études SAT sur du zircaloy ont également constaté que la détection de l'hydrogène et du deutérium était influencée par le champ électrique en surface au cours de l'analyse [240] [241], illustré en Figure 2-44.

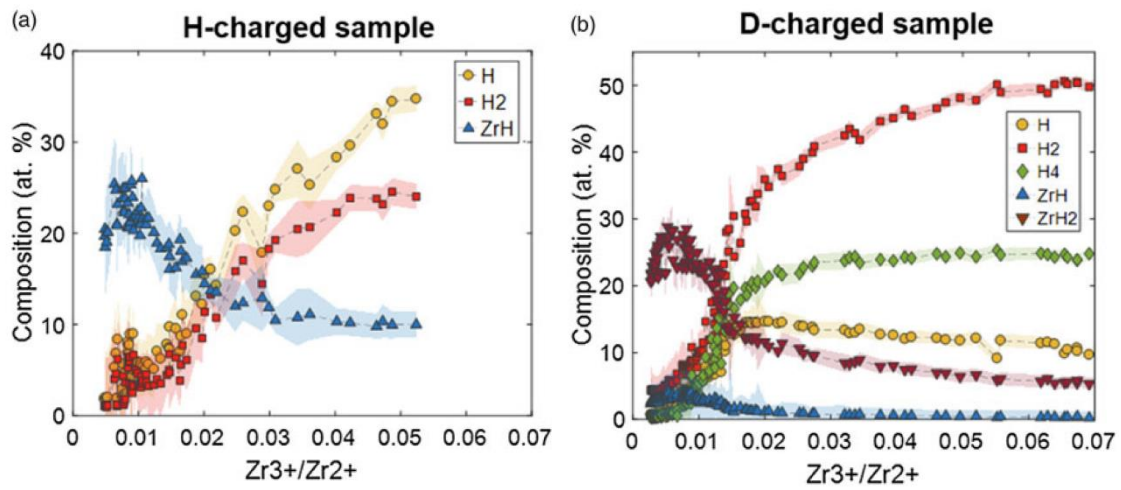


Figure 2-44 : Composition des espèces suivant le champ électrique local  $Zr^{3+}/Zr^{2+}$  en SAT. (a) Échantillon chargé en H, (b) chargé en D [241].



## 2.8 Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'exposer le fonctionnement des instruments principalement utilisés au cours de cette thèse, ainsi que les modifications nécessaires pour développer une nouvelle méthode d'implantation in situ. Nous avons également exploré les différents types de chargements existants pour étudier et localiser l'hydrogène dans la matière, en présentant parallèlement le principe de cette nouvelle méthode d'implantation pulsée in situ. Enfin, nous avons abordé les défis identifiés dans la littérature concernant l'étude de l'hydrogène en sonde atomique tomographique (SAT).

Dans le prochain chapitre, nous nous consacrerons à la simulation et à la modélisation de l'implantation in situ afin de mieux comprendre les phénomènes physiques en jeu et d'établir les paramètres expérimentaux. Une comparaison entre les simulations et les expériences menées sera réalisée ultérieurement, dans le chapitre 4.



## Chapitre 3 : Simulations et modélisations de l'implantation in-situ pulsée en SAT pour des matériaux métalliques





## Table des matières

3.1 Introduction.....	126
3.2 Modélisation de l'enceinte de l'instrument et effet de champ .....	128
3.2.1 Modélisation de l'enceinte de l'instrument, la tête et le porte échantillon .....	128
3.2.2 Modélisation de la configuration avec la contre électrode, estimation du facteur de forme .....	129
3.2.3 Modélisation de l'échantillon sous forme de pointe .....	131
3.3 Émission des électrons .....	132
3.3.1 Contexte générale de l'émission d'électrons .....	132
3.3.2 Génération de l'impulsion négative sur l'échantillon .....	138
3.3.3 Energie cinétique et trajectoires des électrons.....	139
3.3.4 Densité de courant émis par l'échantillon .....	143
3.4 Caractérisation des ions .....	145
3.4.1 Gaz dans la chambre .....	145
3.4.2 Simulation de l'ionisation du gaz environnant.....	146
3.4.3 Energie cinétique et trajectoires des ions implantés .....	148
3.5 Modèle quantitatif et prédictions .....	153
3.5.1 Energie d'implantation et champ de vision.....	153
3.5.2 Profondeur d'implantation.....	159
3.5.3 Dose d'ions implantée dans l'échantillon .....	161
3.6 Conclusion .....	167

### 3.1 Introduction



Ce chapitre présente un modèle conçu pour simuler le processus d'implantation *in-situ*, essentiel à l'optimisation des paramètres expérimentaux de notre instrument. Comme mentionné dans le chapitre précédent, l'implantation *in-situ* repose sur l'application d'une impulsion négative à l'échantillon, déclenchant ainsi l'émission d'électrons. Ces électrons, émis dans un environnement gazeux à base d'hydrogène, ionisent les molécules du gaz environnant. Les ions ainsi créés sont alors accélérés vers l'échantillon avec une énergie cinétique définie, provoquant leur implantation.

Dans cette partie dédiée à la simulation, nous étudierons successivement l'émission des électrons, l'ionisation du gaz, la création et l'implantation des ions, pour finalement aboutir aux prédictions quantitatives du modèle.

Le développement de ce modèle répond à la nécessité de surmonter les limitations des approches préexistantes. Ces dernières se sont révélées soit trop approximatives pour les besoins de notre étude, soit limitées à des cas d'implantation en régime continu (DC). Notre modèle intègre donc une dynamique impulsionnelle, prenant en compte les phénomènes transitoires complexes associés à ce type de processus.

Les simulations ont principalement été réalisées à l'aide de deux logiciels : Lorentz-2E (version 10.1) et Stopping Range of Ions in Matter (SRIM, version 2013). Les résultats obtenus seront comparés aux données expérimentales dans le prochain chapitre.

Le premier outil, Lorentz-2E, permet une analyse dynamique de l'émission des électrons et une modélisation électrodynamique capable de calculer les champs électriques à la surface de l'échantillon, ainsi que les courants et trajectoires des particules dans des régimes dynamiques, statiques ou quasi-statiques (sans champ magnétique). Le modèle repose sur une hypothèse de symétrie de rotation et utilise la méthode « Quasi Transient » (ou Quasi-Transitoire en français) pour résoudre les problèmes de champ électrique de manière plus rapide qu'une solution transitoire complète. Cette approche permet de modéliser la géométrie de l'échantillon avec une résolution nanométrique tout en prenant en compte les détails macroscopiques de la chambre, comme l'ont montré Rousseau et al. [242] et Loi et al. [243].

Le second logiciel utilisé, SRIM, simule l'implantation des particules dans la surface cible, en évaluant les effets induits tels que la création de défauts, la profondeur de pénétration et le profil d'implantation. Ces effets dépendent de la nature des particules, de leur énergie d'impact et des matériaux cibles, qui dans notre cas sont principalement le Ni, Al, Fe, W et Ti. SRIM permet de calculer

la répartition en profondeur des ions et d'évaluer les événements de dommage. Cependant, il est important de noter que certaines divergences peuvent exister entre les simulations SRIM et les résultats expérimentaux, comme nous le discuterons ultérieurement.

### 3.2 Modélisation de l'enceinte de l'instrument et effet de champ

L'émission locale d'électrons par effet de champ est dépendante de la géométrie de l'échantillon non seulement à l'échelle locale, mais aussi à une échelle micrométrique et millimétrique. Il faut donc aussi porter son attention sur la géométrie du porte échantillon et de la contre électrode présente dans l'instrument.

#### 3.2.1 Modélisation de l'enceinte de l'instrument, la tête et le porte échantillon

La modélisation de l'enceinte de l'instrument TAP HR comprenant la tête avec le porte échantillon a été faite grâce aux plans 3D comme montré en Figure 3-1.

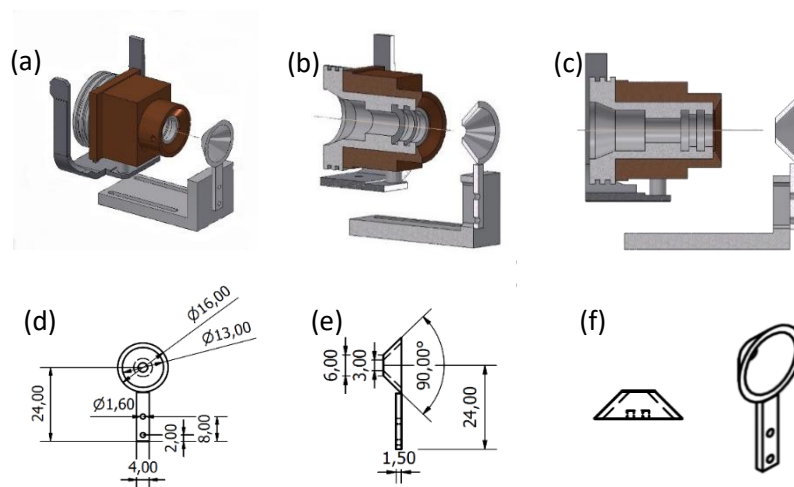


Figure 3-1 : Plans 3D de la tête de l'instrument TAP HR en présence de la contre-électrode utilisée lors de la fabrication. (a) vue complète de la tête (b) plan de coupe de  $\frac{3}{4}$  de la tête (c) plan de coupe de profil de la tête (d) vue de face de la contre électrode avec les dimensions (e) vue de profil de la contre électrode avec dimensions et (f) vue globale de la contre électrode.

Comme indiqué dans l'introduction, Lorentz-2E nous permet de créer toute forme géométrique tant qu'elle possède un axe de rotation, c'est-à-dire une symétrie. On peut donc modéliser le porte

échantillon, le capillaire et la contre-électrode de la manière la plus réaliste possible en respectant les dimensions appropriées en s'appuyant sur les plans 3D (Figure 3-1) comme le montre la Figure 3-2.

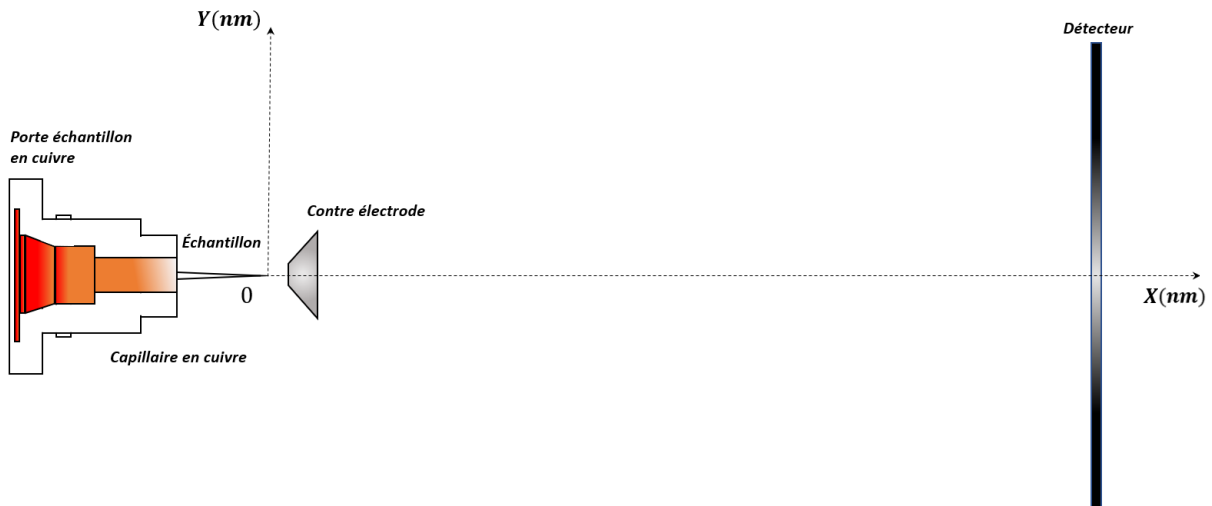


Figure 3-2 : Modélisation sur Lorentz-2E de la tête avec son échantillon sous forme de pointe ainsi que la contre-électrode placé à 1 mm devant l'échantillon et le détecteur placé à 10 cm (non à l'échelle).

La distance entre la pointe et la contre-électrode joue un rôle crucial dans la détermination du champ électrique et du facteur de forme  $k_F$ . Expérimentalement, cette distance est choisie entre 0,5 mm et 1 mm (pour garantir un champ de vision adéquat au travers de la contre-électrode). Toutefois, pour simplifier les simulations, nous avons choisi de la fixer à 1 mm.

Après avoir finalisé la modélisation de l'enceinte et de la tête, nous nous concentrerons désormais sur l'estimation du facteur de forme  $k_F$  et la méthode de calcul adoptée pour les simulations à venir. Il est à noter que nous n'avons pas pris en compte l'influence du réflectron, situé à environ vingt centimètres de la pointe, car son effet a été jugé négligeable compte tenu des distances qui sont pertinentes dans notre étude.

### 3.2.2 Modélisation de la configuration avec la contre électrode, estimation du facteur de forme



Pour simuler le mieux possible le champ au sommet de l'échantillon, il faut déterminer le facteur de forme  $k_F$ . Pour rappel, lors d'une analyse SAT on applique une tension  $V$  sur une pointe de rayon de courbure  $R$  afin d'atteindre le champ d'évaporation souhaité  $E$  tel que :

$$E = \frac{V}{k_F R} \quad \text{eq. 3.1}$$

La détermination du facteur de forme  $k_F$  est important, il dépend principalement de la forme de la pointe, plus précisément de son angle de cône, mais aussi de la distance entre la pointe et la contre-électrode (CE) comme le montre l'équation eq. 3.2 dans le cas d'un modèle simple paraboloidal [244] [245].

$$k_f = \frac{1}{2} \ln \left( \frac{2L}{R} \right) \quad \text{eq. 3.2}$$

Avec  $L$  la distance entre la pointe et la contre électrode (CE) et  $R$  le rayon de courbure de la pointe.

Concernant la distance entre la pointe et la CE de notre instrument, même si cela dépend de l'échantillon, cette distance varie entre 0,5 et 1 mm. Connaissant cette distance il est donc possible d'estimer ce facteur de forme en extrapolant les estimations faites par Vurpillot et al., [162] grâce à la Figure 3-3 ci-dessous.

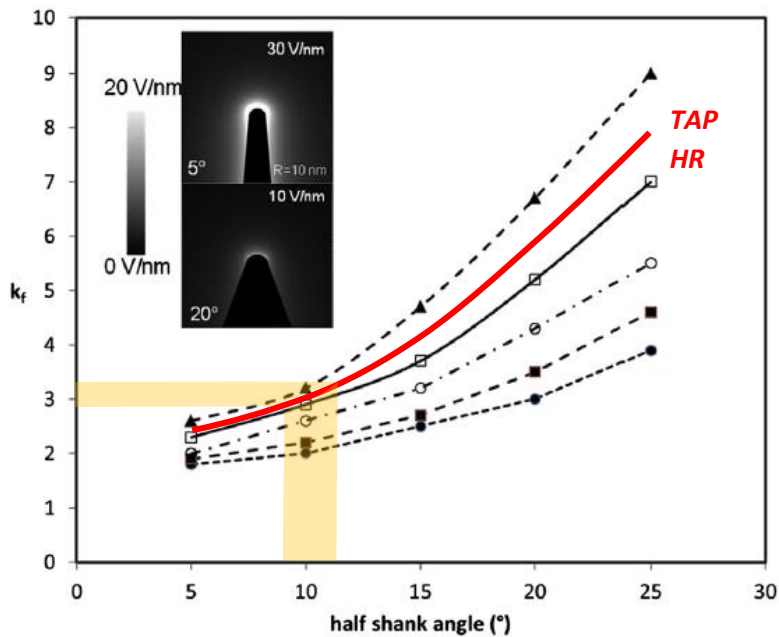


Figure 3-3 : Variation du facteur de forme  $k_F$  suivant l'angle de cône de l'échantillon avec un rayon de courbure de 50 nm pour différentes distances entre la pointe et la contre-électrode. Les cercles noirs représentent une distance pointe/CE de 30  $\mu\text{m}$ , les carrés noirs de 60  $\mu\text{m}$ , cercle blanc de 120  $\mu\text{m}$ , les carrés blancs de 300  $\mu\text{m}$  et enfin les triangles noirs de 1200  $\mu\text{m}$  [162].

On estime donc notre facteur  $k_F$  raisonnablement entre les deux courbes carrés blanc et triangle noir, représentant une distance pointe-CE entre 300 et 1200  $\mu\text{m}$  respectivement.

On connaît la valeur du demi-angle de cône en moyenne de nos échantillon grâce aux images MEB (voir chapitre 2) qui se situe environ à 10°, on peut donc s'attendre à obtenir  $k_F \approx 3 (\pm 0,5)$ .

### 3.2.3 Modélisation de l'échantillon sous forme de pointe

Maintenant que nous connaissons notre facteur de forme dépendant de l'angle de cône de notre échantillon obtenu en Figure 3-3, nous modélisons notre échantillon sous forme de pointe. Nous avons la possibilité de faire varier le rayon de courbure ainsi que l'angle de cône de la pointe comme montré sur la Figure ci-dessous en Figure 3-4.

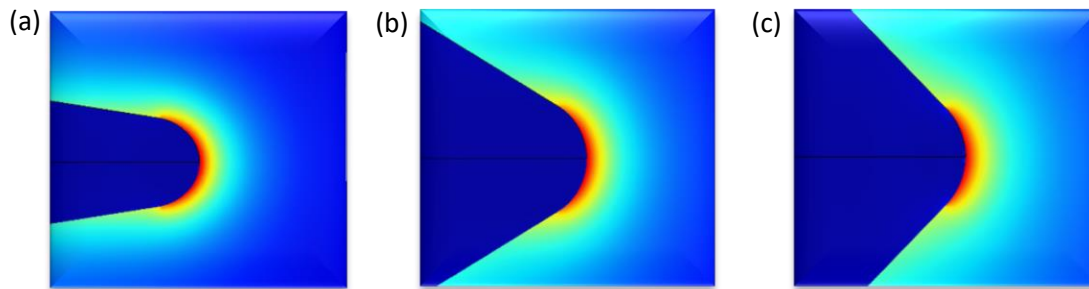


Figure 3-4 : Modélisation sur Lorentz-2E de différentes pointes. Un rayon fixé  $R = 50 \text{ nm}$  et avec une variation du demi angle de cône (a)  $10^\circ$  (b)  $30^\circ$  et (c)  $45^\circ$  avec l'intensité du champ électrique représenté en couleur.

Par soucis de simplicité nous conserverons la forme de l'échantillon de la Figure 3-4a dans la suite, c'est-à-dire, une pointe de rayon de courbure  $R = 50 \text{ nm}$  avec une demi angle de cône de  $10^\circ$  autrement dit avec un angle de cône de  $20^\circ$ . Nous conservons cette géométrie empiriquement, en se basant sur les nombreuses images MEB obtenues comme expliqué précédemment.

### 3.3 Émission des électrons

Dans cette partie nous allons donc étudier les électrons et leur émission venant de la pointe. Bien que la théorie de l'émission d'électrons par effet de champ soit assez ancienne, il faut obtenir une estimation quantitative de la quantité d'électron émise par notre échantillon en fonction des conditions assez particulières imposées. Il est donc nécessaire de choisir le modèle le plus adéquat dans cette étude. Il faut donc redonner un peu de contexte sur ce phénomène physique.

#### 3.3.1 Contexte générale de l'émission d'électrons

L'émission d'électrons à partir d'un échantillon sous forme de pointe a été découverte par E.W. Müller en 1936 [5] lors d'expériences menées avec la technique FIM (voir chapitre 2 pour les détails de l'instrument et de son principe). Lorsque la tension appliquée est négative, Müller observe des zones brillantes à l'extrémité de l'échantillon sur un écran phosphorescent, qu'il attribue à l'émission directe d'électrons par effet de champ. Cette découverte a conduit à de nombreuses études sur ce



phénomène, à la base d'une nouvelle technique de microscopie connue sous le nom de Field Electron Emission Microscopy (FEEM).

Le courant émis par l'échantillon en fonction du champ électrique de surface est rapidement prédit en utilisant l'équation bien connue de Fowler-Nordheim en 1926 [246] utilisant le passage par effet tunnel dans une géométrie monodimensionnelle. L'équation a été modifiée de nombreuses fois pour prendre en compte le cas des émetteurs à effet de champ.

Plus largement écrit dans « *Physical Methods in Chemical Analysis: Volume III* » paru en 1956 par W. Berl en collaboration avec E. W Muller :

$$J(E, \phi) = 1,55 \times 10^{-6} \frac{E^2}{\phi} e^{-\frac{6,85 \times 10^7 \phi^{3/2}}{E}} \times f(y) \quad \text{eq. 3.3}$$

Avec  $J$  la densité de courant en  $A. cm^{-2}$ , et l'intégral  $f(y)$  dépendant de  $y$ , donnée dans le Tableau 3-1 ci-dessous :

$y = \frac{3.62 \cdot 10^{-4} F^{1/2}}{\phi}$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$f(y)$	1.00	0.98	0.94	0.87	0.79	0.69	0.58	0.45	0.31	0.16

Tableau 3-1 : Valeurs de  $f(y)$  pour différentes valeurs de  $y$ .

Il est important de noter que les équations sont valables dans les très basse température  $T < 200 K$  et pour des hauts champ  $E > 1 V. nm^{-1}$ .

Une autre version de l'équation est proposée et utilisée par Dyke et Dolan en 1956 [247] comme décrit dans la suite nous donne :

$$J(E, \phi) = a \frac{E^2}{\phi} \cdot \exp \frac{-v(f)b\phi^{3/2}}{E} \quad \text{eq. 3.4}$$





Avec  $a = 1,541434 \times 10^{-6} A.eV.V^{-2}$  et  $b \approx 6,83 \times 10^7 eV.V.nm^{-1}$

Puis généralisé par R. Forbes en 2008 [248] proposant que la densité de courant  $J$  d'un émetteur sous forme de pointe suive cette équation :

$$J(E, \phi) = \lambda_z a \frac{E^2}{\phi} P_F. \exp \frac{-v_E b \phi^{3/2}}{E} \quad eq. 3.5$$

Avec  $F$  le champ électrique en  $V.cm^{-1}$ ,  $\Phi$  le travail de sortie des électrons en  $eV$ ,

Une amélioration de l'équation du flux d'électrons est proposée et s'appuie sur celle de Fowler-Nordheim (FN). Elle prend en compte la forme de la barrière d'énergie des électrons suivant le champ en ajoutant les termes  $\tau(F)^2$  et  $v(F)$ .

$$J_{FN}(E, \phi) = a \frac{E^2}{\phi \tau(E)^2} \cdot \exp \frac{-v(E) b \phi^{3/2}}{E} \quad eq. 3.6$$

Et finalement en prenant en compte l'émission thermique appelé « thermionic emission » l'équation du flux  $J$  se retrouve une nouvelle fois modifiée et améliorée sous le nom de « General Thermal-Field » GTF publié en 2015 [249] qui s'appuie sur de nombreuses études [250] [251] . Elle combine l'équation de Fowler-Nordheim (FN) généralisé par Forbes [252] [248] [253] et celle de Richardson-Laude-Dushman (RLD) [254] et est présentée ci-dessous :

$$J_{GTF}(E, T) = A_{RLD} T^2 N \left( \frac{\beta_T}{\beta_F}, \beta_F (E_o - \mu) \right) \quad eq. 3.7$$



Un graphique des flux d'émission d'électrons  $J_{FN}, J_{GTF}, J_{RLD}$  est représenté pour différents champ ci-dessous :

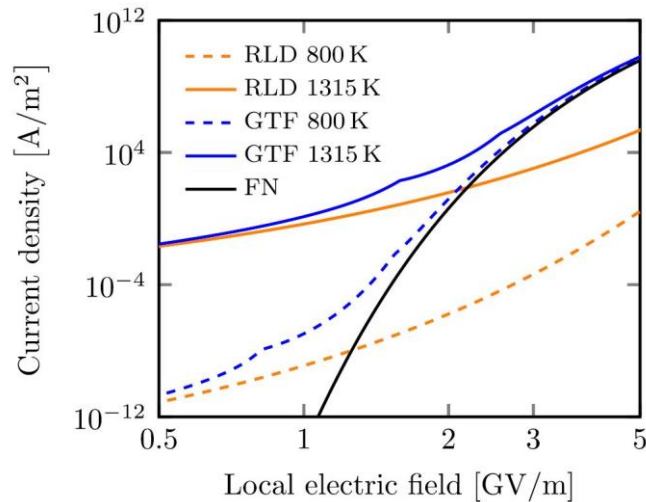


Figure 3-5 : Différents modèles prédisant la densité d'électrons émis d'une pointe en prenant en compte l'échauffement de l'échantillon appelé « thermionic emission » pour différents champs avec  $\Phi = 4,5 \text{ eV}$  [249].

Il est observé que le flux d'électrons  $J_{GTF}$  suit la loi FN lorsque le champ atteint  $5 \text{ V.nm}^{-1}$ . Autrement dit, l'impact de la température sur l'émission d'électrons devient négligeable pour des champs élevés, tels que  $E > 5 \text{ V.nm}^{-1}$ , ce qui correspond à nos conditions expérimentales comme nous le verrons tout au long du manuscrit.

Pour la suite nous garderons donc trois équations, la première basée principalement sur la loi de Fowler-Nordheim FN (eq. 3.6), celle prenant en compte l'effet de la température (eq. 3.7) et enfin un autre modèle publié par Paulini et al. de 1993 [255] qui a introduit un modèle paramétrique pour l'émission d'électrons à partir d'un ajustement d'un modèle numérique plus complexe que l'on appellera  $J_{Paulini}$  (eq. 3.8).



$$J_{Paulini}(E, \phi) = \frac{q_1 E^{q_2}}{\phi^{q_3} \left( 1 + q_4 \frac{\phi^{q_5}}{\phi^{q_3} (1 + q_4 E^{q_6})} \right)} \times \exp\left(q_7 \frac{\phi^{q_8}}{E^{q_9}}\right) \quad \text{eq. 3.8}$$

Avec  $J(F, \phi)$  la densité de courant en  $A.m^{-2}$ ,  $E$  le champ électrique en  $V.m^{-1}$ ,  $\phi$  le travail de sortie de l'électron en  $eV$  ainsi que différentes constantes  $q_n$  répertoriés dans le Tableau 3-2 ci-dessous.

Constante	Valeurs
$q_1$	$7.3 \times 10^{-6}$
$q_2$	1.90593
$q_3$	0.810323
$q_4$	$2.36641 \times 10^{-22}$
$q_5$	2.43459
$q_6$	5.22916
$q_7$	$6.71665 \times 10^9$
$q_8$	1.49781
$q_9$	0.998795
$q_{10}$	197.477
$q_{11}$	0.205375
$q_{12}$	0.145045

Tableau 3-2 : Valeurs des constantes provenant du modèle de Paulini à propos du flux d'électrons émis d'un échantillon sous forme de pointe  $J_{Paulini}$  [255].

Il est important de noter que  $\phi$  varie en fonction du matériau comme indiqué dans le Tableau 3-3.



Élément	$\phi$ (eV)
<i>Nickel</i>	5,00
<i>Tungstène</i>	4,50
<i>Fer</i>	4,40
<i>Titane</i>	4,00
<i>Aluminium</i>	4,10

Tableau 3-3 : Valeurs du travail de sortie des électrons pour différents éléments [162].

Pour résumé, ces quatre équations  $J_{FN}$ ,  $J_{RLD}$ ,  $J_{GTF}$  et  $J_{Paulini}$  peuvent être représentées ensemble sur un même graphique en fonction du champ électrique. Cela permet de mieux visualiser et comparer les différences entre elles.

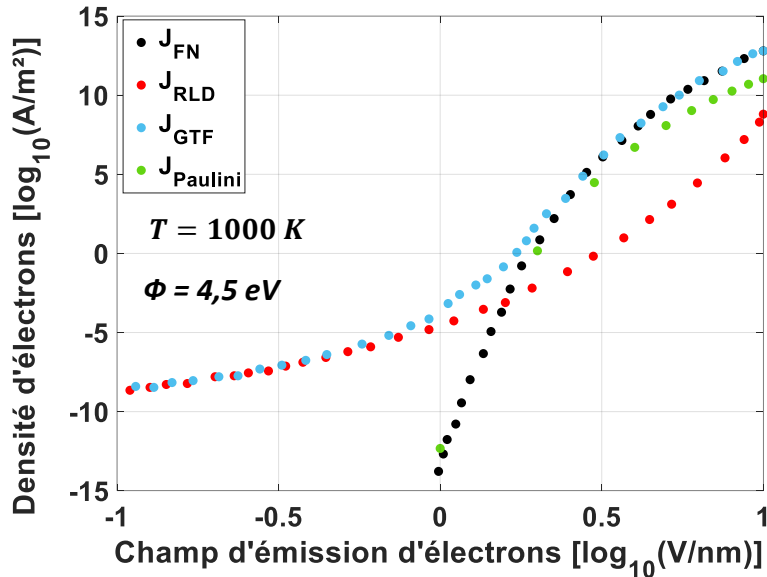


Figure 3-6 : Densité d'électrons émise d'une pointe suivant le champ électrique d'émission en échelle logarithmique. Quatre modèles se trouvent présentés, l'équation de Fowler-Nordheim  $J_{FN}$  représentée en noir, l'équation de Richardson-Laude-Dushman  $J_{RLD}$  représentée en rouge, l'équation General Thermal-Field  $J_{GTF}$  représentée en bleu ciel et enfin celle de Paulini  $J_{Paulini}$  en violet.



On constate effectivement que pour des champs électriques supérieurs à  $5 \text{ V.nm}^{-1}$  l'écart entre  $J_{FN}$  et  $J_{GTF}$  avec  $T = 1000 \text{ K}$  reste relativement faible. En revanche, lorsque le champ est inférieur à  $5 \text{ V.nm}^{-1}$  alors l'écart devient plus important allant jusqu'à  $10^8 \text{ A.m}^{-2}$ . Cet écart est lié à la composante *RLD* qui s'éloigne de la loi *FN*. Quant au modèle de Paulini, bien qu'il suive généralement la loi *FN*, il tend à sous-estimer légèrement le courant pour des champs électriques supérieurs à  $3 \text{ V.nm}^{-1}$ . Cette différence, pointée par la suite notamment par Forbes en privée [256] et quelques auteurs [257] [258] est liée à une erreur relativement mineure sur un des coefficients indiqués dans l'article d'origine.

Néanmoins, nous pouvons conclure que les trois modèles  $J_{FN}$ ,  $J_{GTF}$  et  $J_{Paulini}$  convergent pour les champs électriques élevés, correspondant aux conditions de notre application.

Dans le chapitre 4, lors de la comparaison entre les expériences et le modèle quantitatif, nous garderons les trois modèles suivant  $J_{FN}$ ,  $J_{GTF}$  et  $J_{Paulini}$ .

### 3.3.2 Génération de l'impulsion négative sur l'échantillon

Dans un premier temps, nous simulons une impulsion négative aussi proche que possible de la réalité appliquée à l'échantillon. La Figure ci-dessous représente les impulsions négatives pour différentes amplitudes, -500 V, -1000 V, -2000 V et enfin -3000 V. Le cas de -500 V représente le cas de Dudka [207] où il était limité à -495 V avec le tungstène. Comme nous le verrons plus tard, le tungstène, qui s'évapore à des champs électriques très élevés, est le matériau pour lequel l'émission d'électrons est produite aux tensions négatives les plus basses après préparation de l'échantillon en sonde atomique.

Les simulations ont été réalisées avec plusieurs rayons de courbure et angles de cône, mais par soucis de simplicité pour la suite, nous avons choisi de limiter les simulations à des échantillons avec un apex ayant un rayon de courbure  $R \approx 50 \text{ nm}$  et un angle de cône de  $20^\circ$ .

La tension appliquée est uniquement impulsionnelle et négative générant ainsi un champ électrique en bout de pointe impulsionnel et négatif au sommet de l'échantillon. Les valeurs de champ peuvent aller jusqu'à la dizaine de volts par nanomètre au sommet de l'échantillon. Pour une impulsion appliquée de -1500 V, nous obtenons un champ  $E = 10 \text{ V.nm}^{-1}$  ce qui nous donne un facteur  $k_F \approx 3$  en accord avec l'angle de cône de l'échantillon et la configuration de l'instrument. L'impulsion expérimentale relevée à l'oscilloscope (Figure 2.27 - chap 2) est modélisée sous la forme d'une double

exponentielle, avec un temps de montée de 1,2 ns et un temps de descente d'environ 1,5 ns. [259] [260].

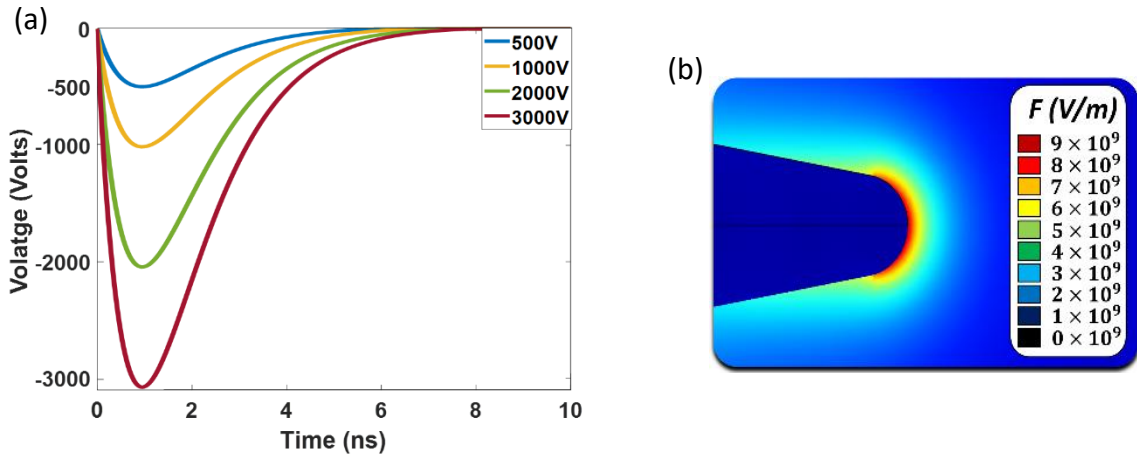


Figure 3-7 : (a) Impulsion négative simulée avec Lorentz-2D pour l'implantation in-situ pulsée en SAT. Temps de montée de 1.2ns avec une largeur de 1.8ns (b) génération d'un champ électrique sur l'échantillon pour une impulsion de -1500 V.

Dans cette approche, les rebonds de l'impulsion, représentant environ 10 à 15 % de l'amplitude maximale, sont négligés. Comme nous le verrons par la suite, l'émission d'électrons diminue de manière exponentielle avec la diminution du champ électrique. Ainsi, les répliques, étant toujours beaucoup plus faibles que l'émission au sommet de l'impulsion, peuvent être considérées comme négligeables.

### 3.3.3 Energie cinétique et trajectoires des électrons

Lorsque le champ électrique est généré à l'extrémité de la pointe par une impulsion négative, une émission d'électrons est déclenchée. Cette émission peut être simulée à l'aide du logiciel Lorentz-2E. Dans un premier temps, nous les positionnons à la surface de la pointe, comme illustré dans la Figure 3-8. Puis lorsque les électrons sont émis pour différentes impulsions, les vitesses  $v$  de chaque particule est calculée afin de déterminer l'énergie cinétique des électrons comme montré en Figure 3-9 ainsi que leurs trajectoires au sein de la chambre en Figure 3-10.

Pour ces simulations, une centaine d'électrons sont positionnés à la surface de l'échantillon (Figure 3-8), et nous leur assignons un temps de départ  $t_0$ , correspondant à l'instant où les électrons sont



éjectés de la pointe. Dans notre cas, nous avons fixé  $t_0 = 1,2 \text{ ns}$ . C'est à partir de cet instant que les calculs électrodynamiques sont lancés. Ce temps,  $t_0$ , représente le sommet de l'impulsion, où l'émission d'électrons est la plus intense et la plus probable, à l'image du phénomène d'évaporation par effet de champ décrit au chapitre 2.

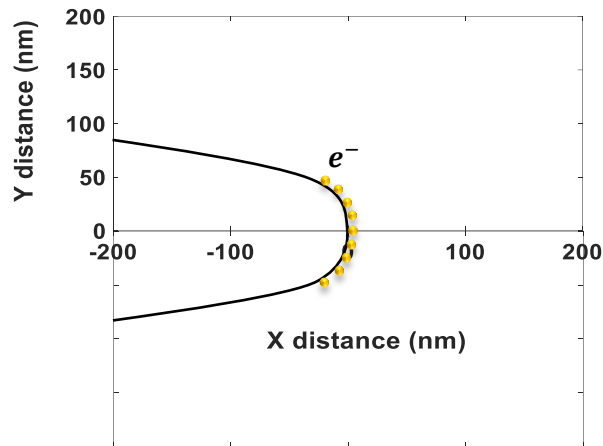


Figure 3-8 : Positionnement des électrons à la surface de l'échantillon.

Une fois l'émission effectuée, les énergies cinétiques des électrons  $E_c$  sont obtenues pour chaque particule à partir de leur vitesse  $v$ . En considérant  $m_e$  la masse de l'électrons en  $kg$  ( $m_e = 9,1 \times 10^{-31} kg$ ) et  $v$  la vitesse exprimée en  $m.s^{-1}$ , l'énergie cinétique est calculée comme  $E_c = \frac{1}{2} m_e v^2$ . En Figure 3-9 et Figure 3-10 sont représentés, l'énergie acquise par les électrons en fonction de la distance de vol ainsi que les trajectoires le long de l'axe  $X$ . Précisons que cet axe représente l'axe optique de l'échantillon pour la suite.

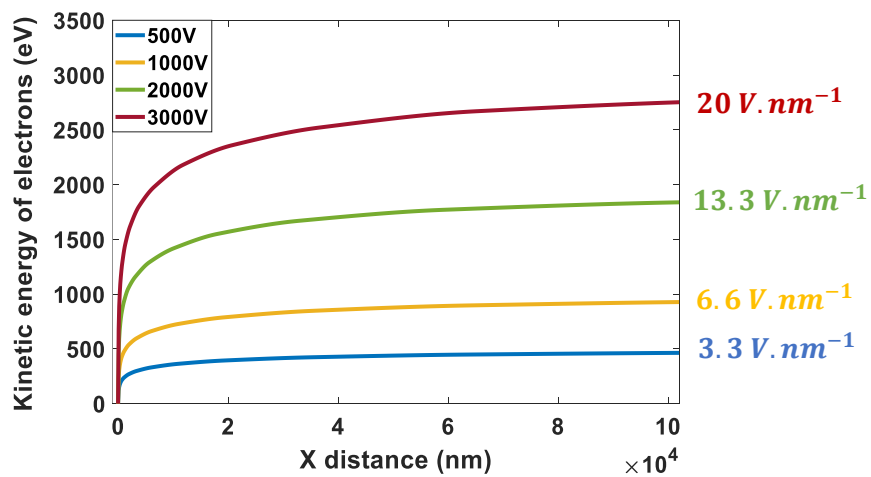


Figure 3-9 : Energie cinétique des électrons émis de l'échantillon pour différentes amplitudes d'impulsion appliquée avec les valeurs de champ correspondantes.

L'étude est réalisée avec différentes amplitudes d'impulsion (-500 V, -1 000 V, -2 000 V et -3 000 V), générant ainsi des champs électriques distincts à l'extrémité de l'échantillon (-3,3, -6,6, -13,3 et -20 V/nm). Ces tensions appliquées induisent différentes phases d'accélération des électrons, résultant de la différence de potentiel ( $ddp$ ) entre la pointe et le détecteur, comme illustré à la Figure 3-2.

Il est important de noter que les électrons sont rapidement accélérés dans l'espace libre au sommet de l'impulsion, atteignant une vitesse d'environ  $v \approx 10^7 \text{ m.s}^{-1}$  en un intervalle de temps très court  $\Delta t < 10^{-14} \text{ s}$ . Par conséquent, les résultats obtenus en mode continu sont similaires à ceux obtenus en mode impulsionnel pour les électrons.



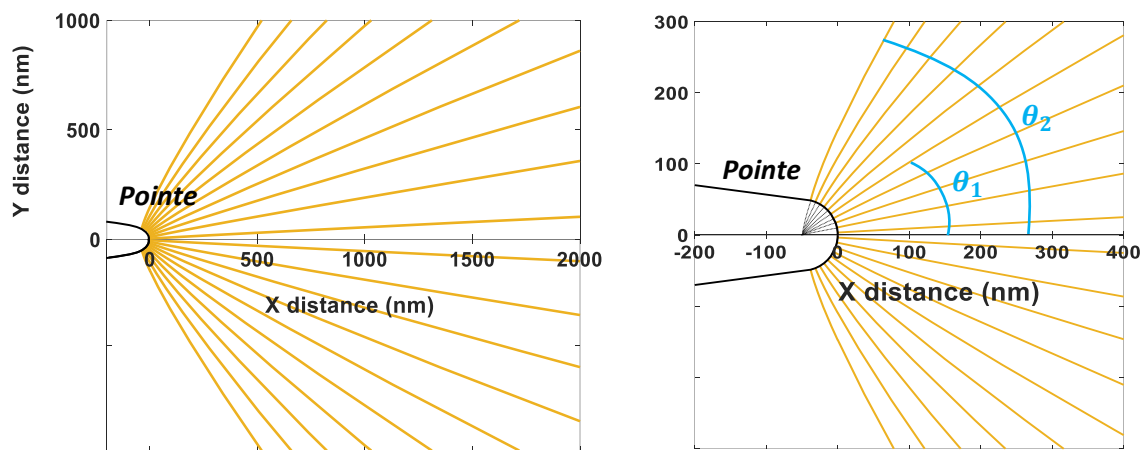


Figure 3-10 : Émission sphérique et trajectoires des électrons simulés sur Lorentz-2E lorsqu'une tension négative est appliquée à la pointe.

Le logiciel fonctionne en symétrie rotationnelle, les résultats sont donc ensuite convertis en 3D à l'aide d'un traitement sous Matlab. Cette approche nous permet de visualiser l'émission d'électrons en trois dimensions et d'accéder au volume d'émission d'électrons, également appelé, cône d'émission, qui nous sera important pour la suite.

On modélise donc une boîte contenant une pointe ayant la même forme géométrique que celle utilisée dans les simulations Lorentz-2E comme illustré Figure 3-11a et 11b.

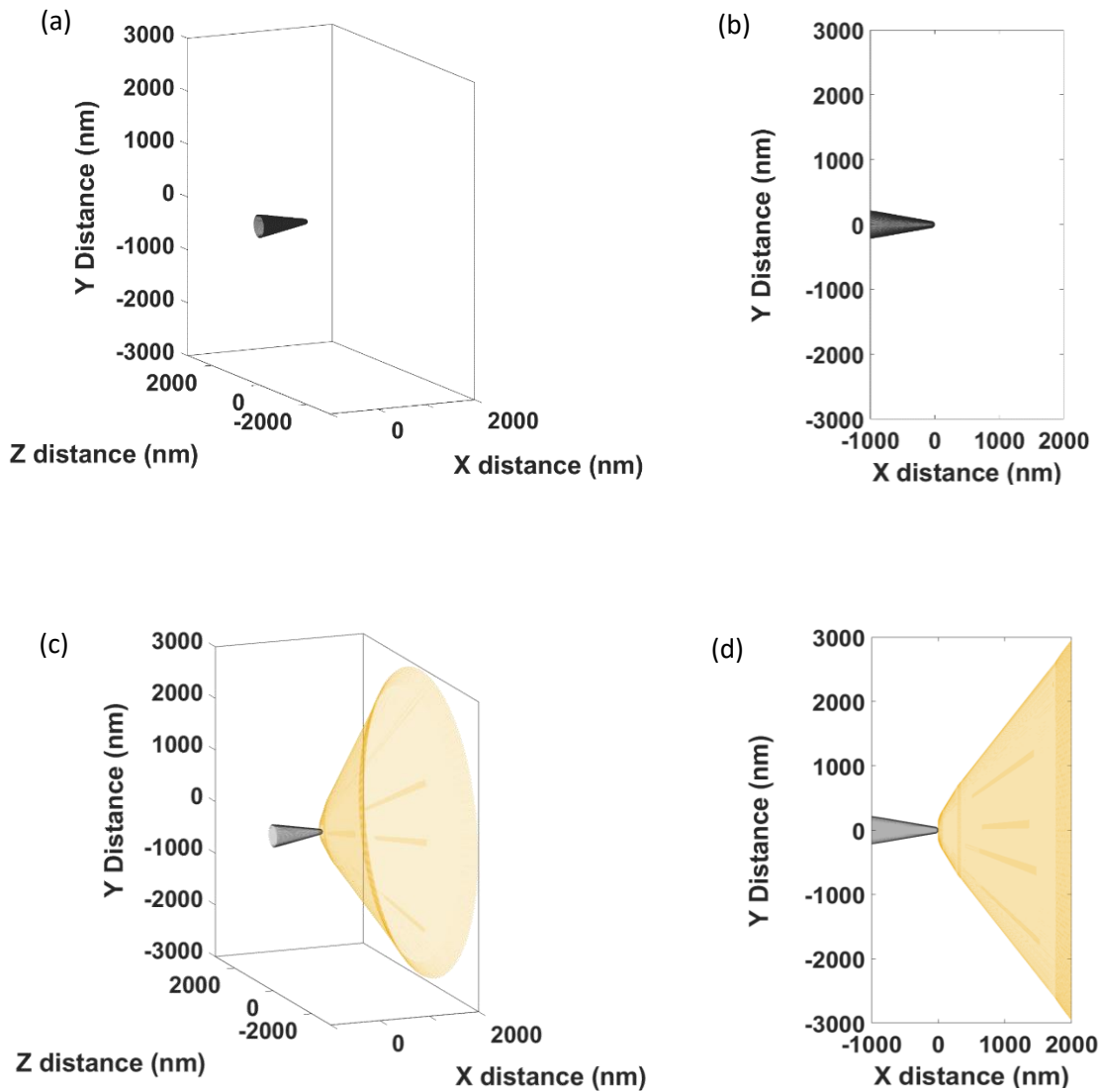


Figure 3-11 : Modélisation 3D d'un échantillon de SAT. Une pointe de rayon de courbure  $R = 50 \text{ nm}$  avec un angle de cône de  $20^\circ$ . (a) Vue de  $\frac{3}{4}$  arrière et (b) de profil. (c) Ajout de la simulation des trajectoires des électrons émis de la pointe avec une vue de  $\frac{3}{4}$  arrière et (d) de profil.

On extrait ensuite toutes les trajectoires des électrons émis de la pointe via Lorentz-2E et on les repositionne dans cette boîte, montré en Figure 3-11c et 11d, ce qui nous sera utile pour la partie concernant les ions et leurs implantations.

### 3.3.4 Densité de courant émis par l'échantillon



Maintenant que les énergies et les trajectoires des électrons sont simulées, nous estimons la densité de courant émis par l'échantillon. Pour cela, nous nous référons aux équations présentées dans la section 3.3.1 qui décrivent les différents modèles de flux d'électrons émis d'une pointe suivant le champ électrique. Comme par exemple le modèle  $J_{Paulini}$  [255] qui est rappelé ci-dessous :

$$J(F, \phi) = \frac{q_1 E^{q_2}}{\phi^{q_3} \left( 1 + q_4 \frac{\phi^{q_5}}{\phi^{q_3} (1 + q_4 E^{q_6})} \right)} \times \exp\left(q_7 \frac{\phi^{q_8}}{E^{q_9}}\right) \quad \text{eq. 3.9}$$

Connaissant le champ électrique maximale associé à chaque impulsion, nous pouvons estimer la densité de courant. Nous connaissons la surface notre demi-sphère émettrice  $S_e$  pour une pointe de rayon  $R$  tel que  $S_e = 2\pi R^2$ , alors le courant peut être calculé suivant le champ électrique selon l'équation suivante :

$$I(E, \phi) = J(E, \phi) \times S_e \quad \text{eq. 3.10}$$

Avec  $I$  le courant en  $A$ ,  $J$  la densité de courant en  $A.m^{-2}$  et  $S_e = 2\pi R^2$  et  $R = 50 \text{ nm}$ , on obtient donc  $S_e = 15\,700 \text{ nm}^2$ , ce qui nous permet de déterminer un courant en fonction du champ  $E$  et du travail de sortie des électrons  $\phi$  représenté sur la Figure 3-12 ci-dessous.

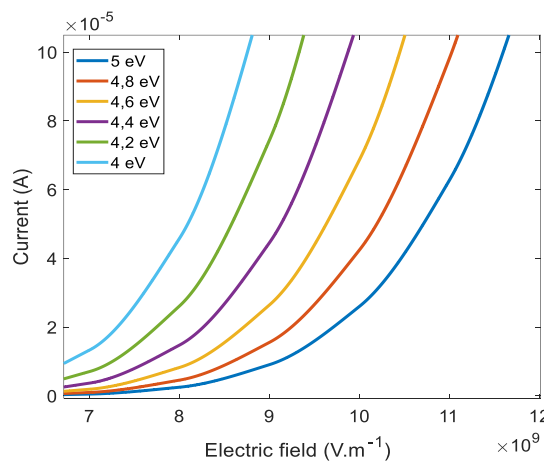


Figure 3-12 : Courant en ampère en fonction du champ électrique calculé à partir de l'équation 8 au sommet de l'échantillon pour un rayon de courbure  $R=50 \text{ nm}$  pour différents travaux de sortie  $\phi$ .

Il est important de noter que l'aspect temporel de l'impulsion n'a pas encore été pris en compte dans cette estimation du courant. Cette prise en compte sera abordée dans la section 3.5.

### 3.4 Caractérisation des ions

Une fois les électrons caractérisés en termes d'énergie cinétique, leur trajectoire et de densité de courant émise, nous pouvons procéder à la caractérisation des molécules de gaz et de la génération d'ions dans la chambre.

#### 3.4.1 Position du gaz dans la chambre

Dans un premier temps nous avons simulé la distribution aléatoire des molécules de gaz  $H_2$  aléatoirement dans la chambre montrée en Figure 3-13.

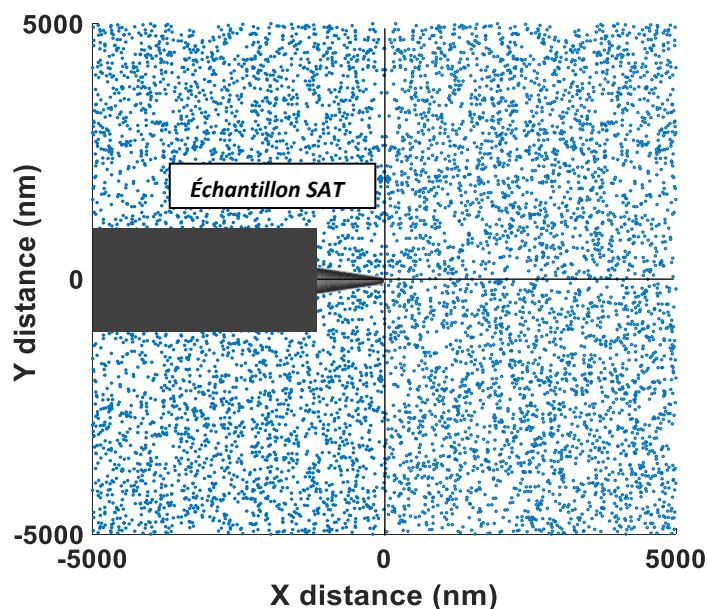


Figure 3-13 : Molécules  $H_2$  positionnés de manière aléatoire dans la chambre.



Les coordonnées des molécules sont générées aléatoirement dans un espace 2D, en respectant les limites de la chambre conformément à la configuration de la SAT. Le problème principal réside dans la détermination de la densité de molécules  $H_2$  par  $m^3$ , ou par  $m^2$  dans ce cas, étant donné l'espace 2D utilisé.

Une première approximation est possible en appliquant l'équation qui des gaz parfaits :

$$PV = nRT \quad \text{eq. 3.11}$$

Avec  $P$  la pression du gaz dans la chambre exprimée en  $Pa$ ,  $V$  le volume de la chambre d'analyse en  $m^3$ ,  $n$  le nombre de mol,  $R$  la constante des gaz parfait en  $J.mol^{-1}.K^{-1}$  et  $T$  la température en  $K$ .

Connaissant la pression  $P$  via les jauges de pression, nous pouvons théoriquement déterminer le nombre de moles de gaz  $n$  présentes dans la chambre. Cependant, la détermination du volume  $V$  de la chambre reste difficile en raison de sa géométrie irrégulière. Une autre manière de raisonner sera expliquée dans la partie 3.5, concernant la prédiction quantitative.

À ce stade, les simulations restent donc qualitatives et non quantitatives. Les ions seront donc positionnés à divers endroits dans la chambre d'analyse et en quantités  $Q$  variable suivant les besoins, allant de  $Q = 50 \text{ ions}$  à  $Q = 500 \text{ ions}$ . Évidemment le temps de calcul peut s'avérer relativement long lorsque  $Q$  augmente pouvant atteindre 10 à 15 minutes pour  $Q = 500$ .

### 3.4.2 Simulation de l'ionisation du gaz environnant

Une fois les molécules positionnées aléatoirement dans la chambre, leur état de charge peut être défini, générant ainsi des ions positif  $H_2^+$ . Avec l'application d'une impulsion négative à l'échantillon, les ions sont attirés et implantés dans celui-ci. Cette procédure est répétée pour différentes amplitudes d'impulsion.

Dans la littérature, l'ionisation du gaz  $H_2$  et de l'atome  $H$  par les électrons a largement été étudiée, en s'intéressant à la section efficace d'ionisation suivant l'énergie cinétique des électrons [261] [262] [263] comme montré en Figure 3-14.

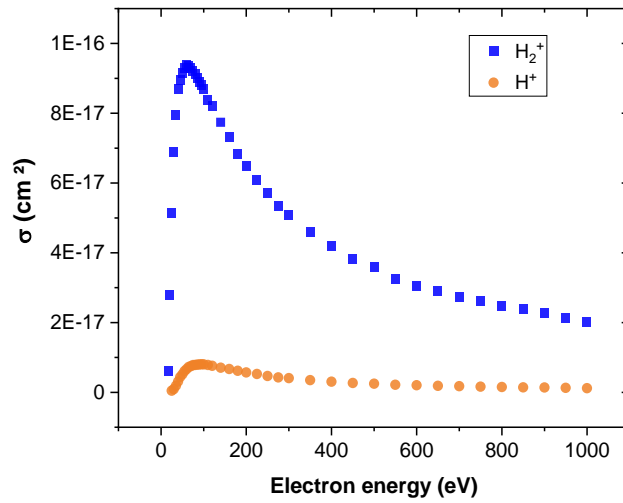
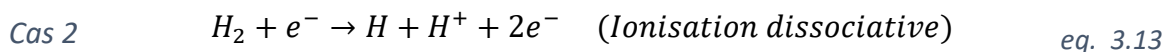
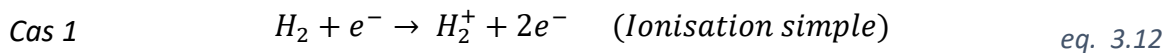


Figure 3-14 : Section efficace d'ionisation de  $H_2$  et  $H$  en  $cm^2$  des électrons suivant leur énergie cinétique exprimé en eV.

Lors de l'interaction entre les électrons et les molécules de gaz  $H_2$ , trois types de réactions peuvent se produire, elles sont décrites ci-dessous :



D'après la Figure 3-14, la section efficace d'ionisation  $\sigma$  est presque 10 fois supérieure avec  $H_2$  qu'avec  $H$ , cela s'explique par le plus grand volume occupé par  $H_2$ . Il est important de noter que la variation temporelle de la tension autour de l'échantillon, due à l'impulsion, est négligeable pour les électrons frappant les molécules  $H_2$  à proximité de la pointe où la majorité de l'ionisation a lieu ( $X <$

200 nm ). Par conséquent, un calcul en courant continu peut être effectué pour l'émission d'électrons. Connaissant l'énergie cinétique des électrons à chaque instant dans la chambre à 0,001 ns près et en tout point de l'espace à 0,01 nm près, nous pouvons interpoler les graphiques en Figure 3-9 et Figure 3-14 l'estimation de leur section efficace d'ionisation dans la chambre en fonction de différentes amplitudes d'impulsion appliquées est faite (voir Figure 3-15).

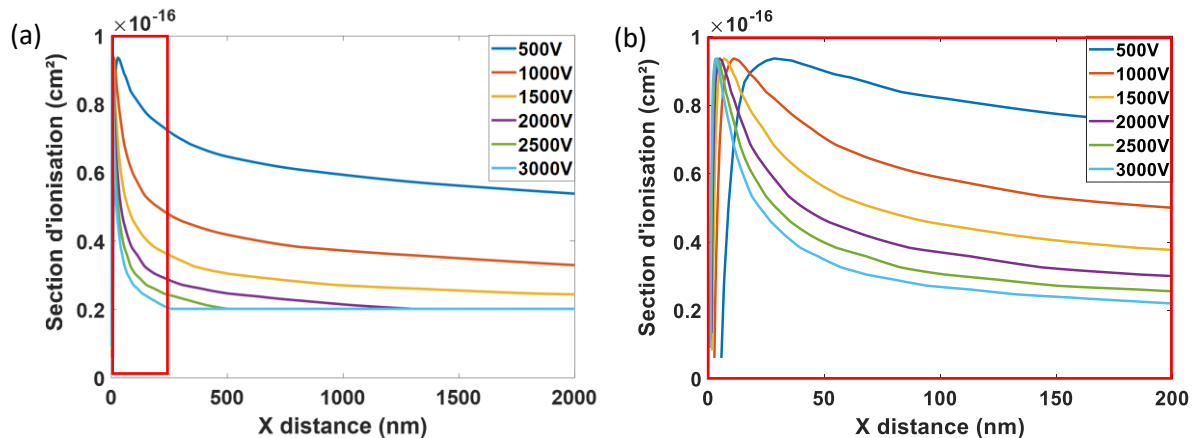


Figure 3-15 : (a) Section efficace d'ionisation des molécules  $H_2$  par les électrons dans la chambre d'analyse de SAT pour différentes amplitudes (b) vue pour une distance de la pointe plus proche ( $X < 200 \text{ nm}$  ).

On observe que la section d'ionisation des électrons reste élevée même pour de longue distance ( $X > 200 \text{ nm}$ ) lorsque la tension appliquée à l'échantillon est basse (en valeur absolue), comme par exemple avec le cas du – 500 V. Ce qui est cohérent, car une faible différence de potentiel entre l'échantillon et le détecteur réduit l'énergie cinétique des électrons, ralentissant leur accélération, correspondant à une plus grande section efficace d'ionisation. Théoriquement, cela conduit à une plus grande quantité d'ions  $H_2^+$  créés mais avec une énergie d'implantation plus faible. Car l'énergie d'implantation est directement liée à la  $ddp$  c'est à dire à l'amplitude de l'impulsion comme nous le détaillerons plus tard.

### 3.4.3 Energie cinétique et trajectoires des ions implantés



Une fois les électrons émis de la pointe et la section d'ionisation déterminée, nous procédons aux calculs des énergies cinétiques et des trajectoires d'implantation des ions  $H_2^+$  dans la chambre d'analyse.

Tout d'abord, on s'assure que la vitesse initiale des molécules est négligeable devant la force d'attraction exercée vers l'échantillon. Pour ce faire, nous utilisons l'équation de Maxwell [264] qui décrit la distribution des vitesses des molécules de gaz dans une chambre comme suit :

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T \quad \text{eq. 3.15}$$

$$v = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad \text{eq. 3.16}$$

Avec  $v$  la vitesse quadratique moyenne en  $m.s^{-1}$ ,  $k_B$  la constante de Boltzmann en  $J.K^{-1}$ ,  $T$  la température en  $K$  et  $m$  la masse de la molécule, dans notre cas  $m(H_2) = 2 \times 1.67 \times 10^{-27} kg$ . Pour des températures comprises entre 100 K (proche de la pointe) et 293 K (température ambiante de la chambre). Cela nous donne donc une vitesse initiale des molécules comprise 1100  $m.s^{-1}$  et 1900  $m.s^{-1}$ . Ces vitesses initiales ont été intégrées aux simulations, avec un vecteur vitesse initiale positionné aléatoirement dans l'espace 2D ( $X,Y$ ) pour chaque molécule. Ces valeurs de vitesse sont tout de même négligeables comparées à la vitesse atteinte par les ions lorsqu'ils sont attirés par la pointe, de l'ordre de  $10^6 m.s^{-1}$ .

On peut maintenant simuler les trajectoires des ions qui sont implantés dans la pointe, illustrée en Figure 3-16.



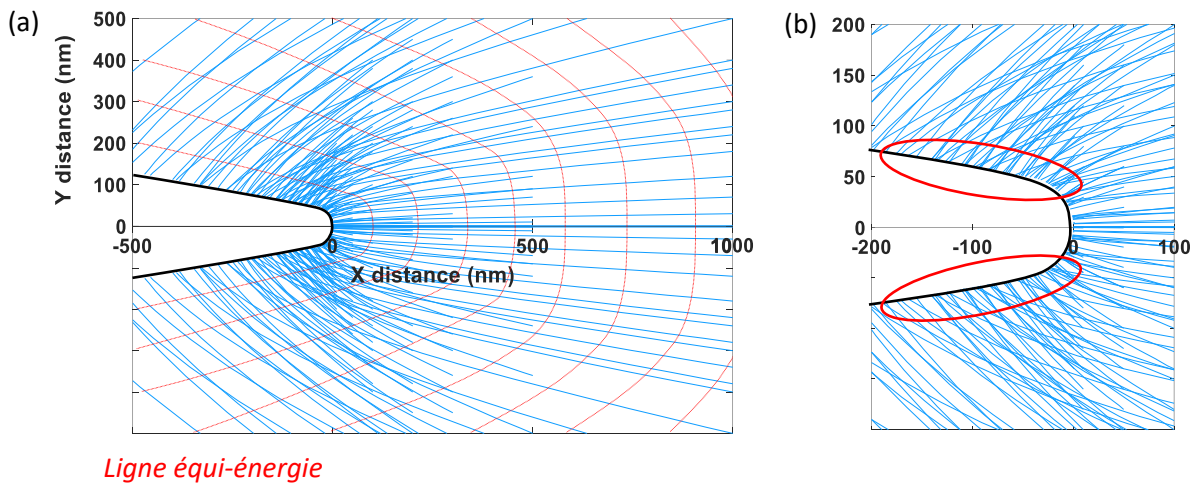


Figure 3-16 : Trajectoires des ions  $H_2^+$  implantés dans un échantillon de SAT obtenue par simulation sur Lorentz 2E pour un échantillon sous forme de pointe avec un rayon de courbure  $R = 50$  nm et un angle de cône de  $20^\circ$ . (a) Vue large avec ligne de même énergie d'implantation représentée en rouge. (b) Surdensité d'ions  $H_2^+$  implantés sur les côtés de l'échantillon.

Les trajectoires des ions  $H_2^+$  attirés par la pointe et implantés suivent les lignes de champ électrique, avec une densité d'ions implantés plus importante juste après le rayon de courbure comme le montre la Figure 3-16b. On peut également extraire l'énergie cinétique d'implantation des ions, définie comme l'énergie à laquelle les ions impactent la pointe. L'énergie d'implantation peut ainsi être corrélée à la distance d'ionisation des ions (les lignes où les distances d'ionisation sont équivalentes et donc à énergie d'implantation équivalente, sont appelés équi-énergie et représentés en rouge sur la Figure 3-16a). Le graphique de l'énergie cinétique  $E_c$  en fonction de la distance parcourue pour différents ions est présenté Figure 3-17. Noter ici que la différence des énergies d'implantation entre un ion  $H^+$  et  $H_2^+$  a été vérifiée et s'avère négligeable pour des distances d'ionisation inférieures à  $20 \mu\text{m}$  par rapport à la pointe. En effet, l'influence de la masse est négligeable dans ces courtes distances, car elles ne concernent que la phase d'accélération.

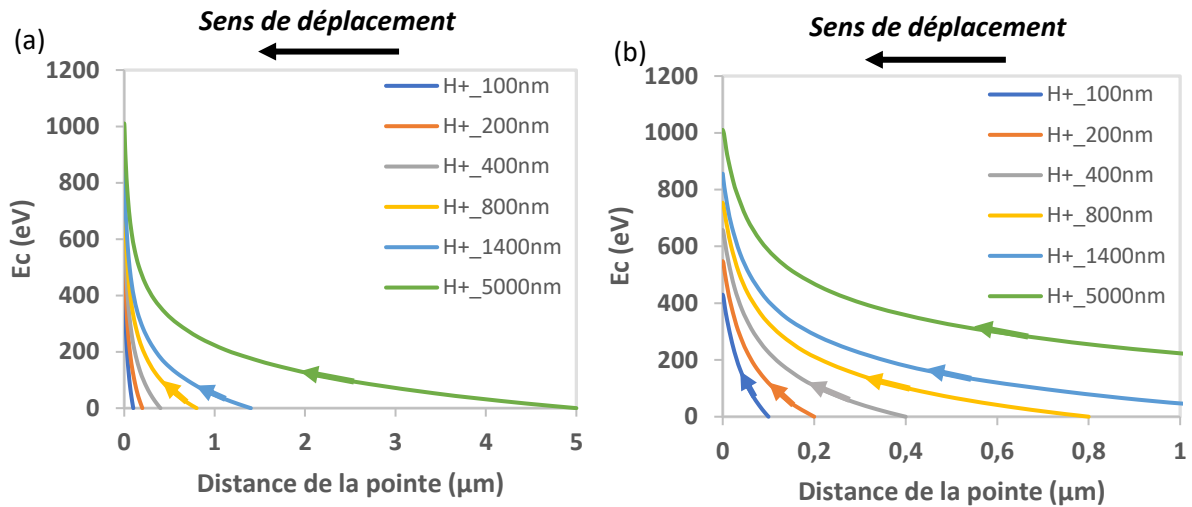


Figure 3-17 : Energie cinétique des ions  $H^+$  dans la chambre d'analyse suivant leur distance parcourue pour une pointe avec un rayon de courbure  $R = 50 \text{ nm}$ , un angle de cône de  $20^\circ$  et une impulsion appliquée de  $-1700 \text{ V}$ . Les ions  $H^+$  sont ionisés à différentes distances de l'échantillon 100, 200, 400, 800, 1400 et 5000 nm de la pointe. Ils subissent la différence de potentiel et se retrouvent accélérés vers l'échantillon avec une vitesse  $v$  jusqu'à l'impact lorsque l'abscisse est égale à 0. (a) vue large (b) vue avec zoom entre 0 et 1  $\mu m$ .

La Figure 3-17 illustre la phase d'accélération des ions, cette phase n'est pas instantanée, elle nécessite un certain temps et une certaine distance. Par conséquent, plus les ions sont ionisés loin de la pointe, plus leur énergie d'implantation est élevée. Ceux ionisés trop proche n'ont effectivement suffisamment de distance pour terminer leur phase d'accélération. Les simulations des ions implantés sont résolues temporellement avec un pas de temps de  $0,001 \text{ ns}$ , ce qui permet d'extraire les valeurs d'énergie en fonction du temps pour différentes distances de départ, comme montré en Figure 3-18.

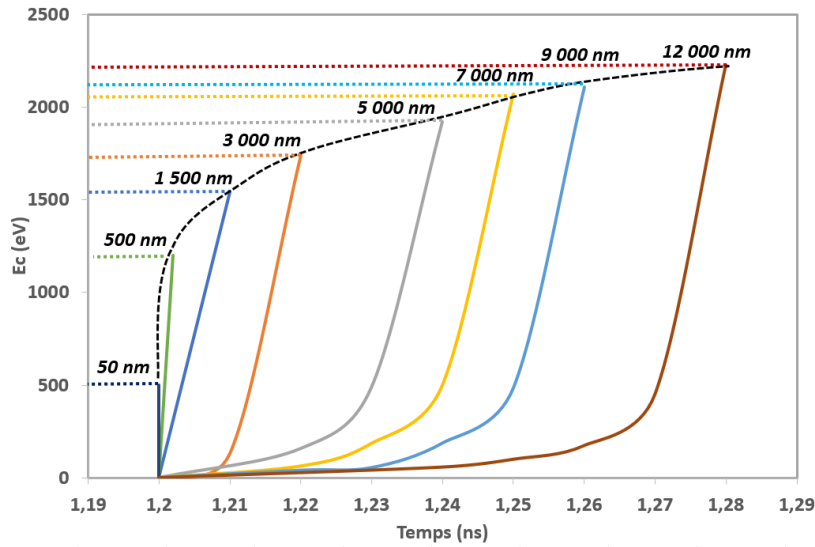


Figure 3-18 : Energie cinétique des ions  $H_2^+$  obtenue jusqu'à l'impact dans l'échantillon en fonction du temps pour différentes distances de départ de la pointe : 50, 500, 1500, 3000, 5000, 7000, 9000 et 12000 nm. Simulations réalisées pour une amplitude d'impulsion de  $-3\ 000\ V$  appliquée sur la pointe.

Le top départ des ions est défini à  $t_0 = 1,2\ ns$  car cela correspond au sommet de l'impulsion simulée, moment où la probabilité d'ionisation est la plus importante car les électrons ont déjà parcouru  $10^4\ nm$  dans la chambre en  $0,01\ ns$ . Il est donc possible d'obtenir l'énergie cinétique d'implantation, autrement dit, l'énergie à l'impact, en fonction de la distance d'ionisation des ions comme montré avec la Figure 3-19 ci-dessous.

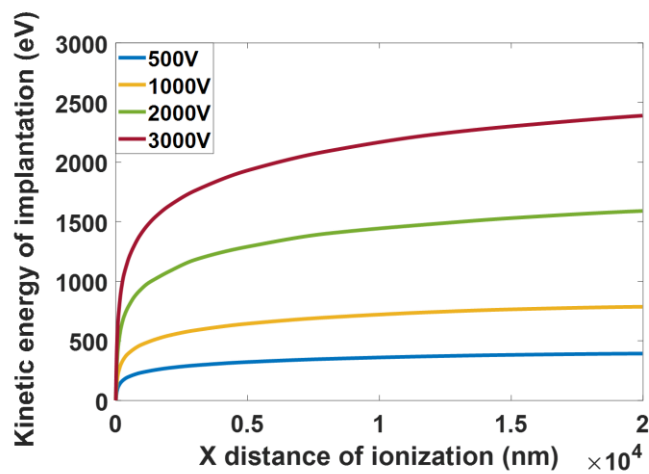


Figure 3-19 : Energie cinétique de l'impact des ions  $H_2^+$  suivant leur distance d'ionisation de la pointe.



L'énergie d'implantation suivant la distance d'ionisation est finalement équivalente à l'énergie des électrons lorsqu'ils ont ionisé les molécules.

Nous pouvons donc maintenant estimer la profondeur d'implantation à l'aide du logiciel *SRIM*, mais avant nous devons également nous intéresser au champ de vision de l'instrument.

## 3.5 Modèle quantitatif et prédictions

### 3.5.1 Energie d'implantation et champ de vision

Avant d'estimer la profondeur, il est essentiel de prendre compte le champ de vision de l'instrument, comme expliqué dans la section 1.2.4 du chapitre 2. Effectivement, le volume analysé par l'instrument ne correspond à l'ensemble du volume de l'échantillon. Ce paramètre doit donc être pris en compte afin d'estimer l'énergie d'implantation associé au volume qui sera finalement analysé.

Pour ce faire, connaissant le champ de vision de notre instrument de +/- 28,5° physiquement sur l'échantillon, nous étudions les trajectoires des ions  $H_2^+$  implantés puis analysé en SAT.

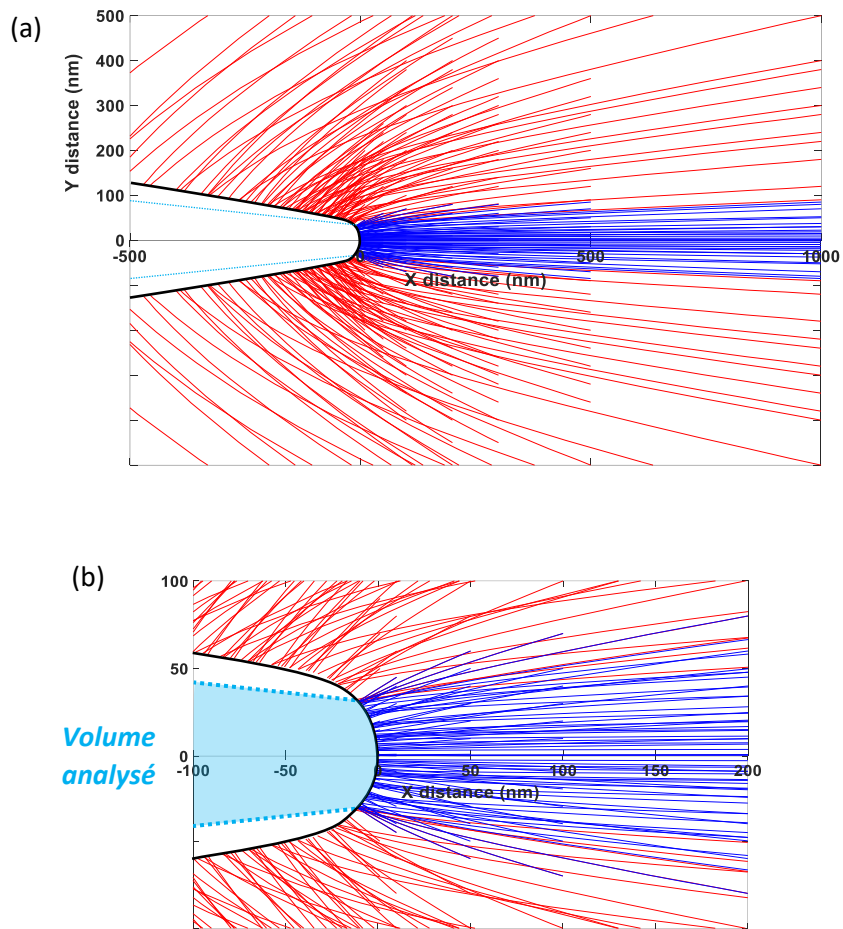


Figure 3-20 : Trajectoires des ions  $H_2^+$  implantés dans un échantillon de SAT avec un rayon de courbure  $R = 50$  nm et angle de cône de  $20^\circ$ . (a) Vue d'ensemble et (b) une vue zoomée. Trajectoires rouges : Implantés dans le volume analysé par la SAT. Trajectoires bleues : Implantés en dehors du volume analysé par la SAT.

Comme montré en Figure 3-20, les trajectoires rouges représentent les ions  $H_2^+$  implantés dans l'échantillon mais en dehors du volume final analysé par la SAT en raison du champ de vision de l'instrument. À l'inverse, les trajectoires bleues représentent les ions  $H_2^+$  qui sont implantés dans le volume final analysé.

Les trajectoires bleues correspondent donc à un volume d'ions  $H_2^+$ , situé devant l'échantillon qui sont implantés dans le volume analysé. Ce volume d'ions  $H_2^+$  est défini comme le « volume d'intérêt ». Ce volume d'intérêt est assimilable à un cylindre ayant un rayon légèrement inférieur au rayon de la pointe. En étudiant chaque trajectoire jusqu'à l'impact, il est possible d'obtenir ce volume d'intérêt d'ions  $H_2^+$ , comme représenté en Figure 3-21. Toutes les molécules ionisées dans ce volume d'intérêt

sont appelées « ions d'intérêt » ou  $N_{ions}$ . Cela permet de distinguer les ions de manière générale et ceux qui remplissent cette condition d'appartenir à ce volume devant l'échantillon.

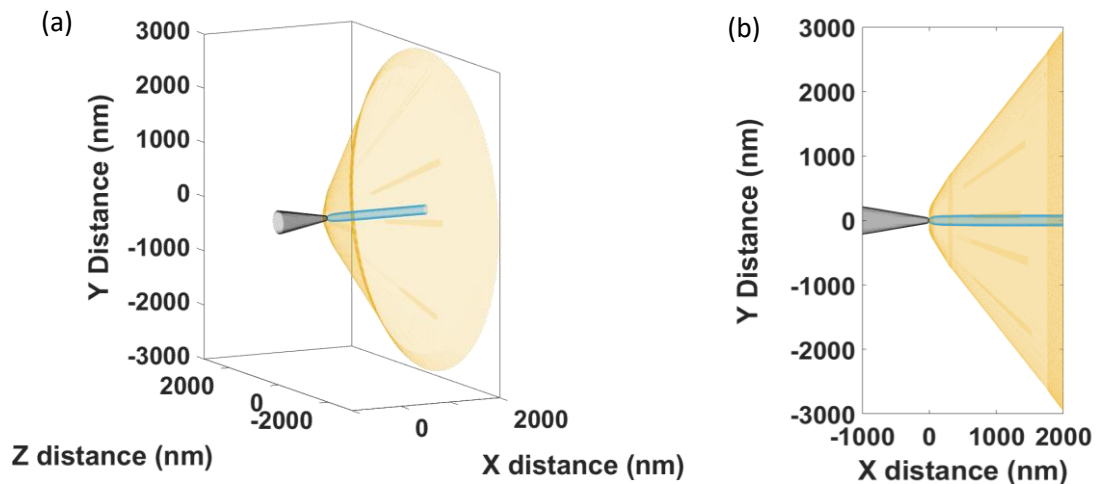


Figure 3-21 : Modélisation 3D d'un échantillon de SAT avec la modélisation du volume d'intérêt d'ions en bleu dans le cône d'émission d'électrons en jaune pour une pointe de rayon de courbure  $R = 50$  nm ayant un angle de cône de  $20^\circ$ . (a) Vue de  $\frac{3}{4}$  arrière et (b) vue de profil.

Dans le but de déterminer l'énergie d'implantation dans le volume analysé, il faut donc prendre en compte ce volume d'intérêt et son implication sur la quantité d'électrons à considérer. En effet, si le volume d'intérêt est un cylindre alors le nombre d'électrons à considérer dans l'ionisation va varier suivant le long de l'axe X comme le montre la Figure 3-22. Pour chaque nanomètre parcouru suivant l'axe X on fait le ratio des surfaces entre celle du cône d'émission d'électrons et celle du volume d'intérêt.

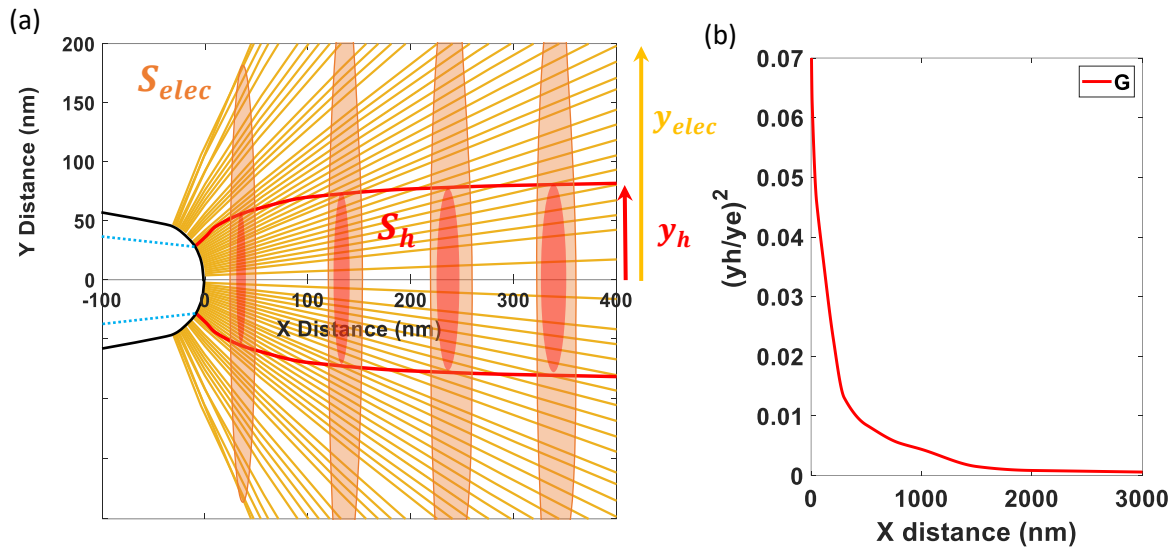


Figure 3-22 : (a) Simulation des trajectoires des électrons et effet du champ de vision représenté par la délimitation du volume d'intérêt en rouge. Surface respectives des électrons et des ions  $S_{elec}$  et  $S_h$  sont représentés (b) ainsi que leur ratio suivant la distance  $X$ .

En considérant le champ de vision de l'instrument ( $\pm 28,5^\circ$ ), un paramètre appelé grandissement ( $G$ ) est introduit dans la Figure 3-22b et expliqué dans le paragraphe suivant. L'effet de  $G$  sur l'énergie d'implantation est à prendre en compte car une plus grande importance est accordée aux événements d'ionisation proches de la pointe ( $X < 500$  nm) plutôt qu'à ceux plus éloignés ( $X > 500$  nm). À cette faible distance de la pointe, les électrons sont encore en phase d'accélération comme montré en Figure 3-9 et donc leur énergie ainsi que leur section d'ionisation dépend de la tension appliquée.

Le grandissement  $G$  est calculé comme le rapport entre la surface correspondant aux ions qui seront implantés dans le champ de vision de l'instrument tel que  $S_h = \pi \times y_h^2$ , et divisé par la surface de l'émission d'électrons tel que  $S_{elec} = \pi \times y_{elec}^2$  avec  $y_e$  la limite de hauteur des électrons et  $y_h$  la limite de hauteur des ions implantés dans volume final analysé, autrement dit la hauteur limite du volume d'intérêt. Ce ratio  $S_h/S_{elec}$ , peut se simplifier comme  $(y_h/y_{elec})^2$ , et être calculée le long de la distance  $X$  dans l'axe optique jusqu'à la pointe comme le montre la Figure 3-22b.

La densité d'électrons appartenant au volume d'intérêt diminue drastiquement avec la distance à la pointe, obtenue en multipliant le nombre d'électrons émis par la pointe  $N_e$  et le paramètre  $G$ .



Une fois tous ces paramètres pris en considération, il est possible d'estimer l'énergie d'implantation pour différentes amplitudes d'impulsion et ainsi estimer également la profondeur. Par conséquent, en prenant en compte l'énergie cinétique des électrons (Figure 3-9), la section efficace d'ionisation entre les électrons et les molécules  $H_2$  (Figure 3-14 et Figure 3-15), l'énergie cinétique des ions (Figure 3-19) et enfin l'effet de grandissement  $G$  lié aux champ de vision de l'instrument (Figure 3-21 et Figure 3-22), une interpolation est réalisée le long de l'axe  $X$  pour chaque nanomètre afin de déterminer l'énergie moyenne d'implantation.

Ces courbes en énergie pour différentes tensions appliquées sont représentés en Figure 3-23.

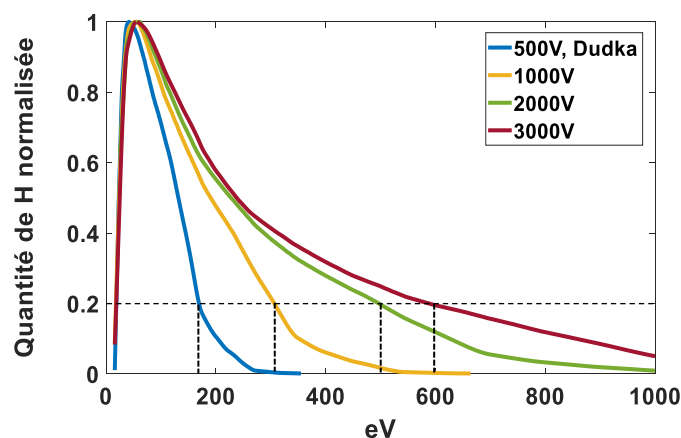


Figure 3-23 : Courbe des énergies d'implantation des ions  $H_2^+$  d'intérêt dans un échantillon SAT pour différentes amplitudes d'impulsion appliquée.

On observe en Figure 3-23, que l'énergie d'implantation pour les quantités les plus élevées de  $H_2^+$ , (lorsque la quantité normalisée vaut 1), reste presque la même quelle que soit la tension appliquée, avec une variation comprise entre 40 et 60 eV. Cette stabilité est principalement à la section efficace des électrons. Il est intéressant de noter que la courbe bleue correspond à une tension de -500 V appliquée à l'échantillon, cela représente le cas de Dudka [207] présenté dans la section 1.3.2 du chapitre 2. La différence significative entre Dudka et la possibilité d'appliquer des tensions plus importantes dans notre cas réside dans les énergies d'implantation plus élevées accessibles telle que  $E > 200$  eV. En effet à -500 V, 20% des ions sont implantés à environ 190 eV dans son cas (représenté par un trait horizontal en pointillé sur la figure). Tandis que dans notre cas à -1000 V (courbe jaune) 20



% des ions implantés ont une énergie d'implantation d'au moins 300 eV, à -2000 V (courbe verte) 20 % des ions avoisine une énergie de 500 eV quant à -3000 V (courbe rouge) cela peut atteindre 600 eV.

La simulation nous permet donc d'étudier les énergies d'implantations des ions en considérant uniquement le volume analysé mais également possible sur l'ensemble de la pointe comme montré ci-dessous en Figure 3-24.

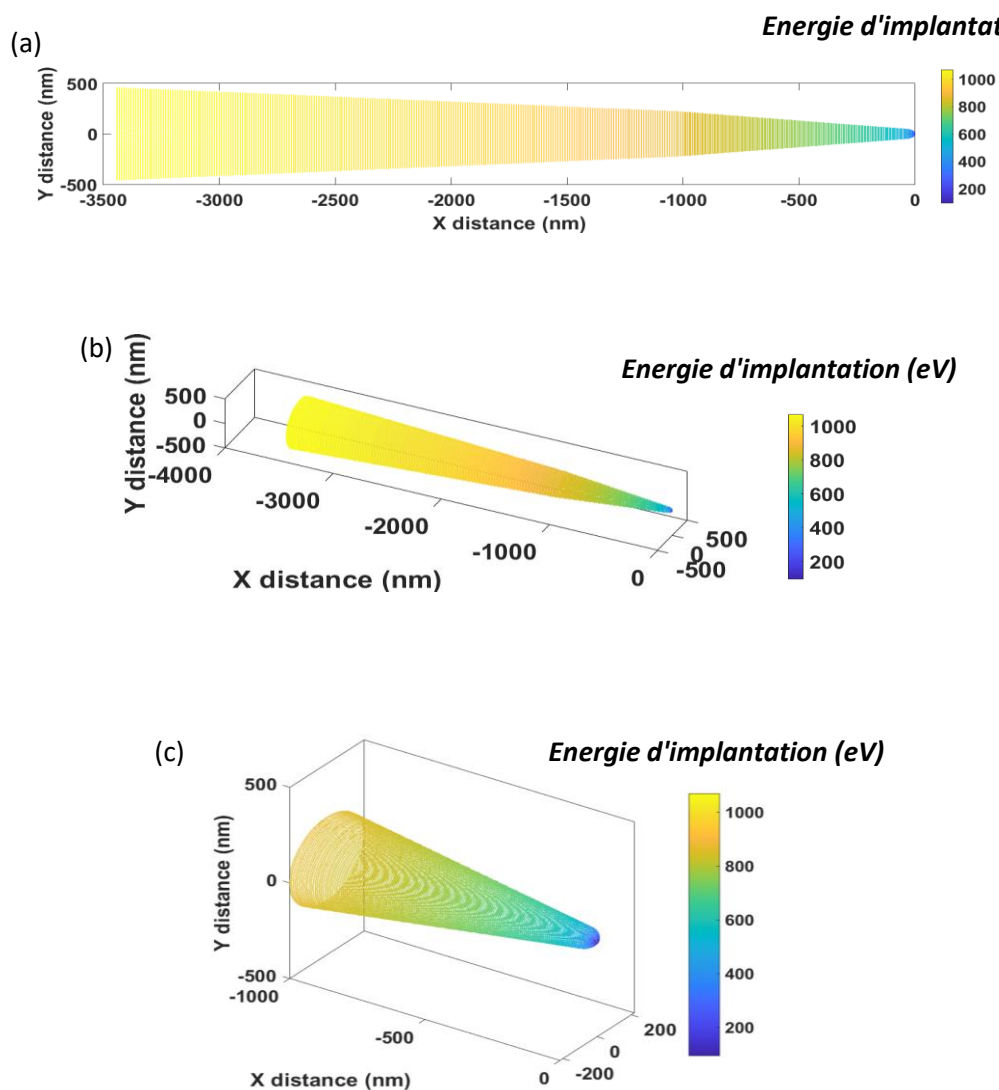


Figure 3-24 : Modélisation 3D d'une pointe de rayon de courbure  $R = 50$  nm avec un angle de cône de  $20^\circ$  avec la valeur moyenne de l'énergie d'implantation des ions  $H^+$  en eV sur l'ensemble de l'échantillon lorsque l'on applique une tension de  $-2000$  V. (a) Vue de profil, (b) vue de  $\frac{3}{4}$  avant et (c) vue zoomée.



### 3.5.2 Profondeur d'implantation

Maintenant que nous avons déterminé les énergies d'implantation des ions, nous pouvons estimer la distribution de ces ions en profondeur en utilisant le logiciel SRIM. Dans un premier temps nous nous intéresserons au nickel comme matériau cible. Notez que ces simulations SRIM ont été réalisées sur une cible avec une surface plane, ce qui diffère évidemment des conditions expérimentales impliquant une surface courbe. Nous discuterons des implications de ces différences dans la section 4.4.1 du prochain chapitre. Les simulations ont été effectuées en utilisant la méthode de "Detailed Calculation with full Damage Cascades".

Les simulations sont réalisées en utilisant  $10^6$  ions  $H^+$  correspondant à une quantité normalisée égale à 1. Pour chaque tranche d'énergie d'implantation, par pas de 20 eV est retranchée une proportion de ces  $10^6$  ions. Par exemple, la courbe verte à -2000 V sur la Figure 3-23, nous avons 20% des ions qui ont une énergie d'implantation de 500 eV. Nous faisons donc une simulation sur SRIM avec  $0,2 \times 10^6$  ions, c'est-à-dire 200 000 ions, ayant une énergie incidente de 500 eV dans le matériau cible. Notez également que ces simulations ont été effectués sans angle d'incidence dans une couche Ni de 20 nm d'épaisseur avec comme énergie seuil de déplacement  $E_d$  de 24 eV [265]. Les simulations ont été effectuées pour des impulsions négatives d'amplitudes -500 V, -1 000 V, -2 000 V et -3 000 V.

Nous obtenons donc dans un premier temps une série de courbes montrés en Figure 3-25. Chaque courbe représente la distribution des ions en profondeur, correspondant à la proportion d'ions incident qui est associé à une énergie d'implantation incidente, comme explicité dans le paragraphe précédent.

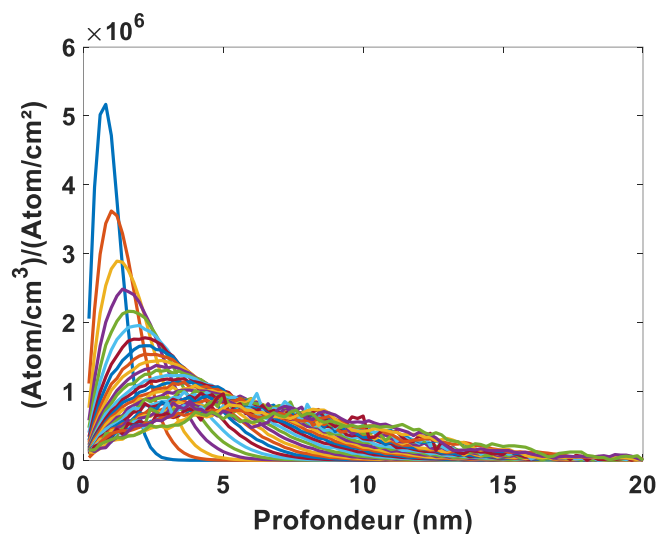


Figure 3-25 : Distribution des ions  $H^+$  obtenue sur SRIM pour différentes énergies incidentes (échantillonnée par palier de 20 eV) avec leur quantité d'ions associée dans le cas d'une tension appliquée à l'échantillon de  $-2000\text{ V}$ .

Puis dans un second temps, nous effectuons la somme de toutes ces courbes afin d'obtenir la courbe complète associée à une tension appliquée à l'échantillon, puis nous répétons ceci pour les différents cas de tension appliquée comme représentés en Figure 3-26.

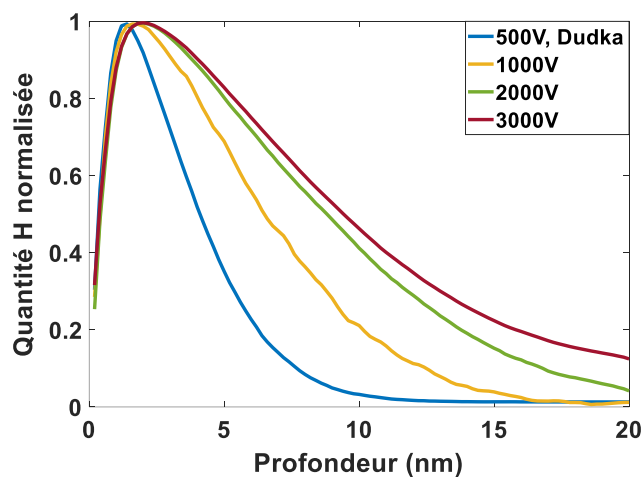


Figure 3-26 : Distribution des ions  $H_2^+$  implantés dans une cible de nickel pour différentes tensions appliquées à un échantillon de SAT.

Avec ces données, nous avons non seulement déterminé l'énergie d'implantation, mais aussi estimé la profondeur attendue des ions d'intérêt dans l'échantillon pour différentes amplitudes



d'impulsion appliquées. Nous pouvons désormais aller plus loin et avancer vers un modèle quantitatif permettant d'estimer la quantité d'ions d'intérêt, c'est-à-dire, la quantité d'ions implantés dans le volume analysé.

### 3.5.3 Dose d'ions implantée dans l'échantillon

À propos de la dose implantée dans un échantillon en forme de pointe, Mazilov a proposé en 2015 [208] une méthode pour déterminer le nombre d'ions  $N$  implantés, selon l'équation suivante :

$$N = k_{BS} \frac{pI}{k_B T e} r_0 \sigma(V_0) \quad \text{eq. 3.17}$$

Avec  $p$  la pression du gaz en  $Pa$ ,  $I$  le courant en ampère  $A$ ,  $r_0$  le rayon de courbure de l'échantillon en  $m$ ,  $k_{BS}$  un facteur dépendant de la nature du gaz,  $k_B$  la constante de Boltzmann en  $J.K^{-1}$ ,  $T$  la température en  $K$ ,  $e$  la charge élémentaire et enfin  $\sigma(V_0)$  la section d'ionisation exprimé en  $m^2$ . Dans cette étude, Mazilov estimait le flux final d'ions à environ  $15 \text{ ions.nm}^{-2}$  avec une énergie d'implantation moyenne d'environ  $130 \text{ eV}$ .

La dose d'ions implantés dépend fortement du taux d'ionisation global, qui est lié à l'émission d'électrons et à la quantité de molécules de  $H_2$  présent dans la chambre. On rappelle que pour éviter d'endommager les pompes qui maintiennent un ultravide, la pression de  $H_2$  a été maintenue à un maximum de  $5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ . La température du gaz correspond à la température des parois de la chambre sous vide, soit  $T = 293 \text{ K}$ . Étant donné que la pression du gaz est fixée, le champ électrique à l'apex devient le principal paramètre contrôlant la dose finale, comme vu précédemment avec les différents modèles (eq. 3.6, 3.7 et 3.8).

Notez qu'expérimentalement, le champ électrique d'émission d'électrons et/ou d'ions est connu et calibré à travers des expériences d'évaporation de champ sur un échantillon comme nous le verrons dans le chapitre suivant. La tension positive est ajustée pour déclencher l'évaporation par effet de champ de l'échantillon ce qui nous donne empiriquement la valeur de tension nécessaire à appliquer pour atteindre le champ d'évaporation. Par exemple pour le cas du Ni pur, le champ d'évaporation est de  $35 \text{ V.nm}^{-1}$  selon Tsong [235]. Connaissant la tension nécessaire à appliquer pour atteindre ce



champ de  $35 \text{ V} \cdot \text{nm}^{-1}$  nous pouvons appliquer une tension négative de sorte à obtenir une valeur de champ d'émission d'électrons voulue. Comme nous le verrons plus tard il existe une limite d'émission d'électrons pour chaque matériau et donc une limite de champ à ne pas dépasser, dans le cas du Ni cette limite se situe autour des  $-10 \text{ V} \cdot \text{nm}^{-1}$ . On précise ici que cette valeur limite de champ est obtenue empiriquement, de nombreux test ont été effectués sur de nombreux échantillons afin de s'assurer de cette valeur limite.

En s'inspirant de l'équation eq. 3.17 et grâce à l'ensemble des simulations présentées précédemment nous avons développé un modèle analytique capable de quantifier les ions ionisés et implantés dans le volume analysé de la SAT en balayant chaque nanomètre de la chambre d'analyse.

Nous commençons le raisonnement en reprenant l'équation des gaz parfait présenté précédemment tel que :

$$pV = nk_B T \quad \text{eq. 3.18}$$

$$n = \frac{pV}{k_B T} \quad \text{eq. 3.19}$$

$$N = n \times Na = \frac{pV}{k_B T} \times Na \quad \text{eq. 3.20}$$

Avec  $N$  étant le nombre de particules contenue dans toute la chambre,  $V$  le volume de la chambre et  $T$  la température de la chambre.

On décide maintenant de s'intéresser uniquement au volume d'électrons émis par la pointe. Par conséquent, le volume total de la chambre  $V$  devient le volume du cône d'émission d'électrons  $V_e$  tel que représenté en Figure 3-11. Ce volume dépend également de la distance  $X$  tel que  $V_e(X)$ , ce qui nous donne l'équation suivante :



$$N = \frac{pV_e(X)}{k_B T} \times Na \quad \text{eq. 3.21}$$

Avec  $N$  qui est devenu le nombre de particule contenue dans le volume d'émission d'électrons. Connaissant le courant  $I$  pour différent champ électrique  $E$ , il est possible de déterminer la quantité d'électrons émis de la pointe, notée  $N_e$  qui varie selon le champ  $E$  comme décrit ci-dessous :

$$N_e(E) = I(E) \times 6.24 \times 10^{18} \times f \times t \times t_{pulse} \quad \text{eq. 3.22}$$

Avec  $I$  le courant en ampère  $A$  obtenue à partir de la Figure 3-12 pour plusieurs champs électriques. Il est important de rappeler que le travail de sortie des électrons dépend de la nature du matériau, dans le cas du nickel,  $\phi = 5,00 \text{ eV}$ . Nous prenons également en compte l'impulsion avec  $f$  la fréquence d'impulsion en  $Hz$ ,  $t_{pulse}$  la durée de l'impulsion en  $s$  et enfin  $t$  le temps pendant laquelle nous avons appliquées ces impulsions.

Chaque électron possède une section d'ionisation  $\sigma$  contenue dans le volume de cône  $V_e$ . Un ratio entre  $\sigma$  et  $S_{elec}$  (la section du cône représenté en Figure 3-22) le long de l'axe  $X$  permet de déterminer l'espace occupé par la section  $\sigma$  dans ce volume  $V_e$  suivant la distance  $X$  parcourue.

Une fois ce ratio  $\frac{\sigma(X)}{S_{elec}(X)} \times dX$  calculée le long de l'axe  $X$ , afin d'obtenir le volume occupé par le volume d'intérêt dans le volume d'électrons, prenons en compte le grandissement  $G(X)$ .

Pour déterminer la quantité d'ions implantés et analysés, il faut également prendre en compte le taux de détection de l'instrument  $\phi_r = 42\%$ .

Afin d'obtenir la quantité totale implantée, il convient maintenant d'intégrer le long de l'axe  $X$  allant de 0 à  $X$ . La borne inférieure vaut 0, correspondant au sommet de la pointe. Quant à la borne supérieure, elle est déterminée lorsque la pente de la somme cumulative  $N_{ions}$  devient nulle, autrement dit lorsque  $N_{ions}$  ne croît plus. Ce qui finalement dépend de la forme de la pointe et surtout de la tension appliquée, généralement estimé entre  $10^3$  et  $10^4 \text{ nm}$ .

La quantité finale d'ions  $H^+$  implantés et détectés, noté  $N_{ions}$ , dans un échantillon de SAT sous forme de pointe est alors calculé à l'aide de l'équation suivante :



$$Dose = \int_0^X N_{ions}(X) = \int_0^X \frac{pV_e(X)}{k_B T} \times Na \times N_e(X, E) \times \frac{\sigma(X)}{S_e(X)} \times G(X) \times \phi_r \times dX \quad eq. 3.23$$

Où :

- $N_{ions}$  le nombre d'ions d'intérêt
- $V_e$  le volume du cône d'émission d'électrons en  $m^3$
- $X$  la distance le long de l'axe optique de la pointe en  $m$
- $p$  la pression du gaz dans la chambre en  $Pa$
- $Na$  le nombre d'Avogadro
- $N_e$  le nombre d'électrons
- $G$  le grandissement
- $\sigma$  la section d'ionisation en  $m^2$
- $S_e$  la surface du cône d'émission d'électrons en  $m^2$
- $\phi_r$  le taux de détection de l'instrument

Une fois que l'on connaît le nombre d'ions d'intérêt  $N_{ions}$  et la forme géométrique de la pointe, il est possible d'estimer la densité d'ions implantés. Cette densité nous permettra par la suite de s'affranchir des différentes formes de pointe pour pouvoir comparer les simulations aux expériences dans le chapitre suivant.

On représente en Figure 3-27 la somme cumulative de la quantité d'ions implantées et analysées, appelé  $N_{ions}$ , par  $nm^2$  attendue dans l'échantillon. Cette quantité  $N_{ions}$  augmente fortement au cours des premiers nanomètres ( $X < 200 nm$ ), indiquant que la majorité des ions d'intérêt correspondent aux molécules ionisées à une distance de la pointe inférieure à  $200 nm$ . Ensuite, la pente de la courbe s'adoucit jusqu'à atteindre un plateau, ce qui signifie qu'au-delà d'une certaine distance ( $X > 2000 nm$ ), la quantité d'ions d'intérêt cesse d'augmenter. L'ionisation des molécules a toujours lieu mais en dehors du volume d'intérêt, ce qui signifie que la majorité de ces ions sont implantés en dehors du volume analysé.

Ce phénomène s'explique principalement pour deux raisons, la première est simplement que les électrons ont acquis toute leur énergie potentielle et ont donc une énergie cinétique élevée, supérieure à  $1000 eV$ . À cette énergie, la section d'ionisation est très basse, autrement dit, le taux d'ionisation devient très faible. La seconde raison est que le nombre d'électrons contenue dans ce



volume d'intérêt diminue au fur et à mesure avec la distance à la pointe en raison de l'émission radiale des électrons.

Nous avons donc à la fois moins d'électrons et une section d'ionisation très faible, ce qui implique donc une baisse du nombre d'ions d'intérêt  $N_{ions}$  créés lorsque  $X > 2000 \text{ nm}$ .

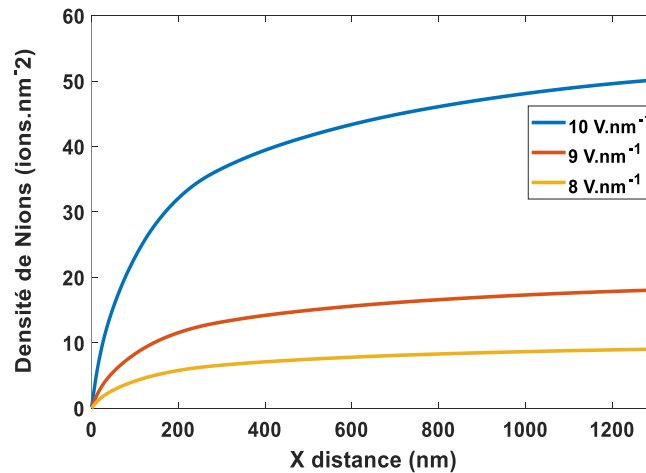


Figure 3-27 : Densité cumulative de  $N_{ions} \cdot \text{nm}^{-2}$  implantés créés dans la chambre le long de l'axe X pour différents champs électrique. Simulation pour une fréquence  $f = 10 \text{ kHz}$  pendant 1 min avec le modèle  $J_{\text{Paulini}}$ .

Cette densité d'ions.nm<sup>2</sup> attendue dans l'échantillon et estimé en  $Dose/S_{tip}$  et peut être visualisée en fonction de différents champs électriques négatifs (champ électrique d'émission d'électrons). Ce champ représente finalement la variable la plus importante car il influence le courant  $I$  de manière exponentielle, comme expliqué précédemment.

Grâce à l'équation 23, il est possible d'estimer la densité d'ions hydrogène implantés dans un échantillon selon différents champ électrique d'émission d'électrons. Les différents modèles d'émission d'électrons sont détaillés dans la section 3.3.1.

Nous obtenons ainsi plusieurs courbes exponentielles de la densité d'ions implantés comme illustré ci-dessous en Figure 3-28. Ces courbes seront ensuite comparées aux expériences et discutées dans le chapitre suivant.



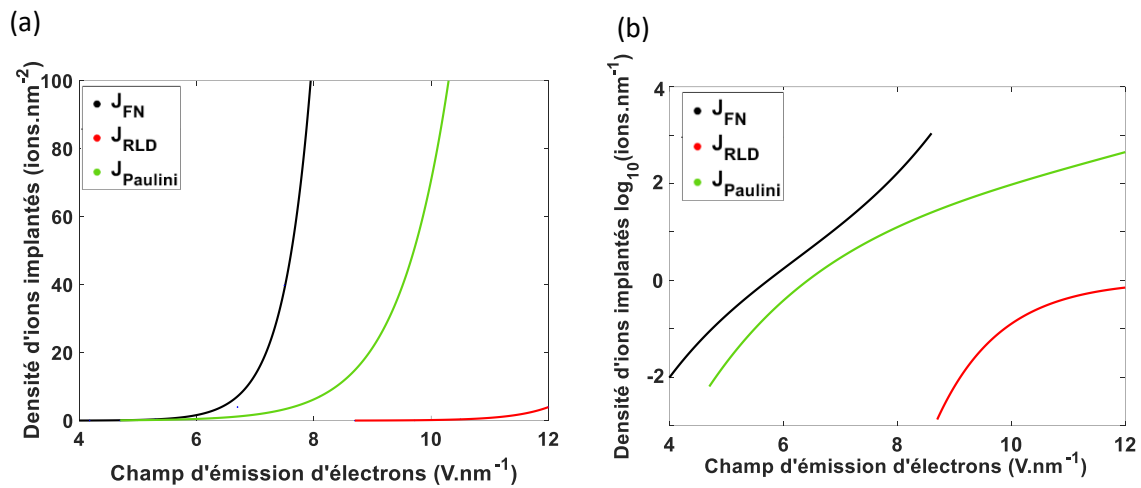


Figure 3-28 : Estimation de la densité d'ions  $H^+$  implantés exprimé en  $\text{ions.nm}^{-2}$  suivant le champ électrique d'émission d'électrons pour différents modèles d'émission. Simulations faites pour une pointe de rayon  $R = 50 \text{ nm}$ , une fréquence de pulse  $f = 10\text{kHz}$  et pendant une durée  $t$  de 60 secondes.

Nous allons donc dans la suite comparer ces simulations aux expériences faites sur l'instrument. Les simulations sont restreintes à une durée d'implantation de 1 minute maximum, nous expliquerons les raisons de cette limitation dans le chapitre suivant qui se concentrera sur les expériences menées et les comparaisons avec les simulations.



### 3.6 Conclusion

Ce chapitre a permis de mieux comprendre et appréhender les phénomènes physiques impliqués durant l'implantation in-situ pulsée tels que l'émission d'électrons, l'ionisation du gaz, l'attraction des ions vers l'échantillon, l'énergie d'implantation, les trajectoires des particules, la profondeur d'implantation ainsi que la quantité totale implantée. En prenant en compte de nombreux paramètres et en réalisant de nombreuses simulations, nous avons pu développer un modèle analytique quantitatif.

Ces simulations ont ainsi fourni une base solide et détaillée pour cette nouvelle méthode. Elles faciliteront non seulement l'interprétation des résultats expérimentaux, mais permet aussi un meilleur contrôle des paramètres et une répétabilité accrue des expériences. Cela sera exploré plus en détail dans le chapitre suivant, consacré aux expériences d'implantation in-situ pulsée en SAT et à la comparaison avec les simulations.



## Chapitre 4 : Expériences de l'implantation in-situ pulsée en SAT, études des paramètres et comparaisons aux simulations



## Table des matières

4.1 Introduction.....	169
4.2 Implantation in-situ pulsée en SAT, difficultés et pré-requis.....	170
4.2.1 Application d'impulsion négative et test de la limite en émission d'électrons.....	170
4.2.2 Insertion du gaz dans la chambre et vérification de la provenance de l'hydrogène .....	175
4.2.3 Interdépendances des paramètres .....	176
4.3 Implantation in-situ pulsée en SAT.....	178
4.3.1 Première expérience .....	178
4.3.2 Influence du champ E d'émission d'électrons dans les profils d'implantation .....	181
4.3.3 Possible amorphisation des échantillons .....	186
4.3.4 Effet de la température de l'implantation .....	189
4.3.5 Effet du temps d'implantation .....	194
4.3.6 Création de défauts en surface .....	199
4.4 Comparaison avec les simulations .....	205
4.4.1 Profils d'implantation .....	205
4.4.2 Effet de canalisation et trajectoire d'implantation .....	206
4.4.3 Densité d'ions implantés .....	207
4.6 Conclusion .....	212

### 4.1 Introduction



Ce chapitre a pour objectif principal de mettre en œuvre l'implantation in-situ. Dans un premier temps, nous définirons les prérequis essentiels et les limites de la méthode, afin de préciser le cadre du travail à venir. Ensuite, nous présenterons les résultats obtenus en SAT pour différents matériaux métalliques tels que le nickel, le tungstène, le titane et le fer. Enfin, nous concluons par une comparaison avec les simulations et le modèle utilisé pour prédire quantitativement la densité d'ions implantés, suivie d'une discussion approfondie sur les résultats obtenus.

## 4.2 Implantation in-situ pulsée en SAT, difficultés et prérequis

### 4.2.1 Application d'impulsion négative et test de la limite en émission d'électrons

Dans un premier temps, il est crucial de déterminer la limite d'émission d'électrons de notre échantillon. En cas de dommages importants, il est essentiel de comprendre si ceux-ci sont causés par une émission d'électrons excessive ou par l'implantation d'ions. En effet, lors des premiers essais, des dégâts significatifs ont été fréquemment observés, rendant l'analyse en SAT impossible après l'implantation, sans tenir compte de la limite d'émission d'électrons.

Pour ce faire nous avons procédé à des tests systématiques en augmentant progressivement la tension négative appliquée comme suit.

L'échantillon métallique préparé sous la forme d'une pointe est tout d'abord évaporé légèrement. Environ 200 000 *atomes* sont récoltés de la surface initiale afin de s'assurer que la pointe est bien formée, et aussi de diminuer les rugosités de surface trop importantes. Cela nous permet également de connaître sa tension au seuil d'évaporation. La tension (positive) pour laquelle son champ d'évaporation est atteint suit l'équation classique :

$$E = \frac{V_{total}}{k_F R} \quad \text{eq. 4.1}$$

Prenons l'exemple où la tension  $V_{total}$  est de 5000 V. On précise, qu'expérimentalement cette tension varie entre 3000 V pour les pointes les plus fines jusqu'à 6000 V pour les plus grosses. Comme mentionné dans le chapitre 2, la tension total  $V_{total}$  est la somme de deux composantes, une continue et une impulsionnelle comme décrite ci-dessous :



$$V_{total} = V_{DC} + V_{impulsion} \quad \text{eq. 4.2}$$

Connaissant la tension  $V_{total}$  concernant l'évaporation des ions, l'idée est ensuite d'inverser la polarité de l'impulsion et d'appliquer uniquement la composante impulsionnelle de sorte à générer une émission d'électrons contrôlée uniquement via l'impulsion. Nous commençons par appliquer la tension relativement faible (en valeur absolue), soit  $V_{impulsion} = -500 V$  pendant un temps  $t$  d'au moins 1 minute à une fréquence  $f = 10 kHz$ .

Le ratio  $\frac{V_{total}}{|V_{impulsion}|} = 10$ , ce qui signifie que le champ d'émission d'électrons est équivalent à 10% du champ d'évaporation. Autrement dit, pour un échantillon de nickel ayant un champ d'évaporation  $E = 35 V.nm^{-1}$  nous avons une émission d'électrons avec un champ  $E = -3,5 V.nm^{-1}$ .

Une fois cette émission d'électrons effectuée, nous basculons à nouveau l'impulsion en positif et relançons le processus d'évaporation, environ 200 000 *atomes* sont collectés comme précédemment.

Premièrement, nous vérifions si la tension d'évaporation, initialement fixée à 5000  $V$ , a changé. Si cette nouvelle tension a augmenté, cela peut indiquer une augmentation de la taille de la pointe ou alors qu'un morceau du sommet a été arraché. Si cette nouvelle tension a diminué, cela peut indiquer une fragilisation ou un affinement de l'échantillon. En revanche, si elle reste inchangée, cela indique que la pointe n'a pas subi de changement important de forme ni d'éventuels dégâts. On précise que les comparaisons des deux tensions d'évaporation  $V_{total}$ , avant et après sont effectuées à flux de détection identiques.

Deuxièmement, nous vérifions la stabilité du flux de détection, c'est-à-dire le nombre d'atomes évaporés et collectés par impulsion. C'est en effet un second indicateur qui nous permet de déterminer si la pointe a subi des endommagements durant l'émission d'électrons. Un flux est stable, sans variations brusques, indique que l'évaporation n'est pas altérée, ce qui suggère qu'aucune protubérance ou défaut sont formés à la surface créés par l'émission d'électrons.

Si ces deux indicateurs, que sont la tension et le flux d'évaporation, semblent inchangés après l'application d'impulsions négatives, nous considérons que l'on peut augmenter l'intensité de l'émission d'électrons, en atteignant des champs électriques négatifs de plus en plus intense tel que  $E = -5 V.nm^{-1}$ , puis  $-6 V.nm^{-1}$ , puis  $-7 V.nm^{-1}$ , etc., jusqu'à observer un changement dans le comportement de l'échantillon lors l'évaporation des ions. On précise que ces tests sont effectués sous



ultravide (UHV), un ultravide poussé dans une gamme de pression comprise entre  $10^{-10}$  et  $10^{-11}$  mbar.

Dans l'ensemble de ces tests, un comportement de seuil est observé. Au-delà d'une certaine valeur de champ, l'échantillon se dégrade brutalement avec la présence de multiples fractures, voire une impossibilité d'analyse en SAT. Les Figure 4-1a et Figure 4-1b montrent un échantillon de nickel avant une émission trop intense d'électrons. Une fois passé le seuil de champ électrique, l'émission d'électrons devient trop intense, entraînant la dégradation sévère de l'échantillon, illustré en Figure 4-1c avec la présence de plusieurs zones d'émission locale très intense représentées en rouge et bleue.

Les spectres de masse peuvent être comparés. En Figure 4-1b le spectre affiché est un spectre typique d'une analyse de nickel, composé majoritairement de pics compris entre 28 et 34 Da ainsi qu'un pic caractéristique de l'hydrogène à 1 Da, tandis que sur la Figure 4-1d, des anomalies sont observés avec notamment la présence de multiples pics entre 28 et 38 Da ne respectant pas les rapports isotopiques du nickel représenté en bleue. On note également la présence de pics à 16 et 18 Da caractéristique de l'oxygène  $O$  et de l'eau  $H_2O$  représenté en rouge, ainsi qu'un pic inconnu à 38 Da représenté en vert. L'échantillon étant dégradé, l'évaporation est elle aussi impactée avec très peu d'atomes collectés en fin d'analyse ( $\sim 150\ 000$  à  $300\ 000$  atomes collectés). C'est pourquoi il est important de bien déterminer dans quelle gamme de champ nous devons travailler pour chaque matériau.

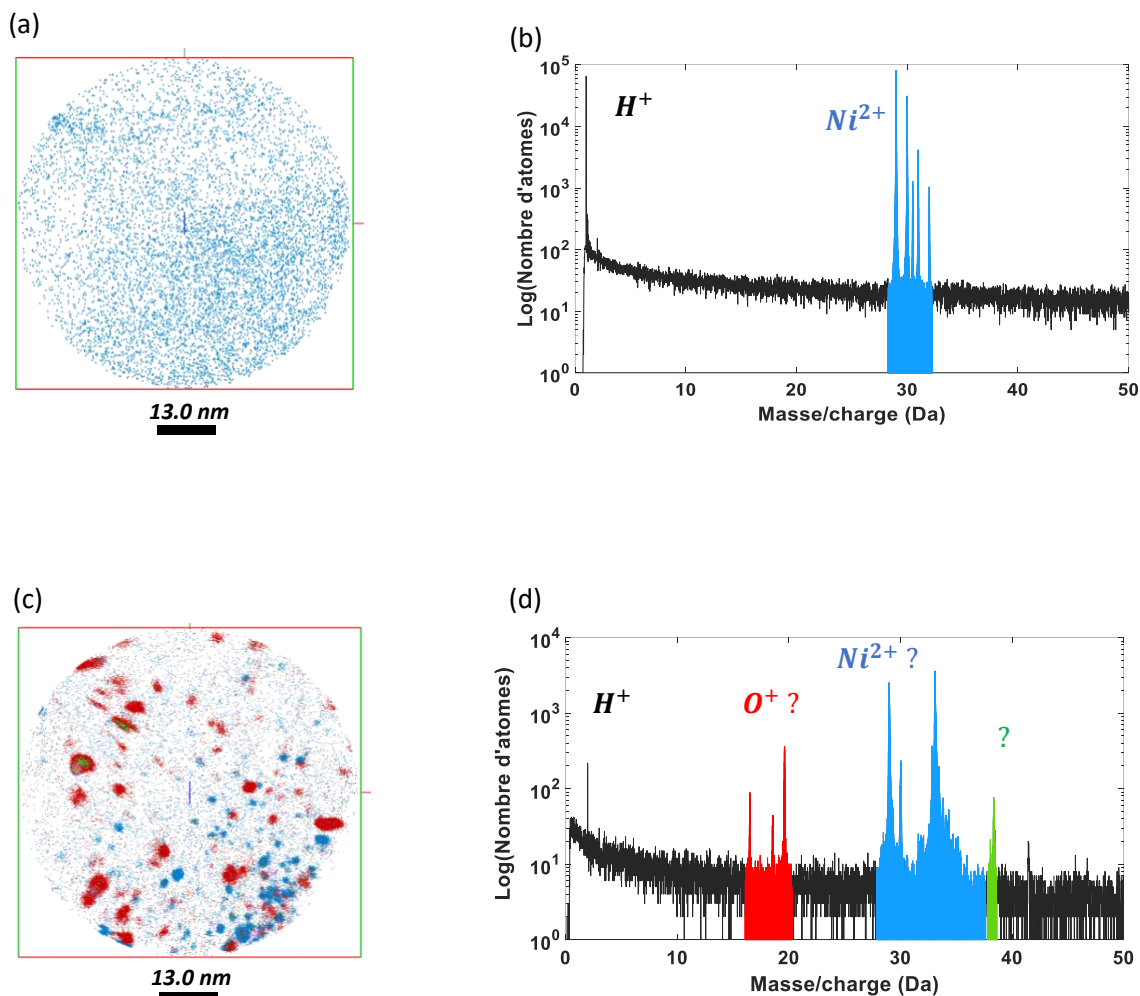


Figure 4-1 : (a) Vue SAT du dessus d'un échantillon de nickel avant l'émission d'électrons (100 000 atomes collectés) (b) son spectre de masse associé (c) vue SAT du dessus après l'émission d'électrons trop intense (200 000 atomes collectés) (d) et son spectre de masse associé. Les ions  $Ni^{2+}$  sont représentés en bleu,  $O^+$  et  $H_2O^+$  sont représentés en rouge.

En Figure 4-2 représente les différents cas d'émission d'électrons, avec un champ d'émission d'électrons de plus en plus intense. En Figure 4-2a, 2b et 2c est représenté l'échantillon de nickel après une émission d'électrons avec un champ  $E = -9 V.nm^{-1}$ ,  $E = -10 V.nm^{-1}$  et  $E = -11 V.nm^{-1}$ . Notez une dégradation très importante dans le cas c, elle se manifeste par la perte de la cristallographie à la surface de l'échantillon, mais aussi et surtout par une sous densité anormale d'atomes dans la partie inférieure gauche. De plus, cette dégradation importante est également visible avec la tension





d'évaporation, qui est passée de 3 kV à 6 kV indiquant un changement brutal et considérable de la pointe rendant son évaporation nettement plus difficile.

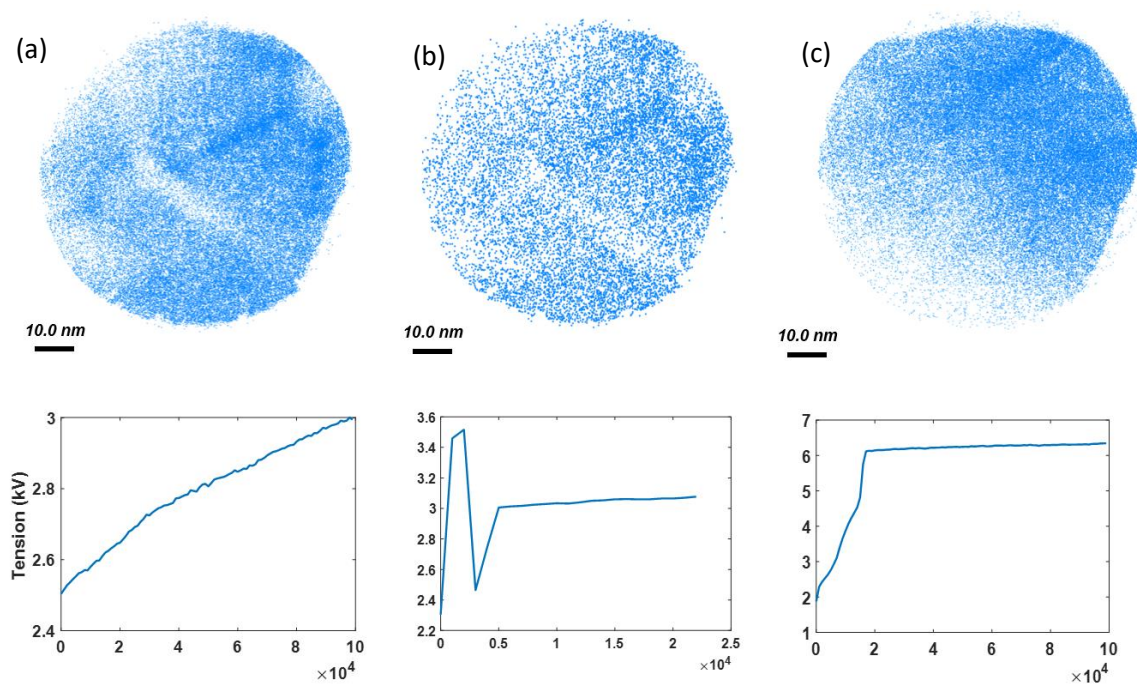


Figure 4-2 : Analyses SAT après les tests de limite d'émission d'électron sur une même pointe de nickel avec vue du dessus de l'échantillon ainsi que la courbe en tension associée. (a) Application d'un champ d'émission d'électrons de  $9 \text{ V} \cdot \text{nm}^{-1}$  (b)  $11 \text{ V} \cdot \text{nm}^{-1}$  et (c)  $12 \text{ V} \cdot \text{nm}^{-1}$ .

Cette procédure a été faite à de multiples reprises sur l'ensemble des matériaux présentés ci-dessous afin de déterminer le seuil limite en champ d'émission d'électrons à ne pas dépasser, ces valeurs sont répertoriées dans le Tableau 4-1 ci-dessous :



<b>Matériaux</b>	<b>Seuil de champ limite d'émission d'électrons (<math>V \cdot nm^{-1}</math>)</b>
<i>Nickel</i>	10 - 10,5
<i>Titane</i>	6 - 7
<i>Fer</i>	12
<i>Tungstène</i>	17 - 18
<i>Aluminium</i>	7

Tableau 4-1 : Valeurs de champs limite d'émission d'électrons estimé empiriquement associé à chaque matériau.

#### 4.2.2 Insertion du gaz dans la chambre et vérification de la provenance de l'hydrogène

Lorsque du gaz est introduit dans la chambre et qu'une analyse SAT est lancée, une quantité de ce dernier se dépose à la surface de l'échantillon, comme expliqué dans le chapitre 2 en section 1.7.2. Il faut donc s'assurer que l'hydrogène détecté, notamment  $H^+$ , après l'implantation provient bien de l'échantillon, c'est-à-dire de l'implantation, et non d'une contamination de la chambre. Pour vérifier cela, on introduit une quantité de gaz de référence, identique à celle de l'implantation, pendant le même temps d'exposition et sur le même échantillon mais sans émission d'électrons. Puis ensuite, nous procédons à l'analyse de l'échantillon, ce qui nous permet de comparer plusieurs cas. Au total, trois cas d'analyses SAT sont possibles.

Le premier, l'analyse SAT après l'émission d'électrons sous UHV, c'est-à-dire sans gaz ( $P \sim 10^{-10} - 10^{-11} \text{ mbar}$ ). Le second cas, l'analyse SAT après l'insertion du gaz  $H_2$  dans la chambre à une pression ( $P \sim 5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ ) pendant un temps  $t$  sans émission d'électrons et enfin le dernier cas, l'analyse SAT après l'addition des deux, l'émission d'électrons sous un environnement gazeux  $H_2$ . Ces 3 cas sont représentés en Figure 4-3.

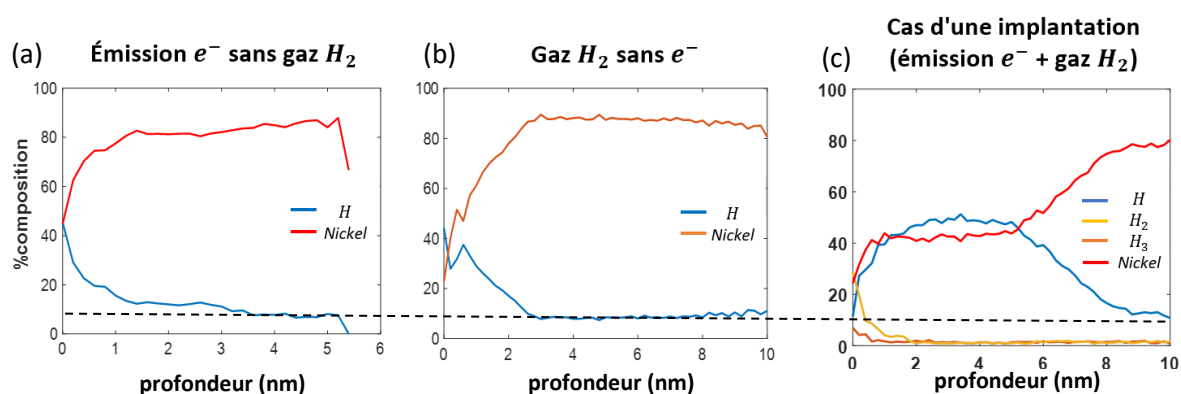


Figure 4-3 : Profils de composition SAT dans 3 cas différents. (a) Analyse SAT après émission d'électrons sous UHV. (b) Analyse SAT après insertion du gaz sans émission d'électrons (c) Analyse SAT après avoir généré de l'émission d'électrons dans l'environnement gazeux.

Les trois comportements observés sont bien distincts. Dans le premier cas, illustré en Figure 4-3a, la majorité de l'hydrogène est localisé à la surface à une profondeur inférieure à 1 nm avec une décroissance rapide atteignant moins de 5 % à 5 nm. On peut dans ce cas, supposer une implantation des molécules de gaz présents en très faible quantité dans la chambre.

Dans le second cas, en Figure 4-3b, la pénétration de l'hydrogène est légèrement plus importante pour les profondeurs inférieures au nanomètre mais avec néanmoins une décroissance encore plus rapide pour atteindre le plateau inférieur à 5 % vers 3 – 4 nm de profondeur.

Quant au dernier cas, en Figure 4-3c, le comportement est bien différent. On observe un profil de composition caractéristique d'une implantation, avec une concentration en hydrogène atteignant presque 50 % et une décroissance graduelle autour des 6 nm jusqu'à environ 10 nm de profondeur. Ces essais ont été effectués sur l'ensemble des différents matériaux utilisés, afin de s'assurer de l'origine du signal d'hydrogène détecté dans chaque cas.

#### 4.2.3 Interdépendances des paramètres

Cette section vise à mettre en évidence l'une des difficultés de l'implantation in-situ : la complexité de gérer plusieurs paramètres interdépendants, tels que l'énergie d'implantation et la quantité d'ions implantés.



Comme discuté dans le chapitre précédent (Figure 3.12 et Figure 3.28), le champ  $E$  influence directement la quantité d'ions implantés dans l'échantillon. Une des difficultés de l'expérience est que la tension d'impulsion  $V_p$  contrôle non seulement la différence de potentielle entre la pointe et le détecteur, c'est-à-dire, l'énergie d'implantation moyenne (comme illustré dans le chapitre précédent en Figure 3.19) mais contrôle également le champ  $E$  à la surface et par conséquent la quantité d'ions implantés.

Comme représenté en Figure 4-4, il existe une interdépendance entre la densité de courant d'électrons émis de la pointe, qui influe sur la quantité d'ions implantés et l'énergie moyenne d'implantation. La gamme de travail possible se limite empiriquement autour d'une densité de courant de  $10^{10} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  dans le cas du nickel, cette gamme de travail est représenté en violet.

Ainsi, l'équilibre entre ces deux paramètres doit être soigneusement ajusté pour garantir une implantation efficace et éviter toute dégradation de l'échantillon.

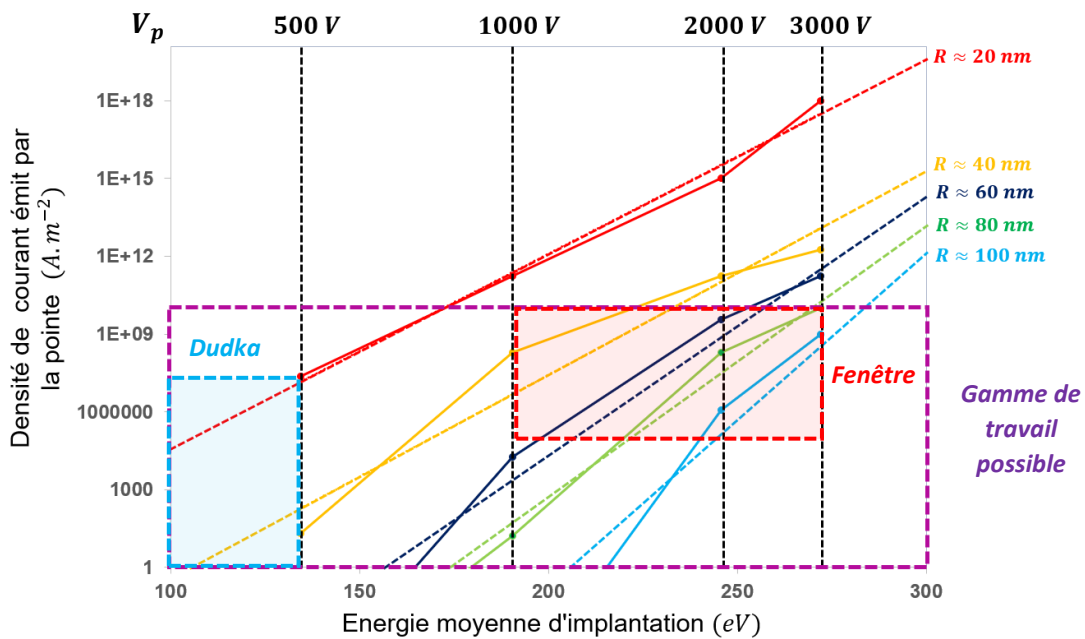


Figure 4-4 : Graphique de la densité de courant émis de la pointe en échelle logarithmique avec comme modèle d'émission celui de Paulini (présenté précédemment comme  $J_{\text{Paulini}}$ ) en fonction de l'énergie d'implantation moyenne pour différentes tensions appliquées à l'échantillon (-500, -1000, -2000 et -3000 V) et pour différents rayons de courbure (20, 40, 60, 80 et 100 nm).



Il apparait donc intéressant d'utiliser des pointes ayant des rayons de courbure importants, tels que  $R > 40 \text{ nm}$ . En effet, ce sont dans ces gammes de rayon de courbure que nous pouvons appliquer des tensions élevées afin d'accéder à des énergies d'implantation plus importantes sans pour autant atteindre une densité de courant trop élevée à la surface. Par exemple, nous pouvons appliquer des tensions tel que  $V_p > 2\,000 \text{ V}$  et ainsi obtenir des énergies moyennes d'implantation supérieure à  $250 \text{ eV}$ . La fenêtre de travail qui nous intéresse pour la suite est représentée en rouge sur la Figure 4-4, avec comme limite supérieure de tension  $V_p = 3\,000 \text{ V}$ . À titre de comparaison, nous avons également représenté la fenêtre de travail de Dudka [207] en bleue qui avait avec comme limite de tension  $-500 \text{ V}$  et une densité de courant de  $10^8 \text{ A.m}^{-2}$  comme évoqué dans le chapitre précédent section 1.3.2.

Avec ces éléments en place et une compréhension approfondie des subtilités de l'implantation in-situ, nous sommes prêts à passer à la phase expérimentale.

### 4.3 Implantation in-situ pulsée en SAT

#### 4.3.1 Première expérience

Lors de la première étape, consistant simplement à évaporer la pointe, la tension totale appliquée était de  $V_{total} = 3336 \text{ V}$  avec une fraction d'impulsion  $f_p = 20\%$ . Cette tension permet d'évaporer la pointe, donc d'atteindre un champ  $E = 35 \text{ V.nm}^{-1}$ . Ainsi pour obtenir un champ d'émission d'électrons limite tel que  $E = -10,5 \text{ V.nm}^{-1}$  nous allons appliquer uniquement une impulsion  $V_p = -1\,000 \text{ V}$ . Nous procédons donc à l'entrée du gaz  $H_2$  de sorte à obtenir une pression limite tel que  $P_{H_2} \approx 5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$  puis nous appliquons la tension  $V_p = -1\,000 \text{ V}$  sur l'échantillon.

Les paramètres expérimentaux sont rappelés ci-dessous :

- $V_p = -1\,000 \text{ V}$  ( $E \approx -10.5 \text{ V.nm}^{-1}$ )
- $f = 10 \text{ kHz}$
- $t = 30 \text{ secondes}$
- $T = 55 \text{ K}$
- $P_{H_2} \approx 5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$

Les résultats de l'expérience sont montrés en Figure 4-5, où un échantillon de nickel a suivi l'ensemble des étapes de l'implantation décrites précisément dans le chapitre 2 en section 1.3.3, tout respectant les prérequis de la section précédente.

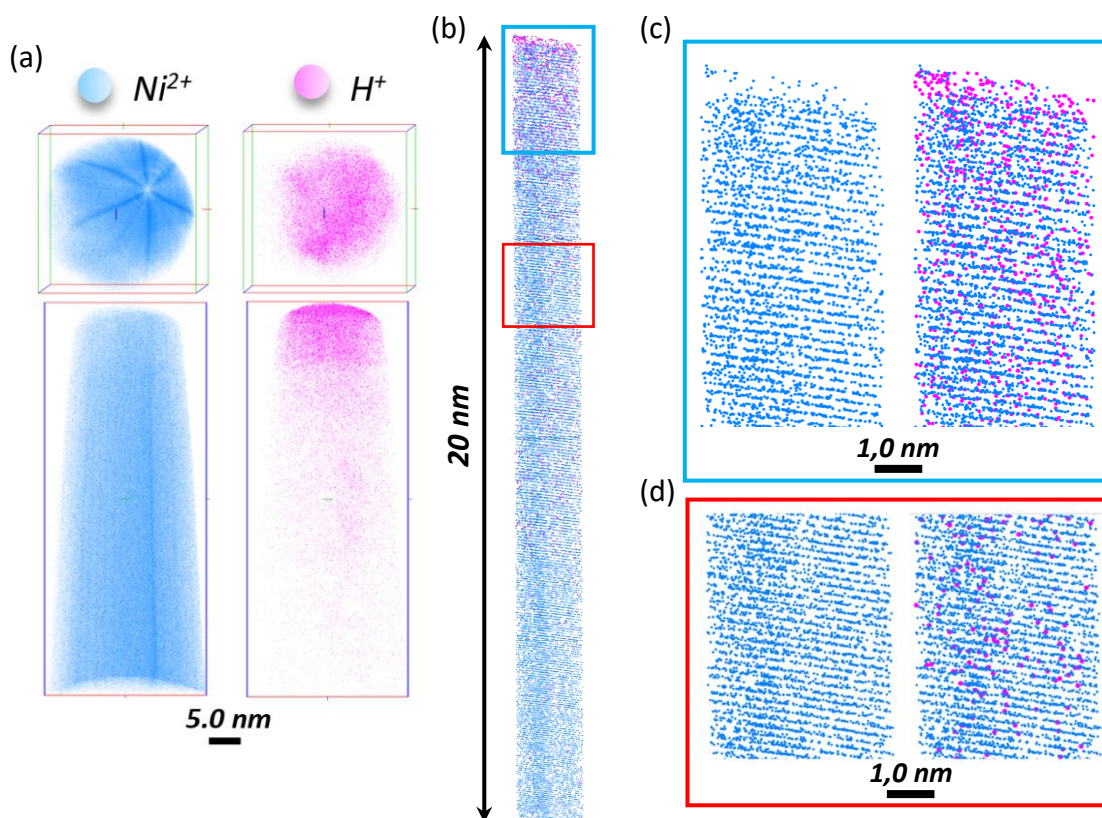


Figure 4-5 : Implantation in-situ pulsée en SAT d'hydrogène dans un échantillon de nickel. (a) Vue 3D de l'échantillon avec localisation des atomes de  $Ni^{2+}$  et de  $H^+$  en bleue et rose respectivement. (b) Coupe à l'intérieur du volume et résolution des plans atomiques du nickel dans le pôle indexé 111. (c) Zoom sur le début d'analyse (d) zoom sur le milieu d'analyse.

L'implantation in-situ a été réalisée avec succès dans l'échantillon de nickel, avec la localisation de l'hydrogène implanté à l'échelle atomique dans le volume tout en ayant une excellente résolution spatiale. Les distances inter-réticulaires correspondant au pôle indexé du nickel, telles que  $d_{111} \approx 0,203 \text{ nm}$  [266] ont été respectées. On constate que la cristallographie du nickel à la surface est ici préservée après l'implantation (voir Figure 4-5a), comme en témoigne la présence des six « branches » au sommet de l'échantillon, correspondant à une surdensité d'atomes attendue. Cette conservation de la cristallographie, même après l'implantation, n'est toutefois pas systématique et varie selon les

conditions expérimentales, comme nous le verrons plus tard. On peut également comparer les spectres de masse avant et après implantation in-situ comme montré ci-dessous en Figure 4-6.

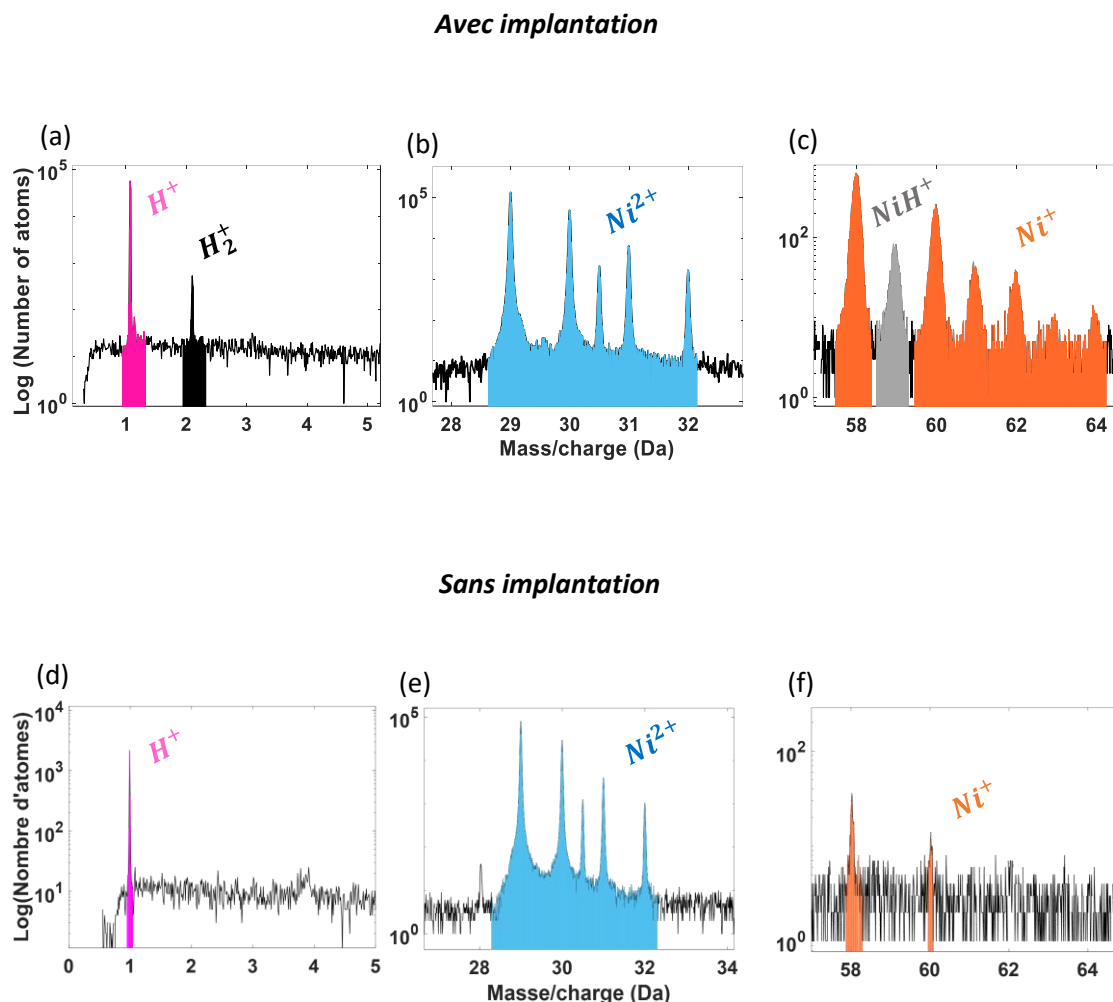


Figure 4-6 : Spectre de masse de l'échantillon de nickel avec et sans implantation in-situ d'hydrogène. (a) et (d) dans la gamme des masses de l'hydrogène. (b) et (e) dans la gamme du  $Ni^{2+}$  et (c) et (f) dans la gamme du  $Ni^+$ .

On observe premièrement, un signal  $H_2^+$ , après implantation, inattendue comme le montre la Figure 4-6a, un signal  $Ni^{2+}$  typique en Figure 4-6b et une formation d'hydrure  $NiH^+$  en Figure 4-6c. Cette formation d'hydrure de nickel  $NiH^+$  est directement liée à l'implantation d'hydrogène, comme le montre le spectre de masse. Cette formation d'hydrure n'est pas commune lors des analyses SAT classique du nickel sans implantation montré en Figure 4-6d, 6e et 6f. Notamment visible sur le spectre de masse en Figure 4-6f qui ne présente aucun hydrure de nickel à 59 Da. Cette formation d'hydrure s'explique par la présence locale d'une quantité significative d'hydrogène. En effet, comme le montre le profil de composition en Figure 4-7, on observe un profil d'implantation avec une forte

concentration d'hydrogène atteignant jusqu'à 55 % de la composition locale, ce qui explique la formation d'hydrure de nickel [267] [31] [30]. Cependant, cette formation d'hydrure de nickel s'est majoritairement observée avec un seul état de charge, c'est-à-dire plutôt en tant que  $NiH^+$  que  $NiH^{2+}$ . En effet, sur la Figure 4-6b la présence de l'hydrure  $NiH^{2+}$  à 29.5 Da est inexistante.

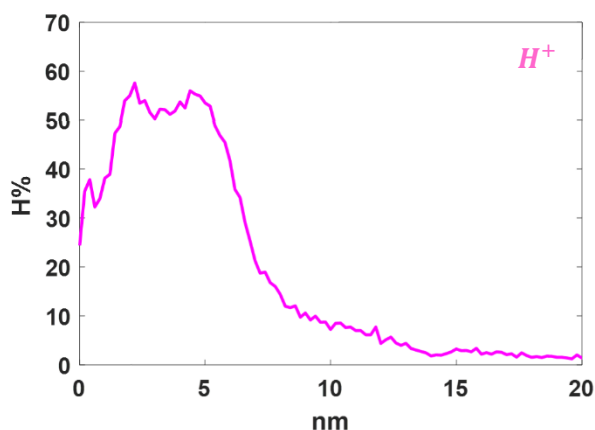


Figure 4-7 : Profil de composition de l'hydrogène après l'implantation in-situ en SAT suivant la profondeur de la pointe de nickel en nm.

On précise ici que l'écrasante majorité de l'hydrogène présent dans le profil d'implantation montré en Figure 4-7 est constitué de  $H^+$  et non de  $H_2^+$  ce qui s'explique par plusieurs raisons. Premièrement, l'ionisation des molécules de gaz par les électrons peut créer des ions  $H^+$ , qui seront ensuite implantés, comme expliqué dans le chapitre 3 à travers les équations de réactions eq. 4.13 et 14 du nom de « ionisation dissociative » et « double ionisation ».

La seconde raison est que, lorsqu'un ion  $H_2^+$  est accéléré vers l'échantillon avec une énergie  $E_c$ , lors de l'impact avec la surface il peut se dissocier. En effet, l'énergie nécessaire pour rompre la liaison  $H_2^+$  est seulement de 15,4 eV [268] [269], ce qui est largement dépassé dans notre cas.

Et enfin, lors d'une analyse d'un échantillon de SAT, nous appliquons un champ électrique afin de rompre les liaisons entre les atomes (voir la section 1.2 du chapitre 2 sur le principe de la SAT). Cette étape du processus constitue donc une raison supplémentaire de dissocier les molécules  $H_2$  implantés.

#### 4.3.2 Influence du champ E d'émission d'électrons dans les profils d'implantation





En accord avec la théorie et les simulations développées dans le chapitre précédent, le champ électrique d'émission d'électrons a une influence majeure dans le comportement de l'implantation in-situ. Cette influence étant déterminante, nous avons donc choisi de faire varier ce paramètre de manière contrôlée afin d'étudier plus en détail son impact sur les résultats obtenus.

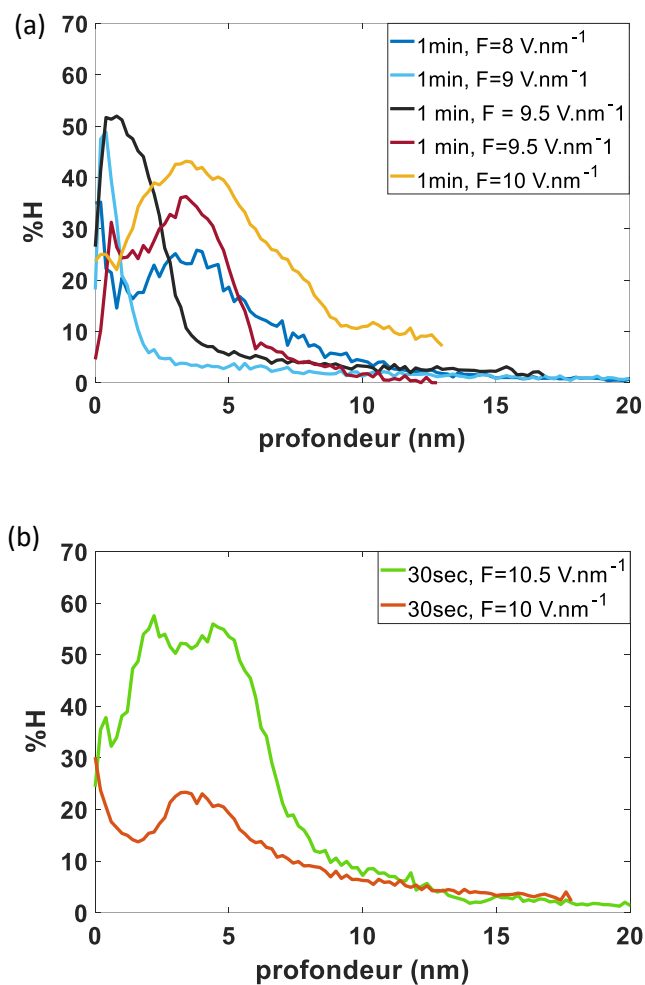


Figure 4-8 : Profils de composition obtenus lors d'analyse en SAT d'échantillons de nickel après implantation in-situ d'hydrogène. Implantation in-situ à différents champs d'émission d'électrons allant de 8 à 10,5  $V.nm^{-1}$  (a) pendant 1 minute et (b) pendant 30 secondes.

On observe que l'augmentation du champ électrique entraîne une élévation significative de la quantité d'ions implantés, caractérisée par un profil d'implantation à la fois plus haut et plus profond. Il est intéressant de noter qu'une variation de champ de  $1 V.nm^{-1}$  n'implique pas la même augmentation d'ions implantés. Une augmentation entre 8 et 9  $V.nm^{-1}$  (Figure 4-8a) n'est pas autant significatif sur le profil d'implantation qu'une variation de 10 à 10,5  $V.nm^{-1}$  (Figure 4-8b). Ce



phénomène est attendu, car la relation entre le champ électrique et la quantité d'ions suit une loi exponentielle (voir la section 3.3.1 du chapitre 3).

Des différences sont également notables sur la forme des profils d'implantation, notamment concernant la profondeur d'implantation et la pente du front descendant. Nous rappelons que lorsque nous faisons varier le champ électrique  $E$  nous faisons aussi varier l'énergie d'implantation, et inversement, pour une même pointe, comme expliqué dans la section 4.2.3. Ce qui explique en partie les différences de profondeur d'implantation entre les différentes expériences.

Le critère le plus pertinent reste néanmoins la densité d'ions implantés par  $\text{nm}^2$ , car elle permet de s'affranchir de la taille de la pointe et ainsi pouvoir comparer plus précisément différentes expériences réalisées sur divers échantillons. On répertorie dans les tableaux ci-dessous en Tableau 4-2 et Tableau 4-3 la densité d'ions implantés et collectés pour chaque champ d'émission d'électrons  $E$  dans le cas du nickel. Précisons que les champs sont donnés en valeur absolue mais correspondent bien à des valeurs négatives.

$E$ ( $\text{V} \cdot \text{nm}^{-1}$ )	Densité (ions. $\text{nm}^2$ )
8	11
9	20
9.5	42
9.5	62
10	52

Tableau 4-2 : Valeur de densité d'ions implantés pour différent champ d'émission d'électrons pendant 1 minute dans le nickel



$E (V.nm^{-1})$	Densité (ions.nm <sup>2</sup> )
10	34
10,5	60

Tableau 4-3 : Valeur de densité d'ions implantés pour différents champs d'émission d'électrons pendant 30 secondes dans le nickel

Des essais ont également été effectués sur le titane, dont sa fenêtre de champ d'émission d'électrons est plus réduite, comprise entre  $5 V.nm^{-1}$  et  $6 V.nm^{-1}$ . Cela complique donc l'étude de l'influence du champ sur le profil d'implantation. Dans le cas où le champ d'émission d'électrons est peu intense, tel que  $E \approx 5 V.nm^{-1}$ , la quantité d'ions implantés est très faible et difficilement visible. Dans le cas où ce champ est plus intense, tel que  $E < -6 V.nm^{-1}$  alors l'émission d'électrons devient trop grande, augmentant le risque de rupture de la pointe. Malgré ces contraintes, deux implantations successives ont été réalisées sur le même échantillon, l'implantation A, suivi de l'analyse SAT puis l'implantation B également suivi de son analyse SAT. Les paramètres d'implantation sont répertoriés dans le *Tableau 4-4* ci-dessous ainsi que les résultats des analyses SAT en *Figure 4-9*.

Implantation A	Implantation B
• $V_p = -1\,270\,V$	• $V_p = -1\,800\,V$
• $E(\text{électrons}) = -5\,V.nm^{-1}$	• $E(\text{électrons}) = -6\,V.nm^{-1}$
• $T = 65\,K$	• $T = 65\,K$
• $f = 20\,kHz$	• $f = 20\,kHz$
• $t = 10\,minutes$	• $t = 10\,minutes$
• $P_{H_2} = 5 \times 10^{-5}\,mbar$	• $P_{H_2} = 5 \times 10^{-5}\,mbar$

Tableau 4-4 : Paramètres d'implantations dans deux configurations de champ d'émission d'électrons.

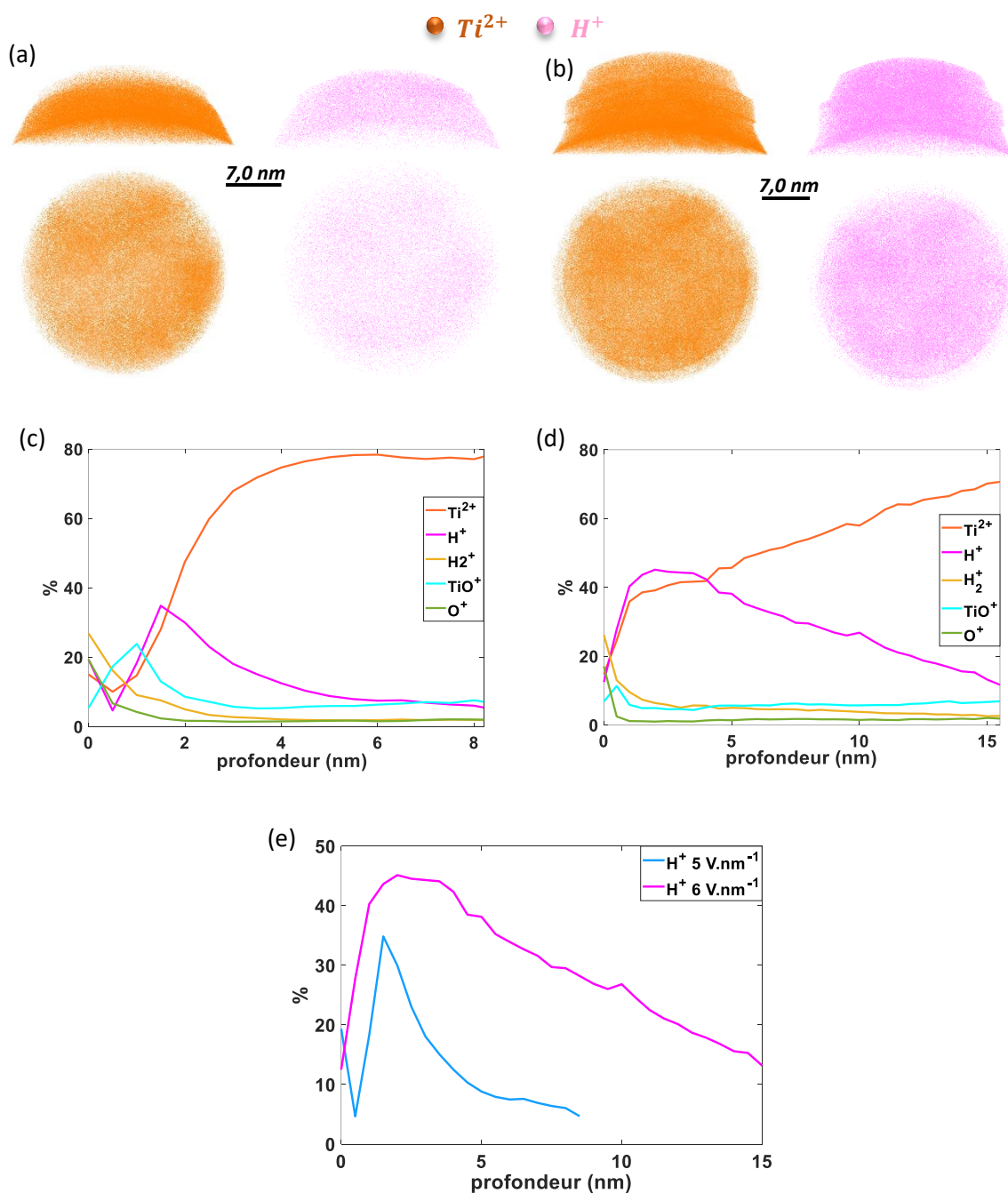


Figure 4-9 : Analyses SAT faites sur le titane dans deux cas d'implantation in-situ d'hydrogène. (a) Analyse SAT d'un échantillon de titane après implantation A, (b) après l'implantation B, (c) profil de composition du cas A, (d) profil de composition du cas B et (e) comparaison des deux profils d'implantation.

En comparant les deux profils de composition en Figure 4-9e, on constate l'influence du champ  $E$  sur le profil d'implantation. En effet, lorsque le champ augmente, le profil d'implantation se révèle à la fois plus élevé, indiquant une plus grande concentration d'ions implantés, et plus profond, traduisant

une pénétration plus marquée des ions dans l'échantillon. Ces variations confirment l'impact direct du champ électrique sur la distribution et la quantité des ions implantés.

#### 4.3.3 Possible amorphisation des échantillons

Lors de l'implantation d'hydrogène, il se peut qu'un phénomène d'amorphisation se manifeste sur les premiers nanomètres de l'échantillon, comme le montre la Figure 4-10, qui compare l'état de l'échantillon avant et après l'implantation.

Cette amorphisation s'explique par le fait que l'énergie d'implantation  $E_c$  devient suffisante pour déplacer plusieurs atomes de nickel de leur site. En effet, lorsque cette énergie d'implantation dépasse largement l'énergie de déplacement  $E_d$  d'un atome de nickel tel que  $E_c \gg E_d$  alors l'amorphisation devient visible. Ce qui est le cas ici car on rappelle que l'énergie de déplacement d'un atome de nickel n'est seulement que de 24 eV [265].

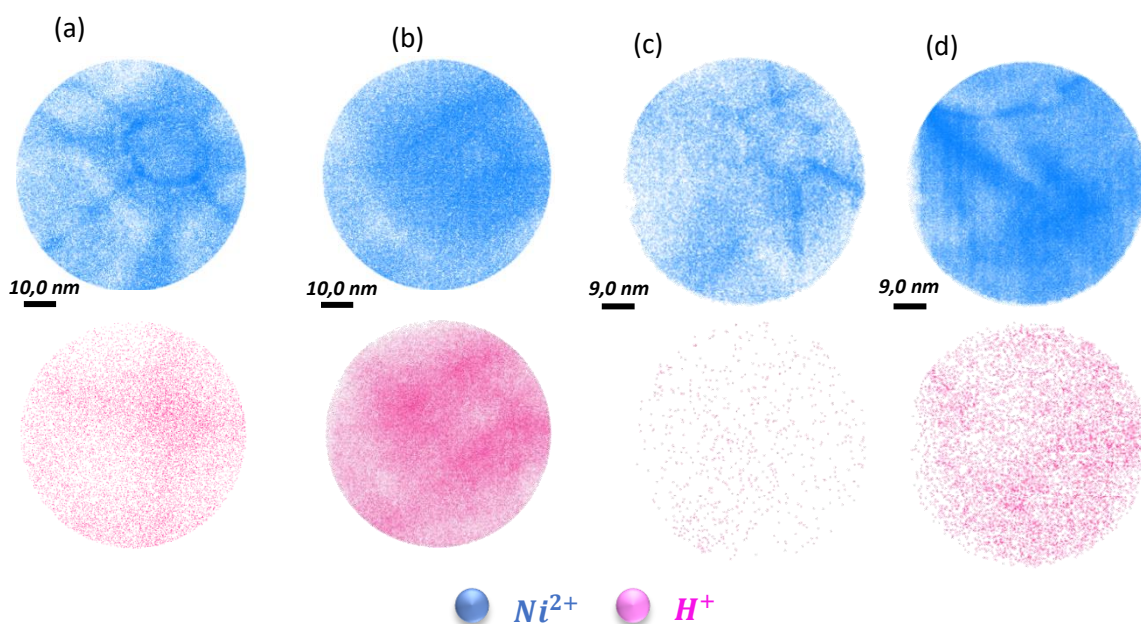


Figure 4-10 : Cas d'amorphisation des échantillons de nickel après implantation H. Vue du dessus des échantillons avant et après implantation. (a) et (b) avant/après implantation avec  $V_p = -2\,200\text{ V}$ , (c) et (d) deuxième cas avant/après implantation avec  $V_p = -1\,800\text{ V}$ . En bleu est représenté le nickel  $Ni^{2+}$  et en rose l'hydrogène  $H^+$ .

Dans le premier cas, avant implantation (Figure 4-10a), l'hydrogène a tendance à suivre la cristallographie du nickel avec une surdensité d'atomes  $H^+$  au centre du pôle. Après implantation, s'inverse presque totalement, avec une sous-densité d'hydrogène au centre du pôle. Ce phénomène, où l'hydrogène présent en gaz résiduel dans la chambre semble suivre la cristallographie de surface, cela fait actuellement l'objet d'études approfondies au sein de notre laboratoire. Mais cette amorphisation ne se manifeste pas dans tous les cas d'implantation, comme le montre dans la Figure 4-11 ci-dessous, qui illustre plusieurs cas d'implantations sans amorphisation notable.

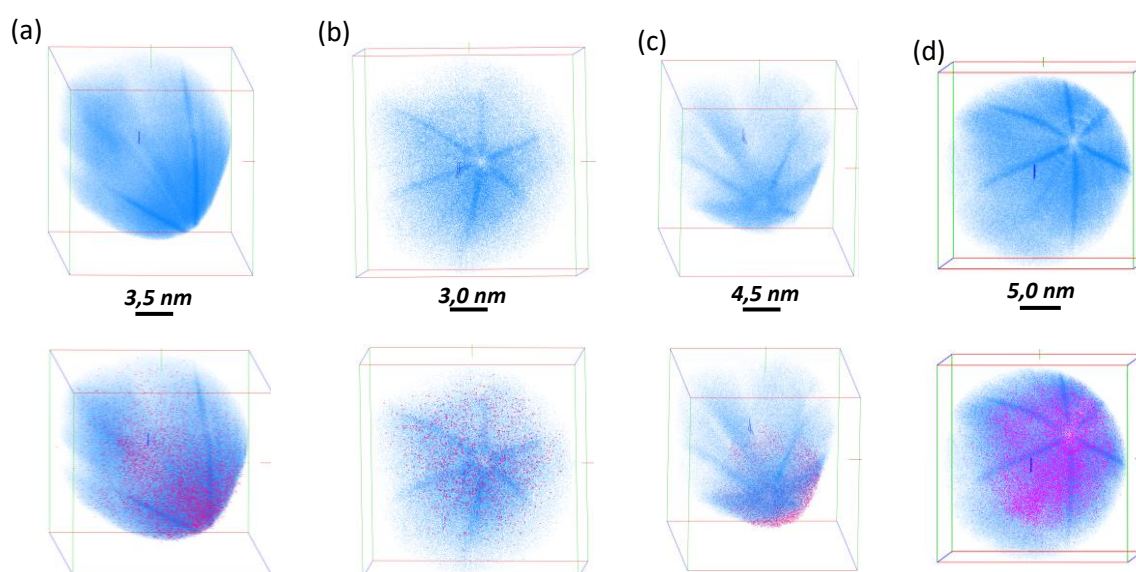


Figure 4-11 : Vues 3D de plusieurs échantillons de nickel après implantation d'hydrogène avec une tension appliquée  $V_p = -1\ 000\ V$  pour les cas (a), (b) et (d) et  $-1\ 200\ V$  pour le cas (c).

L'amorphisation des échantillons de nickel semble survenir lorsque la tension appliquée est supérieure ou égale à  $1\ 800\ V$  (en valeur absolue), comme le montre la Figure 4-10. En revanche, l'ensemble des cas où la tension  $V_p$  est de l'ordre de  $-1\ 000\ V$ , comme en Figure 4-11, aucun signe d'amorphisation est observé. Dès que la tension dépasse les  $1\ 800\ V$ , un phénomène d'amorphisation est systématiquement détecté. On précise que ces comparaisons ont été faites à champ électrique d'émission d'électrons équivalent, il est donc peu probable que l'origine de cette amorphisation vienne de l'émission d'électrons.

Dans le cas où l'échantillon a subi une amorphisation, il est tout de même possible de retrouver sa cristallographie. Effectivement, au fur et à mesure d'une analyse en SAT nous rentrons en profondeur dans l'échantillon. Au-delà d'une certaine quantité d'atomes collectés, nous dépassons donc le profil d'implantation d'hydrogène et les dégâts qui y sont liés comme montré en Figure 4-12. Cette analyse révèle progressivement la cristallographie de l'échantillon à chaque nouvelle séquence d'atomes collectés après implantation, comme le montrent les séquences des Figures 12a à 12f.

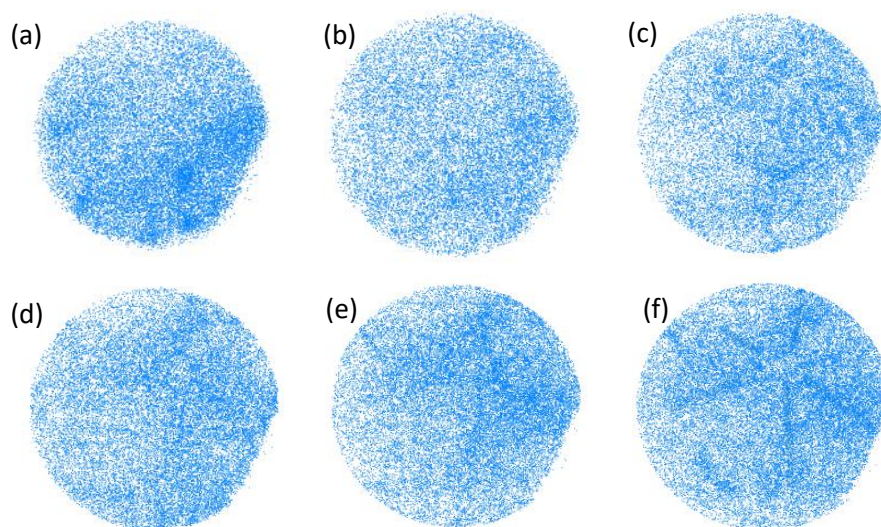


Figure 4-12 : Analyse d'un échantillon de nickel par SAT après une implantation in-situ d'hydrogène à différentes profondeur et nombres d'atomes collectés. Vue du dessus par tranches de 50 k atomes collectés. (a) Début de l'analyse de 0 à 50 k atomes collectés, (b) de 100k à 150k atomes (c) de 200k à 250k atomes, (d) de 300k à 350k atomes (e) de 400k à 450k atomes et (f) de 500k-550k atomes.

Le début de l'analyse est montré en Figure 4-12a, où l'on observe des dommages significatifs à la surface, avec une surdensité de nickel localisée en bas à droite de l'échantillon, indiquant une émission locale d'atomes. En Figure 4-12b et 12c, nous nous trouvons dans la tranche entre 100 000 et 250 000 d'atomes collectés, correspondant à une profondeur de 3 à 5 nm dans la zone implantée. À cette profondeur, la proportion d'hydrogène collectée atteint jusqu'à 40% de la composition totale. Les atomes de nickel y apparaissent principalement désordonnés, formant des amas locaux, comme le montre la Figure 4-12c. En Figure 4-12d et 12e, nous sortons progressivement de la zone implantée. La quantité d'hydrogène décroît jusqu'à environ 5%, la cristallographie du pôle devient peu à peu visible en haut à droite. Enfin, la Figure 4-12f représente la dernière séquence enregistrée, où l'on



devine la cristallographie de l'échantillon et son pôle (111) en haut à droite. L'expérience a ensuite été arrêtée pour d'autres raisons, mais aurait pu être continuée afin de rétablir parfaitement la cristallographie de l'échantillon.

#### 4.3.4 Effet de la température de l'implantation

L'influence de la température a été testée pour quatre valeurs différentes : 20, 50 et 80 K. Pour les températures de 50 K et 80 K, les profils d'implantation et le comportement des échantillons lors des analyses SAT montrent peu de différences. En revanche, dans le cas où l'implantation se produit à très basse température,  $T = 20\text{ K}$ , nous relevons une accumulation d'atomes parasites en début d'analyse en SAT.

Dans le cas du tungstène, aucun profil d'implantation clair n'a pu être obtenu, alors que le phénomène d'implantation a bien lieu, comme nous le verrons plus tard. Deux hypothèses sont proposées. Soit l'hydrogène se trouve implanté mais diffuse et ressort de l'échantillon en raison d'un coefficient de diffusion plus élevé. En effet, par rapport au nickel, la diffusion de l'hydrogène dans le tungstène est plus rapide. En utilisant les valeurs de diffusion de l'hydrogène dans le tungstène, présentées au chapitre 1, dans la section 1.3.4c, nous pouvons estimer la longueur de parcours  $\lambda$  de l'hydrogène en 24 h pour une température  $T = 80\text{ K}$ . La longueur de parcours est calculée selon la formule  $\lambda = \sqrt{2Dt}$ , cette dernière vaut environ  $2 \times 10^{-8}\text{ m}$ , c'est-à-dire  $20\text{ nm}$ . Cette longueur de parcours relativement grande pourrait expliquer la diffusion de l'hydrogène après implantation, rendant impossible l'obtention d'un profil d'hydrogène implanté durant l'analyse en SAT. Contrairement au nickel, où la longueur de parcours  $\lambda$  dans les mêmes conditions est de l'ordre de  $10^{-15}\text{ m}$ , soit  $10^{-6}\text{ nm}$ , ce qui permet de considérer l'hydrogène comme figé dans l'échantillon.

L'émission d'électrons peut également chauffer l'échantillon et donc participer à la diffusion de l'hydrogène comme évoqué dans le chapitre 3 en section 3.1.1. Pour contrer cet effet, une des solutions envisagées a été de réduire la température d'implantation, qui était précédemment fixée entre 50 et 80 K.

Des expériences d'implantation in-situ ont donc été faites à 20 K. Nous présentons d'abord l'échantillon avant implantation ainsi que son spectre de masse en Figure 4-13.



Évaporation à 20 K avant implantation à 20 K

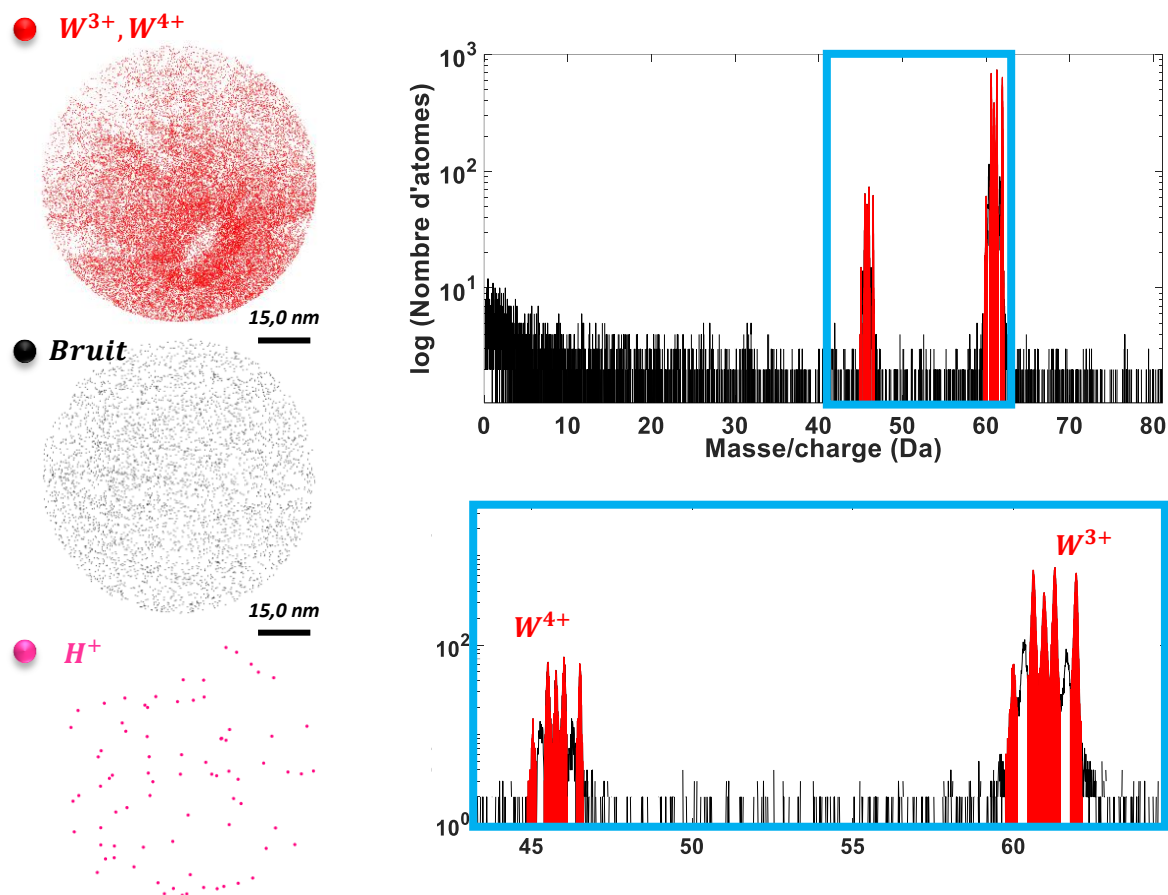


Figure 4-13 : Analyse SAT d'un échantillon de tungstène avant implantation d'hydrogène à 20K avec la vue du dessus de l'échantillon et son spectre de masse.

La Figure 4-13 nous sert ici de référence pour la suite. On y observe une quantité très faible d'hydrogène, avec une composition de 0,17 % ainsi que quelques hydrures formés, représentant moins de 5 % de l'analyse. Maintenant, nous procédons à l'implantation à 20 K dans le tungstène en impliquant une impulsion négative  $V_p = -2\ 100\ V$  de sorte à obtenir un champ d'émission d'électron suffisamment élevé d'environ  $-15\ V.nm^{-1}$ . L'implantation se fait dans un environnement gazeux avec une pression  $P_{H_2} = 5 \times 10^{-5} mbar$ , à une fréquence  $f = 10\ kHz$  pendant un temps  $t = 30\ sec$ .

Lors de l'analyse en SAT sous UHV à 20 K, il s'est révélé qu'une quantité très importante d'atomes de bruit était présent sur le spectre de masse représenté en Figure 4-14. On notera ici que ces tests d'évaporation à très basse température ont également été effectués sur le Ni et le Ti, montrant un comportement similaire avec un spectre de bruit très important.

### Évaporation à 20 K après implantation à 20 K

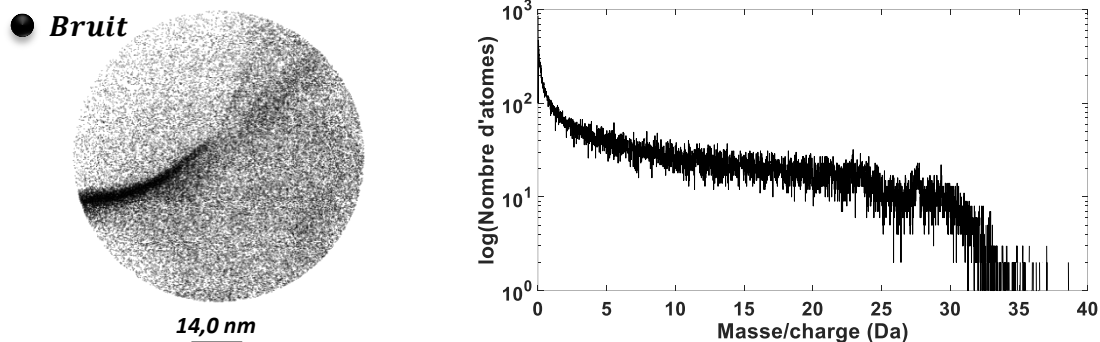


Figure 4-14 : Analyse SAT d'un échantillon de tungstène à 20 K après l'implantation in-situ d'hydrogène à 20K.

À très basse température ( $T = 20 K$ ), il semblerait que le gaz résiduel de la chambre se « colle », se « fixe », à la surface de l'échantillon pendant l'implantation, formant ainsi une couche d'atomes importante qui se retrouve évaporés de manière préférentielle. Ce phénomène rend l'analyse en SAT impossible. Nous avons donc augmenté légèrement la température de l'échantillon à 35 K (voir Figure 4-15).

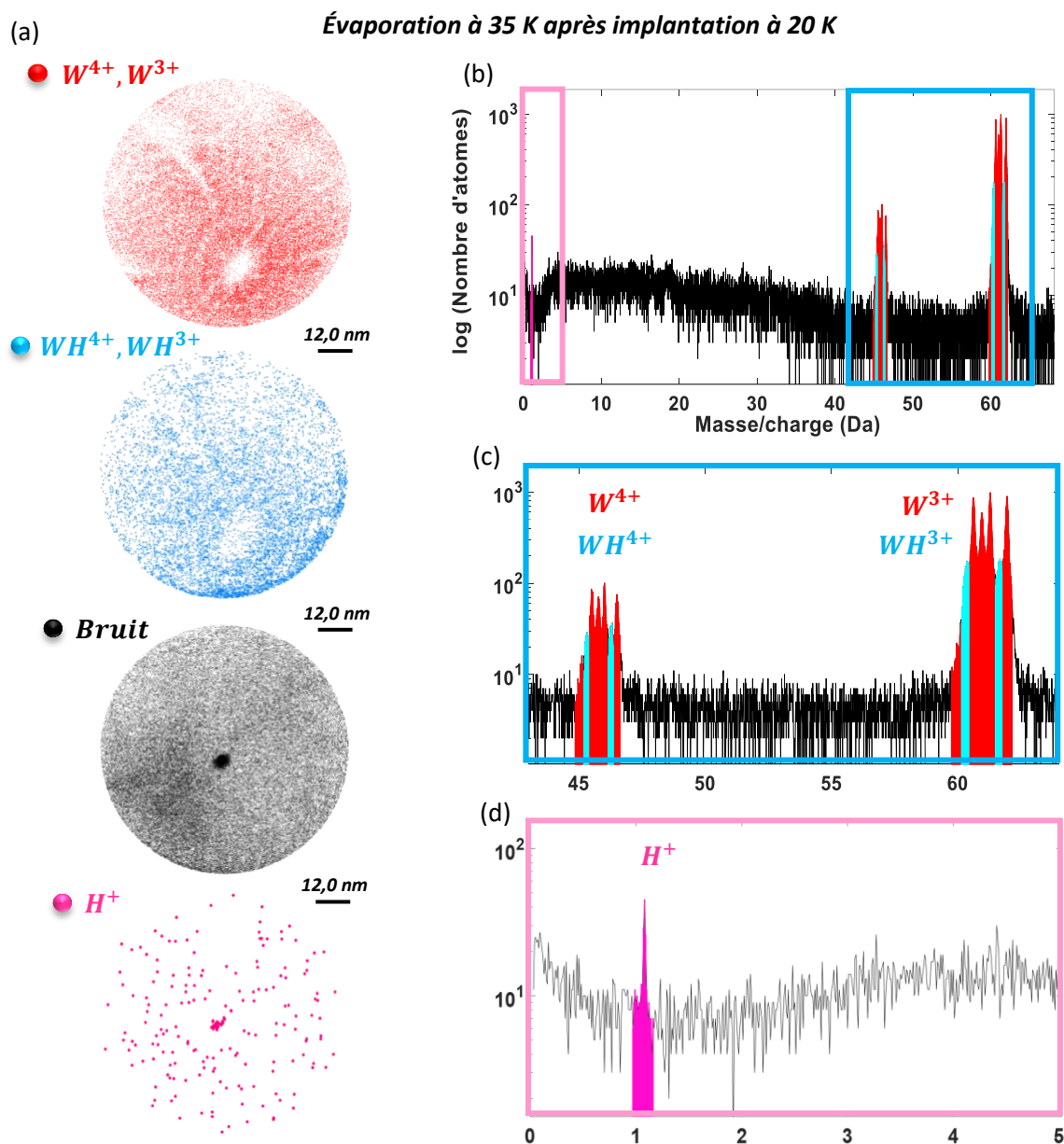


Figure 4-15 : Analyse SAT d'un échantillon de tungstène à 35 K après l'implantation in-situ d'hydrogène à 20K. Vue du dessus avec représentation de différentes espèces ainsi que le spectre de masse montré à différentes gammes de masse.

Il semble que l'augmentation de la température permette de « décoller » une partie des atomes de gaz adsorbé en surface. On rappelle que ces analyses ont été effectuées dans un UHV de l'ordre de  $4 - 5 \times 10^{-10} \text{ mbar}$ , confirmant ainsi que les atomes de bruit précédemment observés étaient donc bien ceux adsorbés en surface pendant l'implantation, et non les atomes gazeux résiduel de la chambre d'analyse. Ce décollement des atomes de gaz en surface se constate sur les spectres de masse par une

réduction du bruit de fond et par la détection d'ions tungstène  $W^{4+}$  et  $W^{3+}$ . On note également l'apparition d'un pic d'hydrogène à 1 Da.

Concernant le profil d'implantation dans le tungstène, il s'avère difficile de maintenir l'hydrogène dans le tungstène une fois implanté, nous représentons néanmoins l'allure du profil de composition en Figure 4-16.

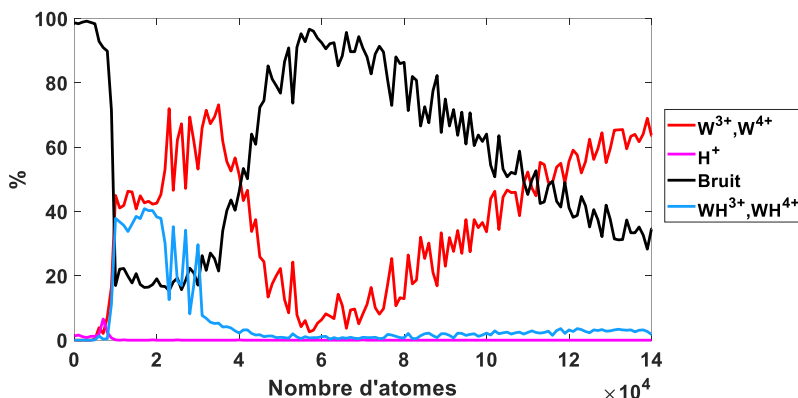


Figure 4-16 : Profil de composition d'un échantillon de tungstène à 35 K après une implantation in-situ d'hydrogène à 20 K.

Dans le cas du tungstène, on observe une formation d'hydrure mais celle-ci n'est pas spécifique à l'implantation, un signal d'hydrure de tungstène est également observé en l'absence d'implantation. En revanche, un signal de bruit spécifique apparaît uniquement lors de l'implantation et n'est pas observé dans les échantillons non implantés. Ce bruit décroît drastiquement au début d'analyse, ce qui est attribuable aux atomes se décollant de la surface. Une fois passé cette diminution de bruit, on note une nouvelle augmentation de ce signal, ressemblant étrangement à un profil d'implantation avec la pente du front montant plus marquée que celle du front descendant.

Deux hypothèses peuvent expliquer ce signal de bruit. Soit ce sont des atomes d'hydrogène implanté mais qui ne suivent pas le top départ de l'impulsion, se retrouvant ainsi dans le bruit de fond. Soit, cela suggère que le bruit pourrait provenir de zones de l'échantillon ayant subi des dégâts importants dus à l'implantation, ce qui aggrave l'évaporation préférentielle des atomes, quelle que soit leur espèce.



Notons que nous avons tenté d'atténuer cette évaporation préférentielle en augmentant la fraction d'impulsion  $f_p$  de 20% à 30 % puis à 35 % dans l'espoir de diminuer cette évaporation préférentielle, malheureusement les résultats ne se sont pas améliorés.

Par ailleurs, lorsque l'on fait rentrer du gaz à très basse température ( $20 K < T < 30 K$ ), les molécules s'adsorbent et s'accumulent à la surface. Cette accumulation forme une couche empêchant l'analyse SAT mais également l'implantation des ions. Afin d'optimiser l'implantation in-situ, il est donc vivement recommandé de maintenir la température d'implantation et d'analyse au-dessus de 40 K.

Nous avons également testé de mettre les échantillons, une fois implantés, à la température ambiante  $T_{amb}$  pour étudier la diffusion de l'hydrogène implanté et son influence sur le matériau. Ces différentes expériences seront détaillées dans le chapitre 5.

#### 4.3.5 Effet du temps d'implantation

On suppose que la variation du temps avec la quantité d'ions implanté suit une relation linéaire. Autrement dit, en doublant le temps d'implantation, on double également le nombre d'ions d'hydrogène implantés. Cette hypothèse a été testée sur une même pointe de nickel. On procède donc à une première implantation dans un échantillon de nickel. La pointe a suivi la procédure standard, elle a donc été évaporé au préalable, avec tension d'évaporation est de  $V_{total} = 6\,300 \times 1,2 = 7\,560 V$ . Afin d'obtenir un champ d'émission d'électrons de  $E = 10 V.nm^{-1}$  nous avons appliqué une tension d'impulsion  $V_p = -2\,160 V$ . Afin de préserver l'échantillon cette valeur  $V_p$  est arrondie à l'entier inférieur. Les paramètres sont donc les suivants :

- $V_p = 2\,100 V$
- $f = 10 kHz$
- $T = 75 K$
- $P_{H_2} = 5 \times 10^{-5} mbar$
- $t = 30 secondes$

Une fois ces paramètres appliqués, nous attendons environ 20 heures afin d'obtenir un ultravide de l'ordre de  $4 - 6 \times 10^{-10} mbar$  dans la chambre afin de pouvoir analyser l'échantillon après implantation, les résultats sont montrés en Figure 4-17.

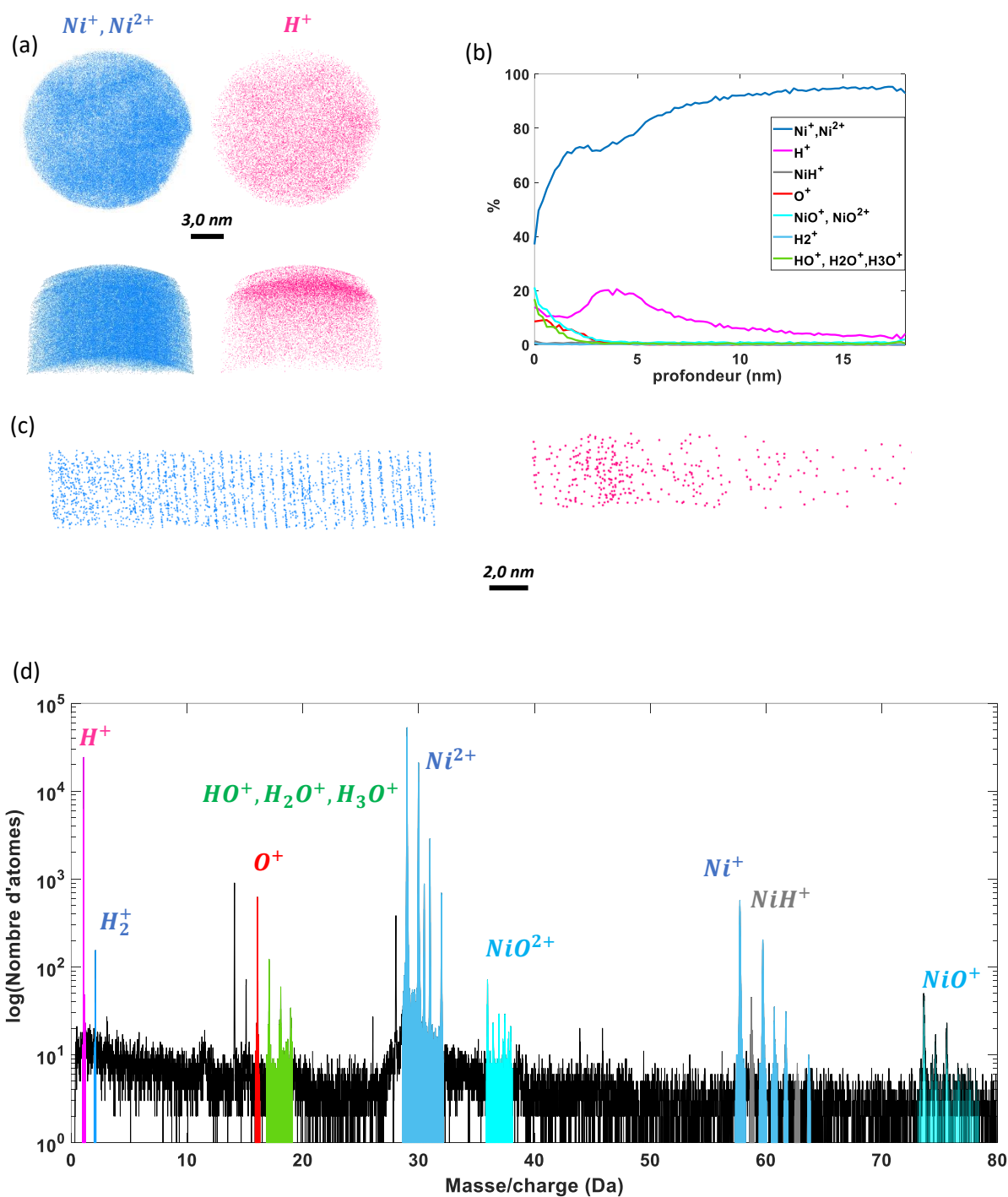


Figure 4-17 : Analyse SAT d'un échantillon de nickel après implantation in-situ d'hydrogène, (a) vue du dessus et de profil du volume analysé, en bleue les ions nickel, en rose les ions hydrogène, (b) profil de composition suivant la profondeur de l'échantillon, (c) représentation des plans atomique du nickel et position des atomes d'hydrogène implanté et (d) le spectre de masse associé à l'expérience.



L'implantation a provoqué une amorphisation de l'échantillon que l'on peut remarquer à la fois en Figure 4-17a par l'absence de pôle cristallographique, ce qui apparaît logique puisque la tension appliquée pour l'implantation ici est de l'ordre de 2 100 V, correspondant à une énergie d'implantation moyenne d'environ 250 eV (voir Figure 4-4). Comme mentionné précédemment, lorsque  $V_p > 1\,800\text{ V}$  alors l'énergie d'implantation moyenne  $E_c > 230\text{ eV}$  ce qui cause l'amorphisation.

Le profil d'implantation atteint son maximum à une profondeur d'environ 4 à 5 nm avec une concentration locale maximale de 20% d'hydrogène, montré en Figure 4-17b. Au total, 31 500 ions  $H^+$  sont collectés pendant l'analyse. On note la présence de molécules d'eau et des oxydes en début d'analyse représentés par les couleurs verte et bleu cyan respectivement ainsi qu'une très faible présence de molécules d'hydrogène  $H_2$  (0,12 %).

Concernant la résolution spatiale, les plans atomiques du nickel restent visibles, avec néanmoins un désordre apparent sur les premiers nanomètres (Figure 4-17c). Ce désordre est le signe des dégâts causés par l'implantation des ions hydrogène durant l'implantation, représentée eux aussi dans la même coupe. Notez également que la quantité d'hydrogène se trouve assez faible dans ces premiers nanomètres, on peut donc distinguer le profil de défaut créés du profil d'hydrogène implanté, un point que nous détaillerons plus tard.

Le spectre de masse en Figure 4-17d, révèle un signal important d'hydrogène  $H^+$ , une formation d'hydrure  $NiH^+$ , la présence d'eau  $HO^+$ ,  $H_2O^+$  et  $H_3O^+$  ainsi qu'un faible signal d'oxyde de nickel  $NiO$ .

Après cette première implantation réalisée pendant 30 secondes, nous avons procédé à une deuxième implantation sur le même échantillon, en doublant le temps d'exposition à 60 secondes. Les résultats de cette seconde implantation sont présentés en Figure 4.18.

Les paramètres expérimentaux sont les suivants :

- $V_p = 2\,200\text{ V}$
- $f = 10\text{ kHz}$
- $T = 75\text{ K}$
- $P_{H_2} = 5 \times 10^{-5}\text{ mbar}$
- $t = 60\text{ secondes}$

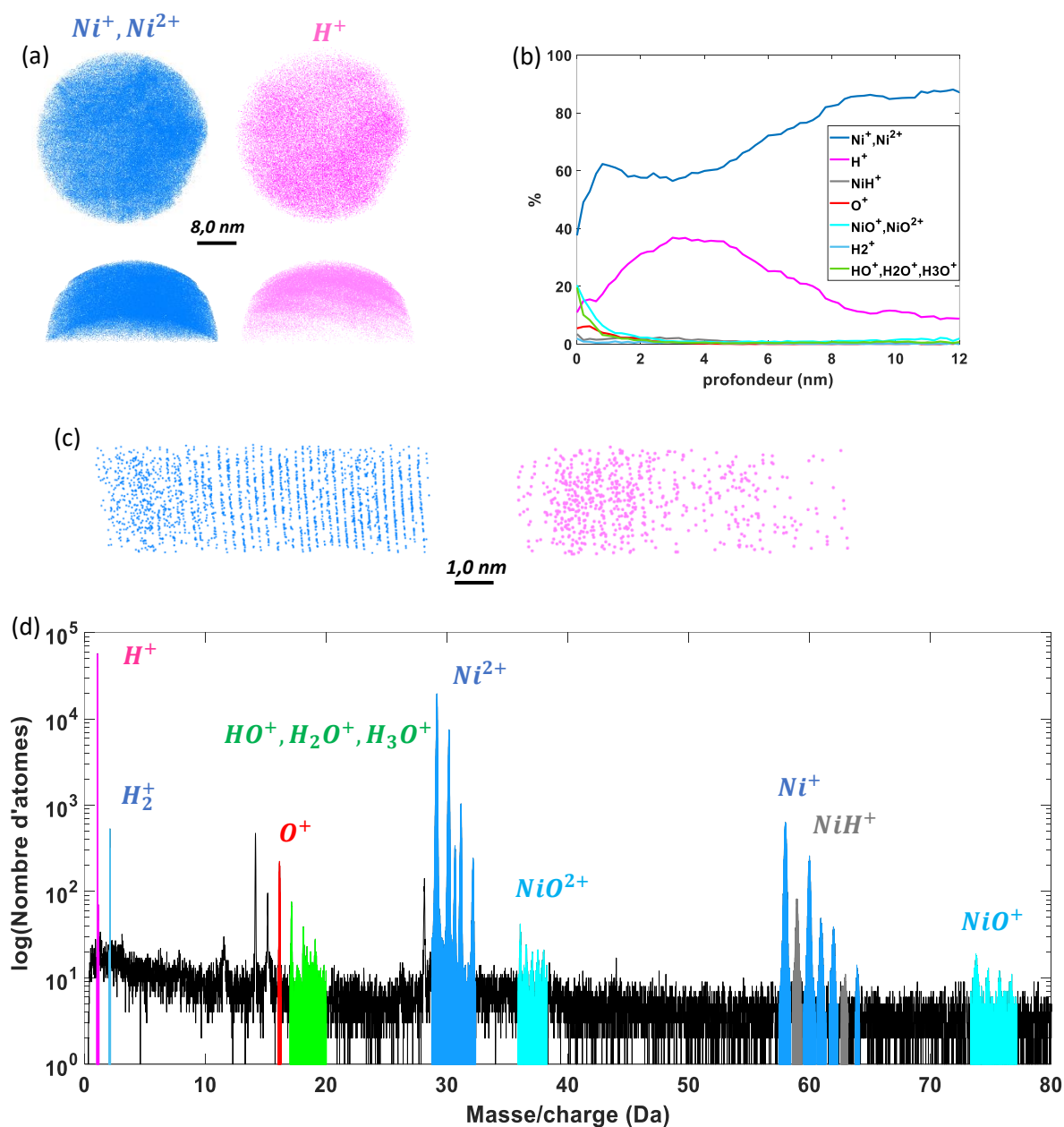


Figure 4-18 : Analyse SAT d'un échantillon de nickel après implantation in-situ d'hydrogène, (a) vue du dessus et de profil du volume analysé, en bleue les ions nickel, en rose les ions hydrogène, (b) profil de composition suivant la profondeur de l'échantillon, (c) représentation des plans atomique du nickel et position des atomes d'hydrogène implanté et (d) le spectre de masse associé à l'expérience.

Lors de cette seconde implantation, une augmentation significative de la quantité d'hydrogène implanté est observée, comme le montrent les Figure 4-18a et 18b. Avec un volume analysé contenant une densité d'hydrogène plus importante ainsi qu'un profil d'implantation plus important. Notez que





le désordre des plans atomique du nickel est également plus important sur les premiers nanomètres, alors que la présence d'ions hydrogène y est relativement faible (Figure 4-18c). En effet, la majorité de l'hydrogène collecté se trouve un peu plus profondément, on observe donc un décalage entre le profil de défaut et le profil d'implantation. Ce décalage est caractéristique d'un phénomène d'implantation, comme nous le verrons plus tard avec l'étude SRIM.

Pour revenir sur le profil de composition en Figure 4-18b, la majorité des ions hydrogène sont collectés à une profondeur située entre 3 et 5 nm, avec une composition locale maximale d'environ 40 %. Au total, c'est 102 800 ions hydrogène qui sont collectés.

Maintenant que les deux expériences sont réalisées, nous pouvons comparer les profils comme montré en Figure 4-19.

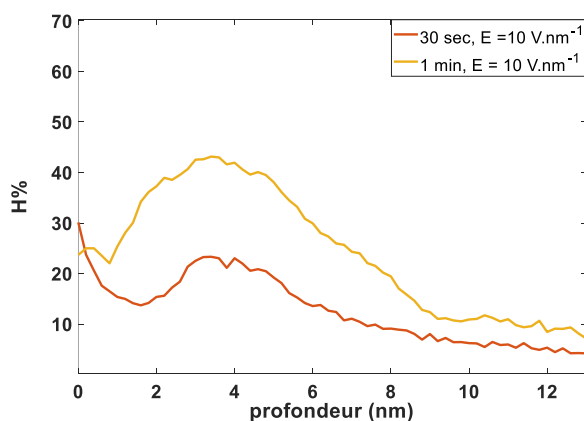


Figure 4-19 : Comparaison de deux profils obtenus en SAT sur le même échantillon de nickel après implantation in-situ d'hydrogène pendant un temps de 30 secondes et 1 minute.

Concernant l'influence du temps d'implantation, pour une durée de 30 secondes d'implantation, 31 500 atomes H implantés sont collectés au total. Lorsque le temps d'implantation est doublé à 1 minute, le nombre d'atomes H implanté s'élève à 103 000.

Cette différence montre, à priori, que l'implantation n'est pas strictement linéaire avec le temps, probablement en raison d'un changement de la forme de la pointe.

Une manière d'évaluer si la pointe a changé de forme de manière significative, c'est de comparer les tensions d'analyse avant et après implantations, comme montré en Figure 4-20. On précise qu'une tentative a été faite d'augmenter encore le temps à 2 minutes mais la pointe n'a pas survécu. Dans ces conditions, nous sommes donc limités à une durée d'implantation de 1 minute pour le nickel.

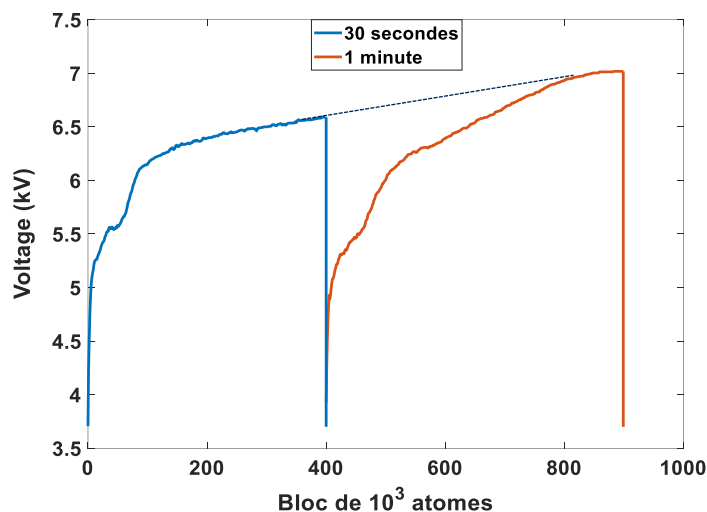


Figure 4-20 : Tension d'évaporation en fonction du nombre d'atomes collectés pendant l'analyse SAT après deux implantations in-situ d'hydrogène sur le même échantillon. La courbe bleue représente l'implantation pendant 30 secondes et en orange pendant 1 minute. La ligne en pointillés représente la projection de la tension d'évaporation bleue.

En Figure 4-20, nous n'observons pas de changement significatif de la tension d'évaporation après les deux implantations. La ligne en pointillés représente la projection de la tension d'évaporation initiale (en bleue) dans le cas où l'évaporation aurait continué. Cette projection est en accord avec la courbe orange correspondant à la tension après la deuxième implantation ce qui montre qu'il n'y pas eu de changement drastique de la forme de la pointe après l'implantation.

En revanche, si l'on s'intéresse uniquement à la zone fortement implantée, correspondant à une profondeur entre 2 et 6 nm, nous obtenons dans la première implantation 18 000 ions hydrogène collectés et dans la seconde implantation 41 000 ions, ce qui respecte le facteur 2 attendu avec le doublement du temps d'implantation. De même, la concentration maximale d'hydrogène dans le profil de composition est passé de 20 % à 40 %. La densité d'ions implanté au sein du profil est ainsi linéaire avec le temps d'implantation au sein du profil d'implantation.

#### 4.3.6 Création de défauts en surface

Cette partie vise à démontrer que l'implantation a lieu, même lorsque l'analyse SAT ne révèle pas de profil d'hydrogène comme dans le cas du fer et du tungstène.



Nous allons donc montrer qu'il y a bien création de défauts sur les premiers nanomètres du matériau implanté, y compris dans le cas où l'analyse SAT ne révèle aucun profil d'hydrogène. Pour différentes raisons, la conservation du profil d'hydrogène et son analyse peut s'avérer difficile. Pour ce faire une étude en microscopie ionique (FIM) a été réalisée (voir le chapitre 2 section 1.5 pour plus de détails sur cet instrument).

Tout d'abord il faut s'assurer que l'application des impulsions négatives sur cet instrument, le FIM, soit équivalente à l'application d'impulsions en sonde atomique TAPHR (le mode de couplage de l'impulsion est légèrement différent dans les deux instruments). Cette estimation permet de s'assurer que les conditions de champ au sommet de la pointe soit équivalent dans les deux instruments.

Pour cela, il faut déterminer le couplage du pulseur lors d'émission d'électrons. La méthode est la suivante, on prend en référence une image d'émission d'électrons FEM en appliquant une tension négative connue sur la pointe, par exemple  $V_p = -1000\text{ V}$  avec un  $V_{DC} = 0\text{ V}$ , représenté par le schéma en Figure 4-21a. Ensuite, on applique une tension continue positive  $V_{DC}$  de  $+500\text{ V}$ , ce qui fera naturellement remonter la tension totale  $V_{DC} + V_p$  sur la pointe et donc réduire drastiquement l'émission d'électrons.

Maintenant, tout en conservant cette nouvelle tension continue  $V_{DC} = +500\text{ V}$ , on applique la nouvelle tension  $V_p$  de sorte à obtenir une émission d'électrons similaire visible sur l'écran phosphorescent, représentée schématiquement en Figure 4-21b. On applique maintenant une nouvelle tension  $V_{DC} = +1000\text{ V}$  et on ajuste à nouveau la tension  $|V_p|$  nécessaire à atteindre pour obtenir la même émission d'électrons, comme montré en Figure 4-21c.

Suivant la différence entre les nouvelles tensions  $|V_p|$  à appliquer et les tensions  $|V_{DC}|$  ajoutés pour obtenir une même image FEM, on peut alors connaître le couplage du pulseur.

(c)

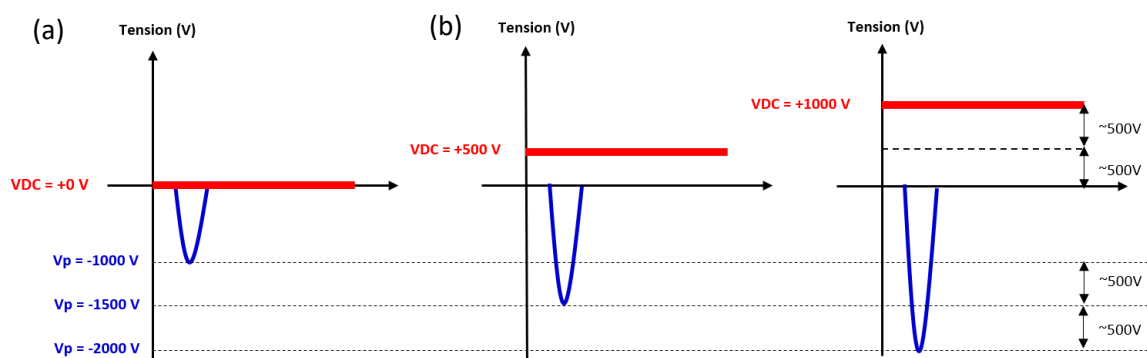


Figure 4-21 : Schéma expliquant la démarche pour connaître le couplage du pulse en négatif dans le cas du FIM. (a) le cas où l'image FEM est uniquement générée par l'impulsion (b) dans le cas où l'émission d'électrons est générée avec l'ajout d'une tension continue  $V_{DC} = + 500 V$  et dans le dernier cas avec une tension continue  $V_{DC} = + 1000 V$ .

Ce test permet finalement d'estimer que le couplage du générateur d'impulsions est d'environ 90 %. En d'autres termes, il est nécessaire d'appliquer une tension environ 10 % supérieure à celle initialement prévue pour obtenir un champ d'émission d'électrons équivalent.

Voici ci-dessous un résumé succinct de l'étude FIM réalisée avec le tungstène, bien que non exhaustif.

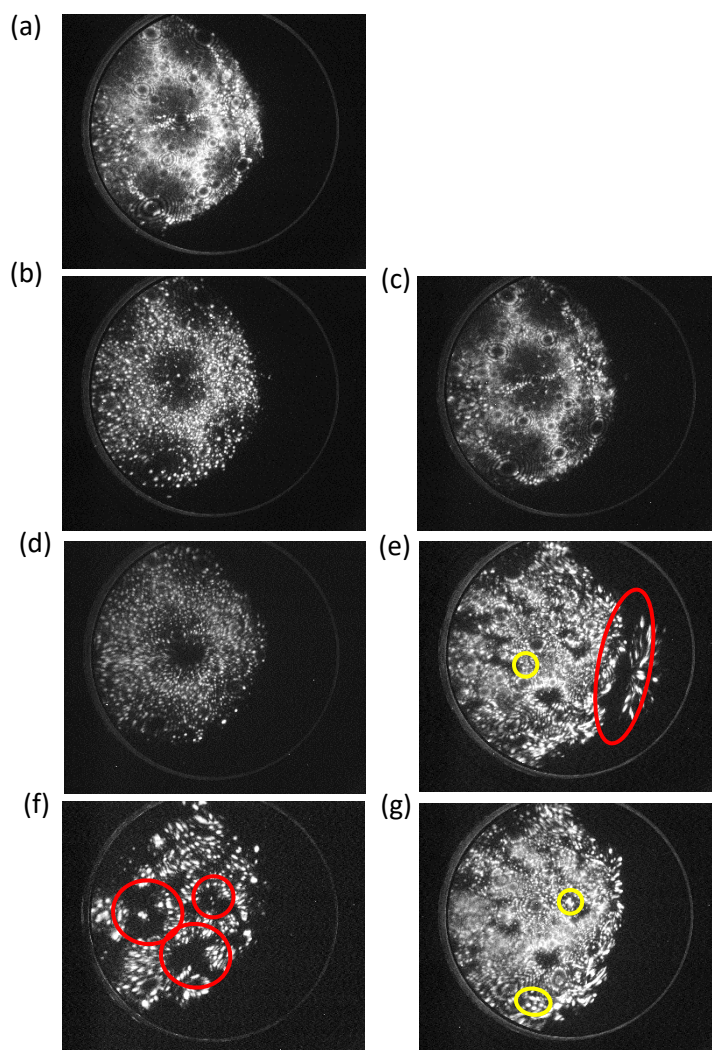


Figure 4-22 : Images FIM d'un échantillon de tungstène dans différents cas. (a) avant implantation in-situ, (b) et (c) 1<sup>er</sup> et 10<sup>ème</sup> couches atomique après émission d'électrons  $V_p = -2\,500\text{ V}$  en fermant l'arrivée de gaz ( $P \sim 10^{-8}\text{ mbar}$ ), (d) et (e) 1<sup>er</sup> et 10<sup>ème</sup> couches atomique après émission d'électrons  $V_p = -2\,600\text{ V}$  dans un gaz environnant ( $P \sim 10^{-5}\text{ mbar}$ ), (f) et (g) même situation que (d) et (e) avec une énergie d'implantation plus élevé  $V_p = -2\,880\text{ V}$ .

En Figure 4-22a, l'échantillon de tungstène est présenté sans implantation. La Figure 4-22b représente un cas où nous avons procédé à l'émission d'électrons pendant 5 minutes en coupant l'arrivée du gaz. Nous ne constatons pas de réels défauts hormis en extrême surface (sur les toutes premières couches). Il y a une légère accumulation de molécules à la surface visible représenté par de nombreux points blancs. Lorsque l'on procède à l'émission d'électrons dans l'environnement gazeux, l'implantation est visible en Figure 4-22d, 22e, 22f et 22g qui représentent respectivement

les cas où une tension  $V_p = -2600 V$  et  $-2880 V$  est appliquée. Dans ces deux cas, les dégâts sont importants avec formation de cavités (représenté en rouge) et de sites interstitiels (représenté en jaune). Les mêmes tests sont réalisés avec le fer comme montré ci-dessous en Figure 4-23.

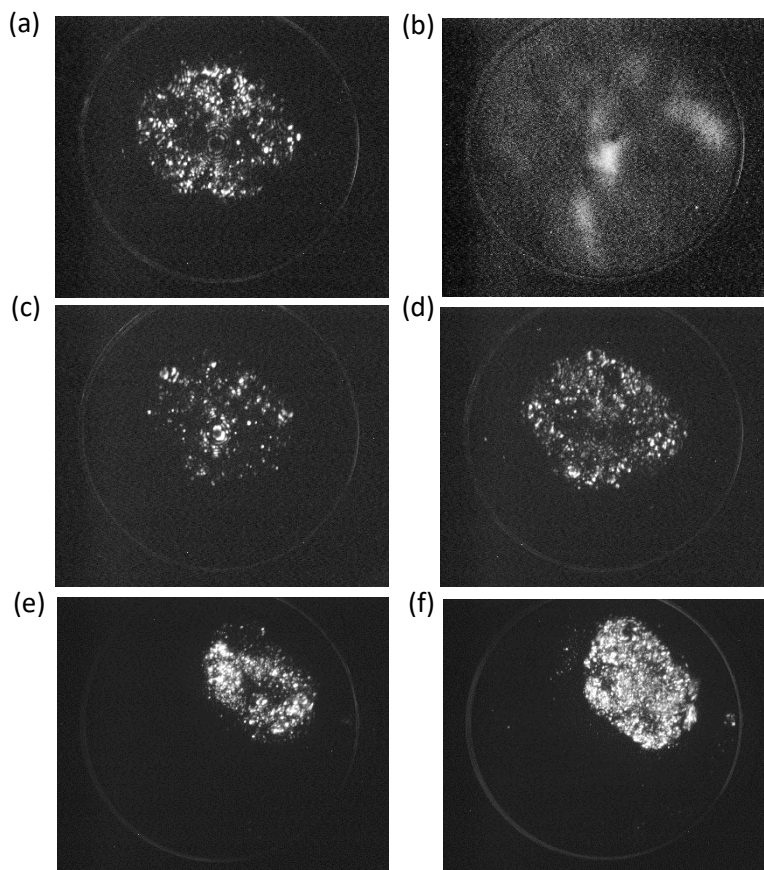


Figure 4-23 : Images FIM d'un échantillon de fer dans différents cas. (a) avant implantation in-situ (b) image FEM de l'émission d'électrons et (c) et (d) 1<sup>er</sup> et 10<sup>ème</sup> couches atomique après émission d'électrons  $V_p = -1500 V$  en fermant l'arrivée de gaz ( $P \sim 10^{-8} mbar$ ), (e) et (f) 1<sup>er</sup> et 10<sup>ème</sup> couches atomique après émission d'électrons  $V_p = -3000 V$  dans un gaz environnant ( $P \sim 10^{-5} mbar$ ).

En Figure 4-23a, est présenté un échantillon de fer sans implantation. La Figure 4-23b représente l'image obtenue pendant l'émission d'électrons. Figure 4-23c, 23d, après uniquement l'émission d'électrons, nous constatons une création de défauts relativement faible en comparant les Figure 4-23a et 23d à la 10<sup>ème</sup> couche atomique évaporés. En revanche lorsque l'émission d'électrons est plus importante en présence de gaz, alors les dégâts deviennent plus importants avec des difficultés à

recupérer sa forme d'équilibre comme illustré en Figure 4-23e et 23f. Nous constatons une modification importante de la forme de la pointe sur les premières couches atomique.

Dans le cas du fer nous avons également constaté la présence de nombreux défauts après implantation, et ce, même en étant éloigné du sommet (10 à 30  $\mu m$ ) de l'échantillon comme le montre ces images obtenues au microscope à balayage électronique (MEB) ci-dessous en Figure 4-24.

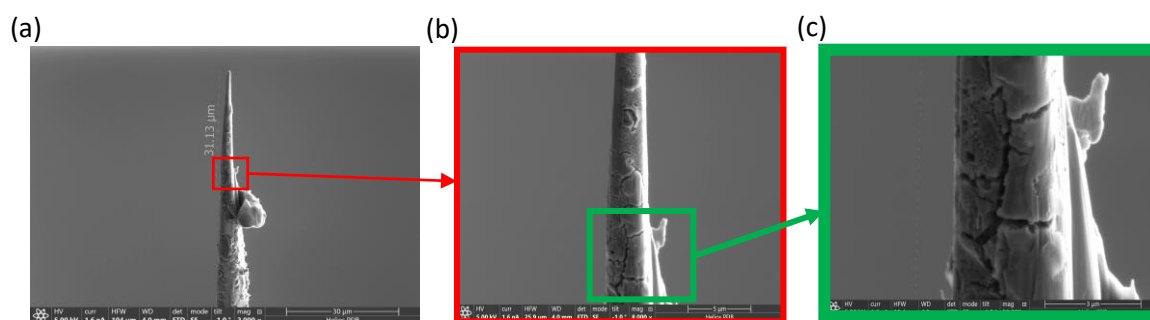


Figure 4-24 : Images MEB obtenues sur un échantillons de fer après implantation d'hydrogène avec différents zoom (a) vue large de l'échantillon (b) vue zoomée sur la partie endommagée (c) fissure visible sur l'échantillon.

On peut observer la formation de défauts, notamment de nombreuses fissures, sur l'échantillon. Ces défauts peuvent s'expliquer pour deux raisons.

Tout d'abord, l'énergie d'implantation augmente lorsque l'on s'éloigne du sommet de l'échantillon, comme montré dans le chapitre 3 en Figure 4.25. En effet, plus les ions sont ionisés loin de l'échantillon plus leur énergie d'implantation augmente. Et lorsque les ions sont ionisés loin de l'échantillon, la majorité d'entre eux sont implantés loin du sommet, mais ces énergies sont au maximum inférieur à 3 keV. Au vu des dégâts, il est peu probable que cela soit uniquement due à l'implantation.

La seconde raison de ces fissures est un possible gonflement de l'échantillon. Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, les échantillons peuvent se retrouver gonflés suite à l'implantation d'hydrogène.

Dans la prochaine section nous allons comparer les expériences avec les simulations et discuter des biais présents dans ces simulations.

## 4.4 Comparaison avec les simulations

Dans cette partie nous allons comparer les résultats expérimentaux obtenus avec les simulations faites dans le chapitre 3. Deux principaux critères sont à vérifier à la suite d'une implantation, la profondeur du profil d'implantation et la densité d'ions implantés.

### 4.4.1 Profils d'implantation

Les simulations nous permettent d'obtenir les énergies d'implantation et d'estimer le profil en profondeur d'hydrogène attendu dans l'échantillon. La comparaison avec les expériences est réalisée sur la Figure 4-25 ci-dessous. Nous avons effectué deux implantations sur un échantillon de Ni au même champ électrique d'émission d'électrons. Deux tensions négatives sont appliquées,  $V_p = -2200\text{ V}$  et  $V_p = -2100\text{ V}$ , à une fréquence de  $10\text{ kHz}$  pendant respectivement 1 minute et 30 secondes.

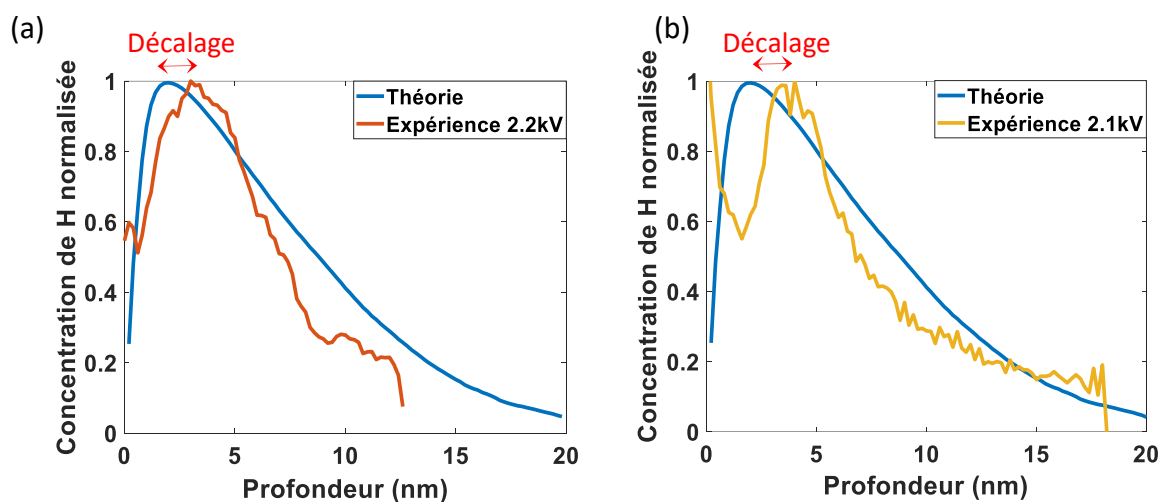


Figure 4-25 : Comparaisons entre les profils expérimentaux obtenus en SAT dans du nickel et les simulations faites (a) la tension appliquée sur la pointe est de  $-2200\text{ V}$  pendant 1 minute et (b) avec une tension appliquée de  $-2100\text{ V}$  pendant 30 secondes.

Cette comparaison nous permet de constater que la différence entre les simulations et les résultats expérimentaux sont relativement faible. En effet, les profils d'implantation observés expérimentalement sont proches des prévisions théoriques, indiquant une concordance raisonnable entre le modèle utilisé pour estimer l'énergie d'implantation et les données expérimentales.



Cependant, il convient de noter que le sommet du profil d'implantation apparaît systématiquement décalé vers des profondeurs plus importantes concernant les expériences par rapport aux prédictions théoriques. Dans les deux cas étudiés, nous observons que ce sommet tend à se situer autour de ~5 nm de profondeur, tandis que le modèle prédit un maximum autour de 2 à 3 nm. Cette différence peut être attribuée à deux biais potentiels du modèle de simulation utilisé.

Premièrement, l'estimation de la profondeur est réalisée avec SRIM en utilisant un modèle de cible plate, alors que la surface implantée expérimentalement est courbée, comme affichée en Figure 4-26. Par conséquent, cette différence de géométrie peut introduire un biais systématique dans l'estimation de la profondeur au sommet du profil.

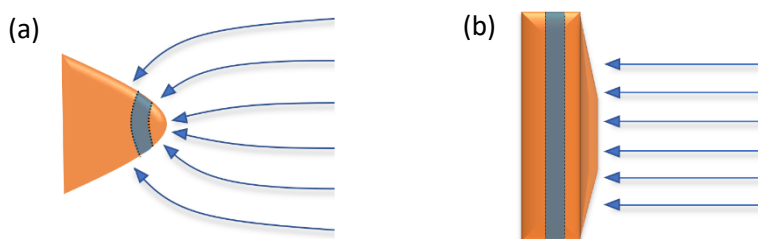


Figure 4-26 : Schémas montrant la différence entre (a) l'expérience de l'implantation in-situ effectuée en sonde atomique et (b) les simulations et le modèle utilisé pour estimer la profondeur d'implantation, avec représentée en bleue la zone implantée dans les deux situations.

Deuxièmement, il est possible que les atomes de H implantés très près de la surface (sous-surface) diffusent pendant l'implantation et quittent cette surface. Ce phénomène peut être appelé « dégazage » et pourrait expliquer ce léger déficit d'hydrogène observé dans les deux premiers nanomètres concernant les expériences par rapport aux prévisions théoriques.

#### 4.4.2 Effet de canalisation et trajectoire d'implantation

On note qu'il peut également exister un effet de canalisation lors de l'implantation qui peut influencer à la fois la profondeur et la densité d'hydrogène implantée dans l'échantillon. Cependant, cet effet peut être considéré comme négligeable dans notre cas, en raison des trajectoires d'implantation variées des ions ayant plusieurs angles d'implantation, comme le montrent la Figure 4-26 et Figure 4-27. Cet effet de canalisation souvent observé dans la littérature [270] [271] [272] se

trouve ici fortement atténué. Les simulations montrent que les particules d'hydrogène suivent les lignes de champ et sont donc implantées à divers angles qui peuvent aller de  $0^\circ$  à  $45^\circ$  par rapport à l'axe de la pointe (pointillés noir).

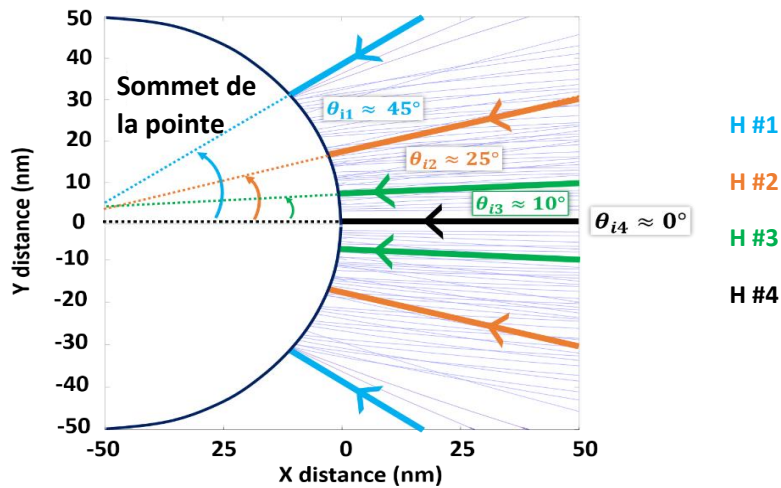


Figure 4-27 : Trajectoires des ions hydrogène implantés au sommet de l'échantillon APT avec une étude de leurs angles d'implantation par rapport à l'axe de l'échantillon représenté en pointillés noir. Quatre faisceaux de H sont mis en évidence ayant un angle incident de  $0^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $25^\circ$  et  $45^\circ$ .

Nous mettons en évidence 4 trajectoires en particulières, représentées par quatre couleurs dans la Figure 4-27. Le faisceau de H #1 en bleu représente la limite des angles possibles pour l'implantation des ions hydrogène, autour de  $45^\circ$  par rapport à l'axe de l'échantillon. Les faisceaux #2, #3 et #4, représentés en orange, vert et noir, représentent des angles typiques d'implantation pouvant varier de  $0^\circ$  à  $25^\circ$  par rapport à l'axe de l'échantillon. Cette étude des angles nous permet donc de considérer comme négligeables les effets de canalisation qui peuvent se produire pendant l'implantation. Les ions hydrogène, quel que soit leur angle d'incidence, vont tous entrer rapidement en collision avec les rangées atomiques lors de leur pénétration dans le matériau.

#### 4.4.3 Densité d'ions implantés



Dans cette section, nous allons comparer la densité théorique d'ions attendue dans l'échantillon avec la quantité réellement collectée après implantation. Comme présenté dans le chapitre 3, plusieurs modèles d'émission d'électrons existent.

Pour cette étude, nous retiendrons trois modèles de flux d'émission d'électrons : le premier, basé sur la théorie de Fowler-Nordheim, est désigné  $J_{FN}$  ; le second, obtenu par un ajustement analytiquement d'un calcul numérique par Paulini, est appelé  $J_{Paulini}$  ; et le troisième, prenant en compte l'effet de la température, correspond à l'émission thermionique décrite par Richardson-Laue-Dushman, est noté  $J_{RLD}$ . Pour plus de détails, le lecteur est invité à se référer à la section 3.3.1 concernant le contexte de l'émission d'électrons.

La dose implantée dans l'échantillon est estimée en utilisant ces différents modèles d'émission d'électrons présentés au chapitre 3, à savoir  $J_{FN}$  (eq. 4.3),  $J_{RLD}$ , et  $J_{Paulini}$  (eq. 4.4). Il est important de noter que cette quantité dépend également de la forme de la pointe de l'échantillon. Par conséquent, dans la suite de cette discussion, le terme « densité » fera référence à la quantité d'ions implantés, divisée par la surface analysée. Cette densité est exprimée en ions par nanomètre carré (ions/nm<sup>2</sup>).

$$J_{FN}(F, \phi) = a \frac{F^2}{\phi \tau (F)^2} \cdot \exp \frac{-v(F)b\phi^{3/2}}{F} \quad \text{eq. 4.3}$$

$$J_{Paulini}(F, \phi) = \frac{q_1 E^{q_2}}{\phi^{q_3} \left( 1 + q_4 \frac{\phi^{q_5}}{\phi^{q_3} (1 + q_4 E^{q_6})} \right)} \times \exp^{(q_7 \frac{\phi^{q_8}}{E^{q_9}})} \quad \text{eq. 4.4}$$

Nous nous appuyerons sur l'ensemble du raisonnement établi au chapitre 3 afin de simuler la densité d'ions implantés dans un échantillon SAT avec l'aide de l'équation générale montré ci-dessous :

$$Dose = \int_0^X N_{ions}(X) = \int_0^X \frac{pV_e(X)}{k_B T} \times Na \times N_e(X, E) \times \frac{\sigma(X)}{S_e(X)} \times G(X) \times \phi_r \times dX \quad \text{eq. 4.5}$$

L'équation nous permet d'obtenir la dose, la quantité totale attendue dans l'échantillon auquel on divise ensuite par la surface théorique analysée en SAT pour ainsi obtenir une densité exprimée en  $\text{ions.nm}^2$ . On précise que toutes les constantes sont données au chapitre 3. Nous pouvons maintenant comparer les différents modèles d'émission d'électrons existants avec les expériences faites, comme montré en Figure 4-28.

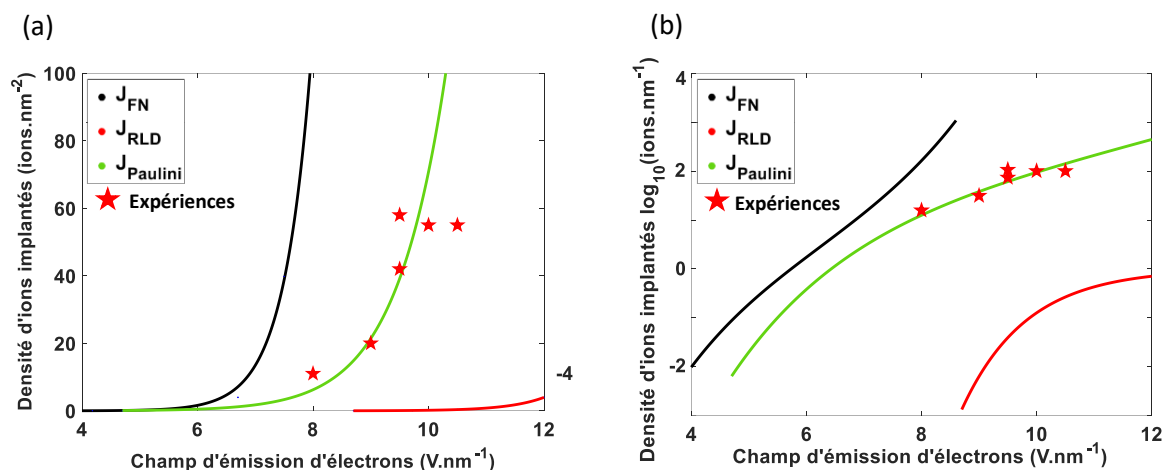


Figure 4-28 : Densité par nm<sup>2</sup> des ions H implantés in-situ dans un échantillon de Ni pour différents champs électriques d'émission d'électrons avec une comparaison entre simulations et expériences, chaque étoile représente une expérience individuelle. Les implantations ont une durée de 1 minute, avec une fréquence de 10 kHz. (a) axe des abscisses linéaires et (b) axe des ordonnées en échelle logarithmique.

Nous avons affiché trois courbes correspondant aux modèles présentés dans le chapitre 3. On remarque directement que le modèle RLD (courbe rouge) sous-estime grandement l'émission d'électrons, nous excluons donc ce modèle pour la suite de la discussion. En revanche, le modèle FN (courbe noire) et Paulini (courbe verte) sont tout à fait comparable aux expériences faites.

Le modèle Paulini correspond plutôt bien avec les expériences, contrairement au modèle  $J_{FN}$  qui surestime systématiquement l'émission d'électrons et, par conséquent, le nombre d'ions implantés. En réalité, ce n'est pas tant que le modèle  $J_{FN}$  qui surestime l'émission d'électrons mais plutôt les expériences qui sont en dessous des attentes. En effet, la densité d'ions implantés attendues se trouve supérieure avec le modèle FN alors qu'il fait vraisemblablement l'unanimité dans la communauté, notamment pour des champs d'émission supérieurs à  $3 \text{ V.nm}^{-1}$ . Contrairement à l'équation de Paulini, noté  $J_{Paulini}$  qui se trouve critiquée par plusieurs auteurs comme expliqué précédemment.



L'écart observé entre le modèle  $J_{FN}$  et les expériences peuvent s'expliquer par plusieurs facteurs.

Premièrement, un effet de saturation est observé expérimentalement. En effet, comme le montre le graphique et les différentes expériences menées, une saturation de la densité d'ions implantés est visible avec un maximum atteint autour de  $50 - 60 \text{ ions. nm}^{-2}$ . Cette saturation peut être attribuée par la limitation des sites disponibles pour l'hydrogène dans le matériau. La majorité des ions hydrogène implantés se retrouvent figés à une profondeur similaire, or le nombre de sites disponible à cette profondeur n'est pas infini. Par conséquent, pendant l'implantation, une quantité non négligeable d'ions d'hydrogène implantés se trouve en excès et ne peuvent être retenus.

Le second facteur concerne le travail de sortie des électrons. Les simulations ainsi que les courbes obtenues dans la littérature sont effectuées avec un travail de sortie d'électrons  $\Phi = 4,5 \text{ eV}$  alors que le nickel se trouve généralement à  $5 \text{ eV}$  [162]. Cette différence tend à surestimer la densité d'électrons émise de la pointe théoriquement et donc par conséquent, surestimé le nombre d'ions hydrogène implantés.

Le troisième est à propos de la température et de la diffusion. L'hydrogène implanté à quelques nanomètres peut diffuser hors de l'échantillon, comme expliqué dans la section 4.4.1. Cette diffusion a lieu en raison de l'effet de température qui peut s'avérer très élevé très localement lors d'émission d'électrons, comme expliqué dans le chapitre 3 dans la section 3.3.1 et pris en compte dans par le modèle RLD, noté  $J_{RLD}$ .

Enfin, il est possible que notre estimation du champ électrique à l'émission d'électrons soit biaisée. En effet, le champ électrique est calibré vis-à-vis du champ d'évaporation du nickel ( $35 \text{ V. nm}^{-1}$ ), constante théorique provenant du modèle d'évaporation de Müller-Schottky puis modifié par Tsong en 1978 [273], qui reste peu quantitatif. Or, comme nous le verrons au chapitre 5, le champ électrique d'évaporation estimé pour le nickel, par la méthode des courbes de Kingham est inférieur (autour de  $25 \text{ V. nm}^{-1}$ ). En reconsidérant ce champ d'évaporation alors le champ d'émission d'électrons se trouve également diminué. Nous prenons en compte cette surestimation en émission d'électrons lors de la comparaison aux simulations, comme montré en Figure 4-29 avec les expériences après correction en bleues.

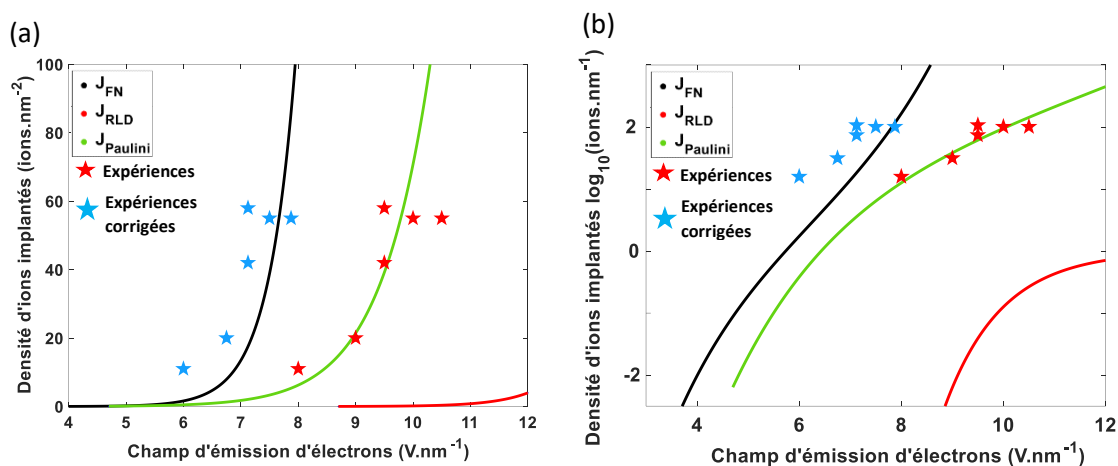


Figure 4-29 : Densité par nm<sup>2</sup> des ions H implantés in-situ dans un échantillon de Ni pour différents champs électriques d'émission d'électrons avec une comparaison entre simulations, expériences et expériences corrigées, après prise en compte des courbes de Kinking. Chaque étoile représente une expérience individuelle. Les implantations ont une durée de 1 minute, avec une fréquence de 10 kHz. (a) axe des abscisses linéaires et (b) axe des ordonnées en échelle logarithmique.

De plus, nous avons constaté sur l'oscilloscope (Figure 2-27 du chapitre 2), lorsque l'on bascule l'impulsion en négative, il y a une perte d'amplitude d'environ 5 %. Nous surestimons donc de 5 % le champ d'émission d'électrons.

L'ensemble de ces facteurs ont donc comme conséquence une incertitude sur les mesures expérimentales.



## 4.5 Conclusion

Ce chapitre a démontré que l'implantation in-situ pulsée fonctionne efficacement dans le nickel et le titane. Néanmoins, de nombreux paramètres doivent être pris en compte, certains étant interdépendants. Pour maîtriser ce processus, il est crucial de contrôler précisément le champ électrique d'émission des électrons, car dépasser un certain seuil peut entraîner la rupture des échantillons.

Le champ électrique d'émission ainsi que le temps d'implantation jouent également un rôle clé : si ces valeurs sont trop faibles, l'implantation n'est pas visible, mais ces dernières sont trop élevées, alors les échantillons risquent un gonflement ou une dilatation importante pouvant provoquer un éclatement local. De plus, la température d'implantation doit rester supérieure à 30-40 K pour éviter l'accumulation d'atomes de gaz à la surface (adsorption) qui pourrait bloquer le processus d'implantation.

Nous avons également observé la création de défauts lors de l'implantation, visibles à la fois dans les volumes de SAT reconstruits à l'aide du logiciel de traitement de données de SAT et grâce aux études réalisées au FIM. Une désorganisation de la structure atomique, interprétée comme une amorphisation partielle sur quelques nanomètres a été constatée lorsque l'énergie moyenne d'implantation dépassait 220 eV. Enfin, la comparaison des résultats expérimentaux avec les simulations montre un bon accord, même s'il subsiste certains biais inhérents aux modèles simulés.

Ce chapitre nous a donc permis d'établir plusieurs limites et conditions pour l'implantation in-situ, tant d'un point de vue expérimental que théorique, tout en améliorant notre compréhension des phénomènes physiques impliqués.



Chapitre 5 : Les conséquences de l'implantation in-situ pulsée sur un échantillon de SAT : gonflement, dilatation, formation d'hydrures, fragilisation et distinction entre différentes origines de l'hydrogène





## Table des matières

5.1 Introduction.....	213
5.2 Conséquence de l'implantation in-situ sur un échantillon SAT.....	215
5.2.1 Gonflement de l'échantillon.....	215
5.2.2 Formation d'hydrure .....	225
5.2.3 Nombre de déplacement par atome (dpa) au sein du profil .....	229
5.2.4 Fragilisation lors du passage à température ambiante.....	231
5.3 Tentative de distinction entre l'hydrogène provenant de la chambre d'analyse et l'hydrogène provenant de la pointe lors d'une analyse SAT.....	238
5.3.1 Étude sur les amplitudes des signaux et de la distance des premiers voisins .....	238
5.3.2 Étude sur le champ d'évaporation local et mise en place de l'algorithme .....	241
5.4 Abaissement du champ d'évaporation et fragilisation .....	245
5.4.1 L'influence de l'hydrogène sur le champ d'évaporation.....	245
5.4.2 Abaissement du champ d'évaporation et son seuil .....	250
5.4.3 Cause de l'abaissement du champ d'évaporation .....	252
5.4.4 Champ d'évaporation et énergie de cohésion .....	256
5.5 Conclusion .....	258
5.6 Bibliographie.....	259



## 5.1 Introduction

Ce chapitre explore les conséquences de l'implantation in-situ, en particulier sur l'impact de l'hydrogène lorsqu'il est présent en grande quantité dans la matière. Plusieurs études ont été réalisées à l'aide divers instruments, hypothèses et expériences.

Nous commencerons par examiner les conséquences macroscopiques et morphologiques sur l'échantillon, notamment la formation de défauts et le possible gonflement ou dilatation de ce dernier. Le gonflement concerne plutôt lorsqu'il y a présence de micro-vides alors que la dilatation lorsque le paramètre de maille augmente. Ensuite, nous tenterons de définir un critère permettant de distinguer si l'hydrogène provient de la chambre d'analyse ou de l'échantillon lui-même, ce qui pourrait constituer un point clé pour les futures analyses en sonde atomique tomographique. Enfin, nous discuterons d'un lien potentiel entre la présence d'hydrogène et la fragilisation de l'échantillon, en nous appuyant sur différents modèles de champ d'évaporation et sur la bibliographie présentée en chapitre 1.

## 5.2 Conséquences de l'implantation in-situ pulsée sur un échantillon SAT

### 5.2.1 Gonflement et/ou dilatation de l'échantillon

Dans cette section, nous aborderons la possibilité d'un gonflement ou de dilatation d'un échantillon de SAT causé par une forte concentration d'hydrogène. L'étude s'articulera autour de deux axes : d'une part, l'imagerie obtenue par microscopie électronique à transmission (MET) ; d'autre part, l'étude de la tension mesurée en SAT.

#### 5.2.1.1 Étude et observation au MET

L'objectif de cette partie est d'étudier la morphologie de l'échantillon pour vérifier s'il existe un gonflement de l'échantillon, pour cela, une étude a été faite au MET.

Dans un premier temps nous usinons la pointe au FIB afin de s'assurer d'avoir une pointe suffisamment fine, illustré en Figure 5-1a, afin de permettre aux faisceaux d'électrons de traverser l'échantillon lors de l'imagerie au MET montré en Figure 5-1b (pour plus détails sur la technique voir

le chapitre 1 en section 1.5.2). Ensuite, nous appliquons le protocole détaillé précédemment dans le chapitre 2 en section 1.3.3.

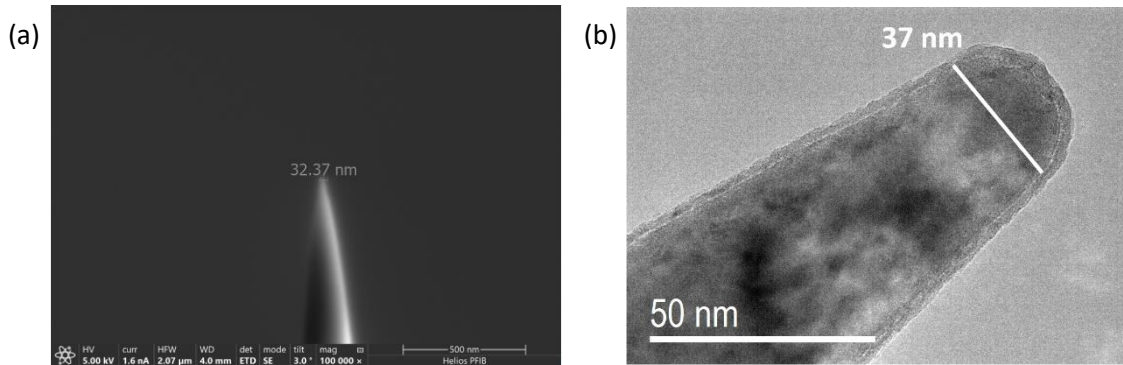


Figure 5-1 : (a) Image FIB et (b) image MET de l'échantillon SAT de nickel avant implantation in-situ.

D'après les images obtenues, au FIB et au MET, visible en Figure 5-1, le diamètre de l'échantillon avoisine 37 – 38 nm, donc un rayon de courbure  $R$  inférieur à 18 – 19 nm.

Nous avons ensuite inséré l'échantillon dans la SAT et procéder à son évaporation très succincte afin de déterminer la tension d'évaporation et ainsi estimer le champ électrique d'émission d'électrons qui sera atteint lors de l'implantation. L'évaporation d'environ 11 000 atomes est obtenue avec une tension d'évaporation stable autour de 3980 V comme le montre la courbe en tension ci-dessous :

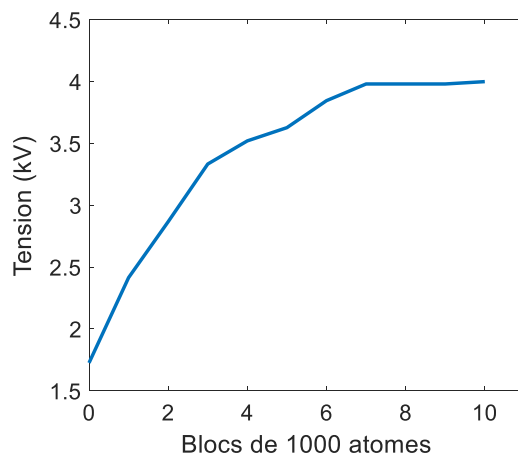


Figure 5-2 : Tension d'évaporation après image MET avant l'implantation in-situ en SAT.

Concernant l'implantation in-situ, afin de préserver l'intégrité de l'échantillon, nous appliquons une tension d'impulsion de sorte à obtenir un champ électrique d'émission d'électron  $E < 10 \text{ V} \cdot \text{nm}^{-1}$ .

Connaissant la tension d'évaporation  $V$  de l'échantillon, comme montré en Figure 5-2, nous appliquons donc une impulsion de tension -1310 V à une fréquence de 10 kHz pendant un temps de 4 minutes à une température de 80 K dans un environnement gazeux d'hydrogène d'environ  $P \approx 6 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ . Une fois l'implantation in-situ en SAT terminée, l'échantillon est de nouveau observé au MET.

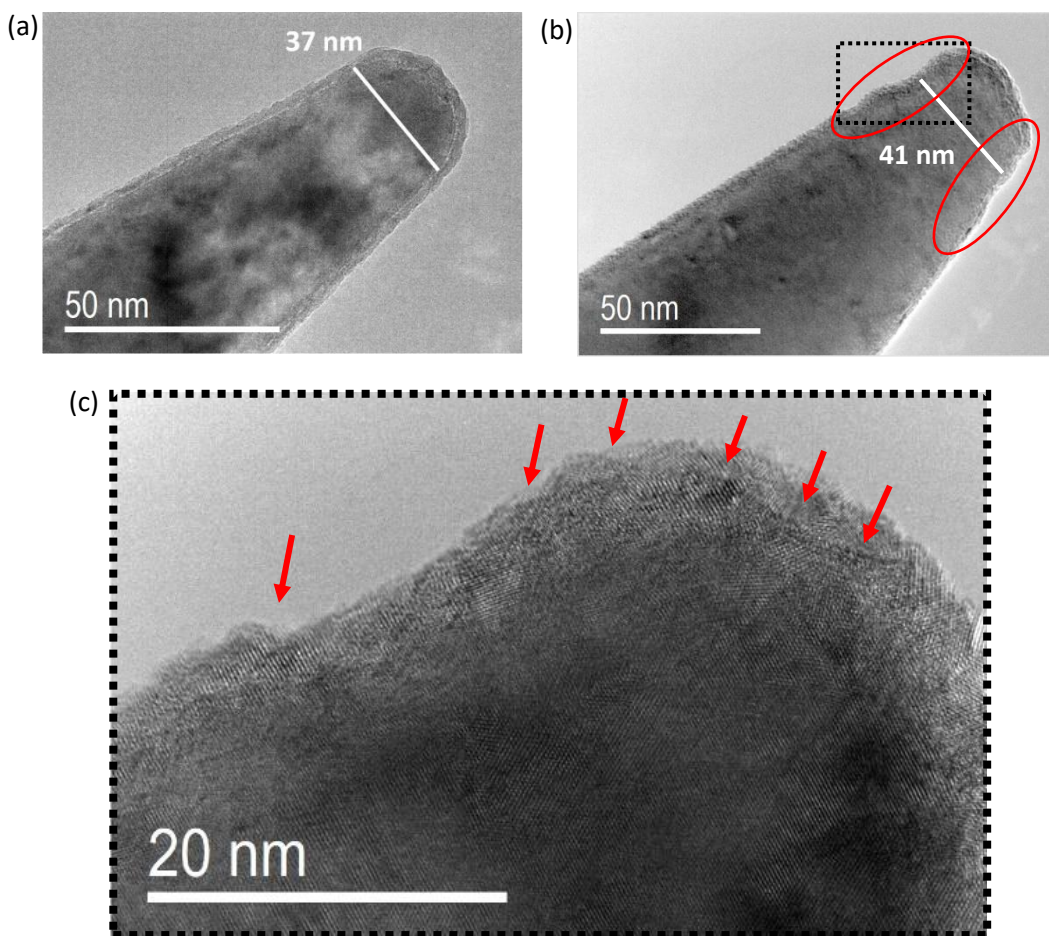


Figure 5-3 : Images MET (a) avant, (b) après implantation in-situ de l'échantillon de nickel et (c) vue zoomée haute résolution du côté de l'échantillon.

Les images MET montrés en Figure 5-3a et Figure 5-3b nous permettent de voir dans un premier temps une quantité de dégâts plus important sur les côtés de l'échantillon proche du sommet (cercles rouges sur la Figure 5-3b). Ces dégâts sont corroborés avec les simulations faites dans le chapitre 3 où l'on observe une surdensité d'ions implantés sur les côtés, montrés en Figure 3.21 dans la section 3.5.1.

En examinant plus en détail cette zone endommagée (Figure 5-3c), nous constatons une pulvérisation de l'échantillon, indiquée par plusieurs flèches rouges. Cela semble indiquer des dégâts liés à l'irradiation des ions durant l'implantation. Concernant le gonflement, le diamètre mesuré est maintenant de 41 nm au lieu de 37 nm. Il y a donc une augmentation de 4 nm sur 37, autrement dit, une augmentation du diamètre de presque 11 %. Ce gonflement ou plutôt cette dilatation peut s'observer en superposant les deux images remise à l'échelle comme montré ci-dessous :

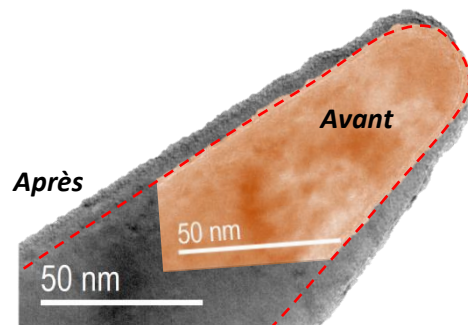
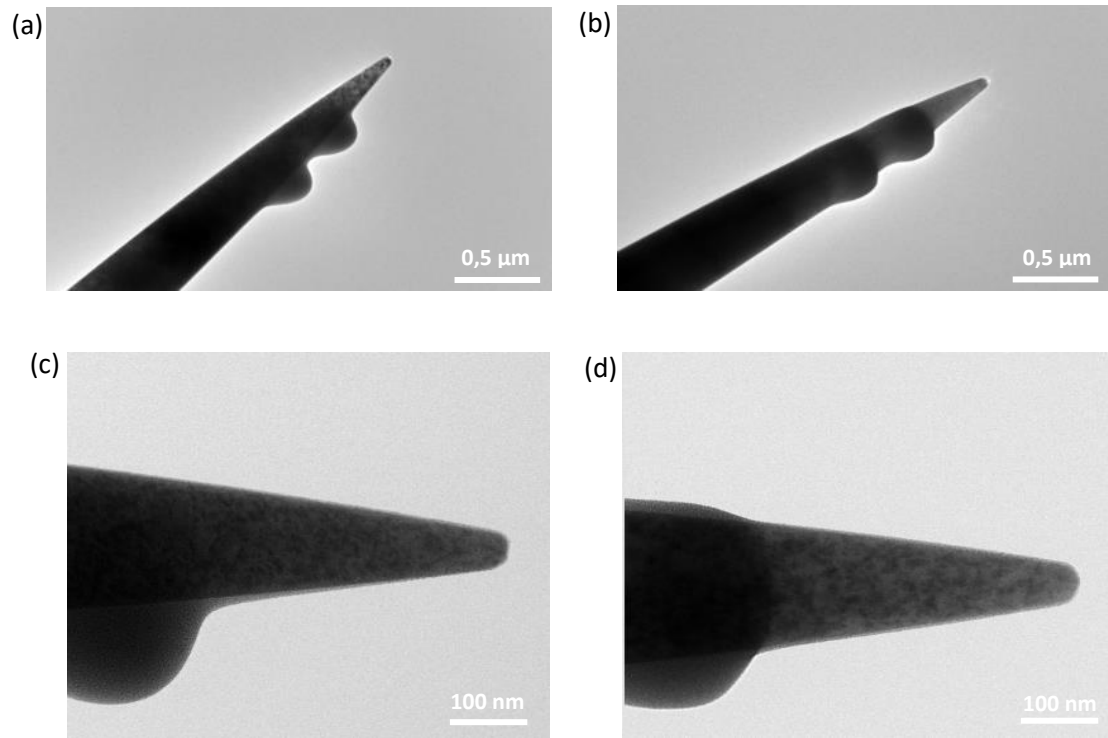


Figure 5-4 : Comparaison avant/après implantation in-situ en SAT d'un échantillon de nickel avec imagerie haute résolution au MET.

En Figure 5-4, on observe, une augmentation du volume de l'échantillon d'environ 30 %. Cette dilatation peut s'expliquer par la formation d'hydrure, comme le suggère la littérature (plus de détails section 1.3.3 dans le chapitre 1). En effet, la formation d'hydrure peut faire augmenter le paramètre de maille (dilatation) et donc, *in fine*, le volume de l'échantillon.

À noter que la stabilité des hydrures est très faible à température ambiante, comme nous le verrons en section 5.2.4, donc lors de l'observation post-implantation au MET (qui s'effectue à  $T_{amb}$ ), la présence d'hydrures est extrêmement faible. Ce qui voudrait dire, alors que les hydrures ont disparu, la pointe reste tout de même gonflée, ce qui indiquerait un phénomène, à priori, irréversible. Notons qu'il se peut que le sommet de la pointe se soit consommé pendant l'implantation, ce qui expliquerait qu'elle soit plus grosse.

Pour s'assurer qu'il y a bien un gonflement physique de l'échantillon, deux repères de platine ont été faits sur une nouvelle pointe. Ces derniers sont visibles par la présence de deux bosses, représentées en Figure 5-5a, Figure 5-5b qui montrent l'échantillon avant et après implantation à différents grossissements. On précise que cette comparaison a été réalisé selon le même axe de zone  $[-1 -1 0]$  avec une légère rotation dans le plan xy sans tilt (erreur de  $2.03^\circ$ ).



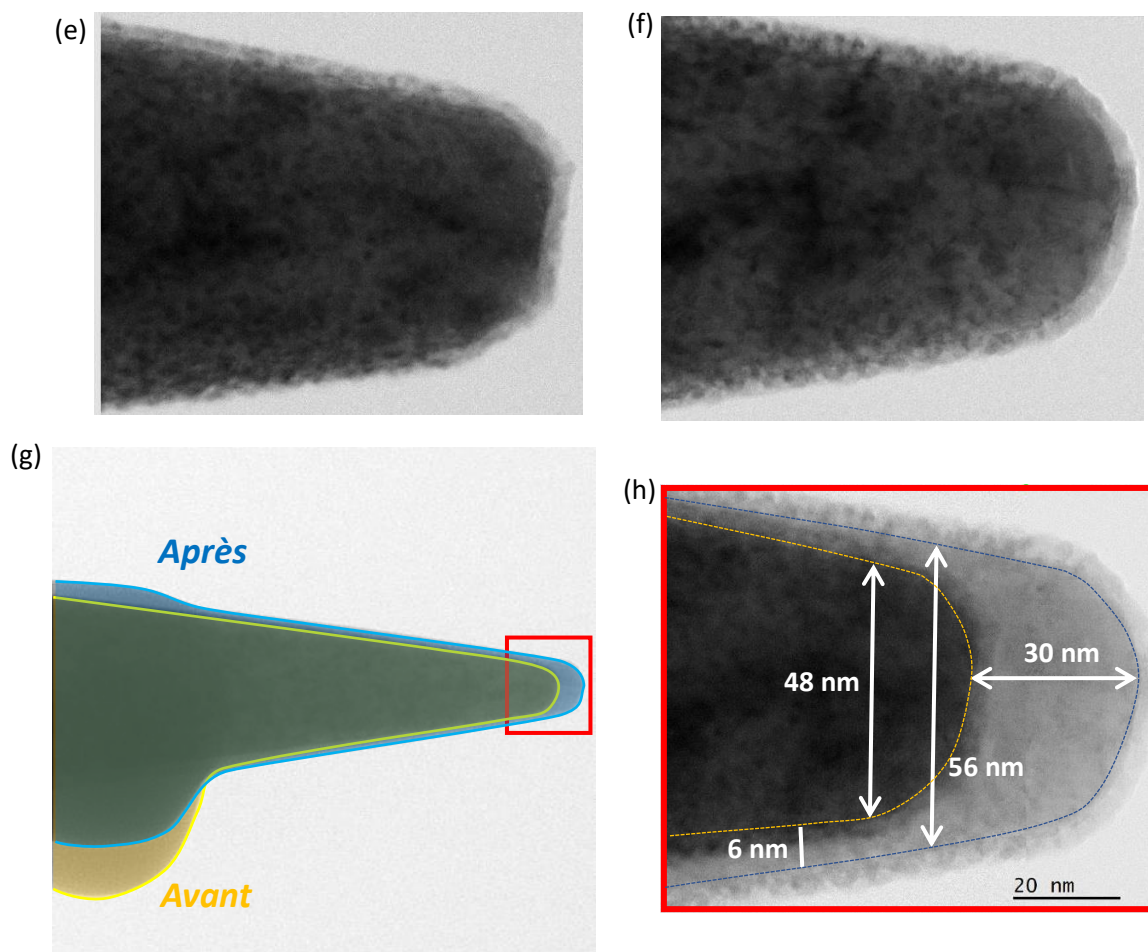


Figure 5-5 : Images MET obtenues à différents grossissements avant et après implantation in-situ d'hydrogène en SAT. (a), (c) et (e) représentent la pointe avant implantation, (b), (d) et (f) représentent la pointe après implantation, (g) la superposition des deux pointes à la même échelle et (h) une vue zoomée avec leur délimitation respectives, avant en orange et après en bleu .

Lorsque l'on superpose les images MET avant et après implantation en tenant compte du repère de Pt, comme affiché en Figure 5-5g, on constate un gonflement. Ce dernier semble d'ailleurs être privilégié dans une direction, notamment sur le bout de l'échantillon comme le montre la Figure 5-5h avec une augmentation d'environ 30 nm dans l'axe de l'échantillon et 6 nm pour les côtés. L'augmentation du rayon de courbure est visible également, passant d'environ 24 nm à 28 nm, soit une augmentation de 16 %. Les mesures ne tiennent pas compte de la couche de passivation.



#### 5.2.1.2 Étude des données de SAT

Une autre manière d'évaluer le phénomène de gonflement de l'échantillon est possible en comparant la tension d'évaporation avant et après l'implantation. En cas de gonflement de l'échantillon, nous devrions observer une augmentation de la tension d'analyse en SAT.

Pour le nickel, cette augmentation de tension n'est pas significative, en effet une augmentation peut être observée dans quelques rares cas après implantation mais reste négligeable. En revanche, pour le titane, nous avons observé une différence notable. Les tensions d'évaporation mesurées pour un même échantillon avant et après, dans plusieurs cas d'implantations sont clairement visible en Figure 5-6 ci-dessous.



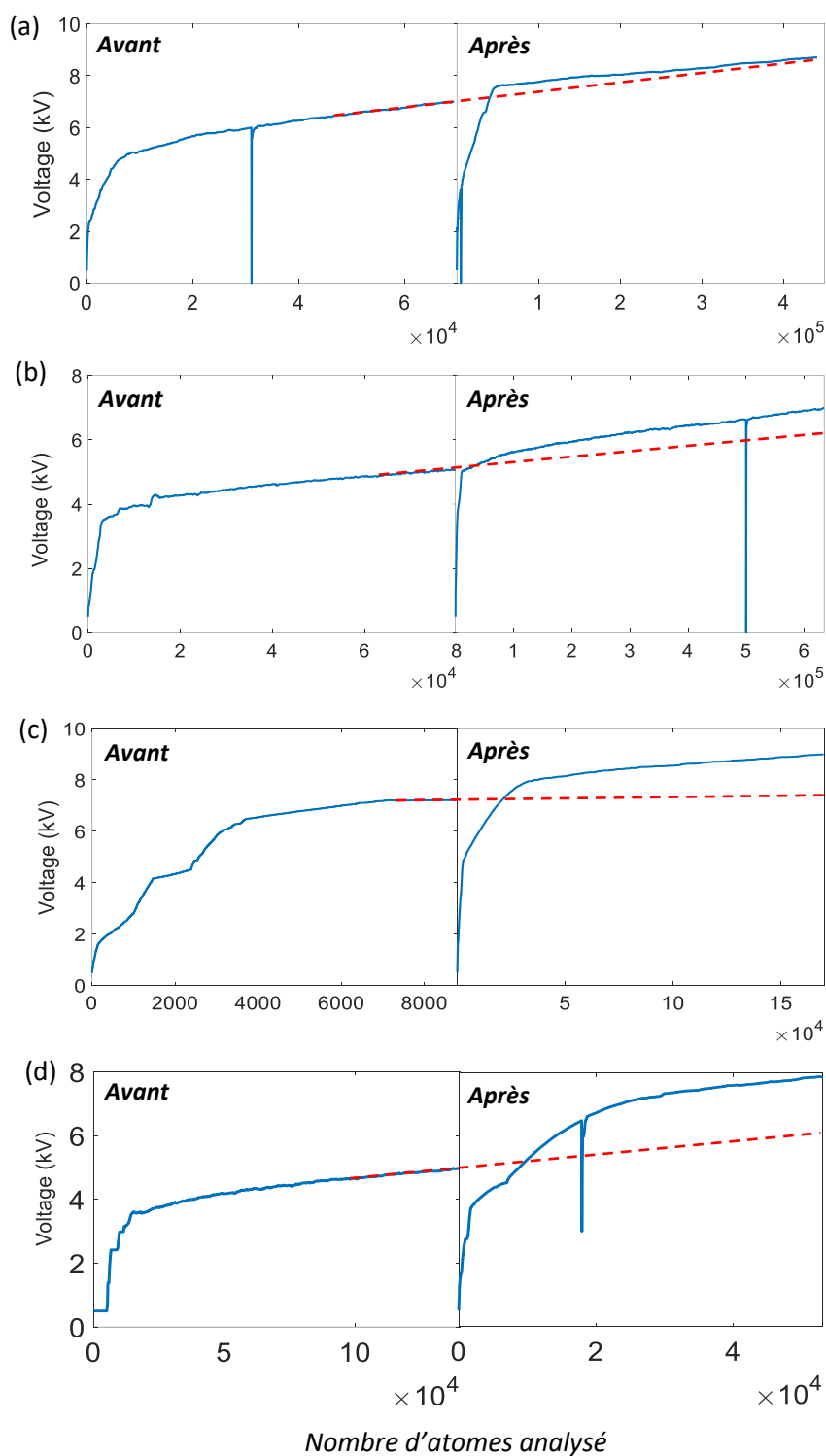


Figure 5-6 : Comparaison des tensions d'évaporation avant/après implantation in-situ dans le cas du titane dans différents cas d'implantation. Pour plus de clarté, les paramètres d'implantations sont donnés dans le Tableau 5-2.



En comparant les tensions d'évaporation avant et après implantation in-situ dans le cas du titane, représentées en Figure 5-6, on constate bien la nette augmentation de cette dernière après implantation. Nous nous aidons notamment des pointillés rouges, représentant la projection de la tension d'évaporation sans implantation, pour faciliter la comparaison.

On observe également que cette augmentation varie suivant les différents cas présentés en Figure 5-6a, Figure 5-6b, Figure 5-6c et Figure 5-6d. Il est possible d'associer le coefficient de pente de la tension à la forme de la pointe comprenant le rayon de courbure et l'angle de cône. Plus la pente est élevée plus le rayon et/ou l'angle de cône deviennent importants.

Dans le cas 5a, la tension d'évaporation est plus élevée après implantation mais avec une pente plus douce. Contrairement au cas 5b, où la tension d'évaporation après implantation atteint une valeur similaire à celle avant implantation, mais avec une pente plus marquée. Dans le cas 5c, la tension d'évaporation après est également plus élevée et une pente plus importante. Enfin, le cas 5d reprend à une tension d'évaporation plus élevée mais a une pente similaire.

Les valeurs données dans le Tableau 5-1 ci-dessous indique la tension avant l'implantation, correspondant à la dernière valeur enregistrée et arrondi à l'entier supérieur, les valeurs après implantation lorsque la courbe de tension se stabilise, la variation de cette tension en comparant avant et après ainsi qu'un indicateur de pente.



Figure	Tension avant (V)	Reprise après (V)	Variation de la tension (%)	Tension de reprise avant/après (V)	Indicateur pente avant/après
a	7050	7500	+6,3	Légèrement plus haut	Légèrement moins élevé
b	5070	5050	-0,4	Similaire	Plus élevé
c	7210	8000	+11	Plus haut	
d	5020	7100	+41,4	Bien plus haut	Similaire

Tableau 5-1 : Valeur des tensions d'évaporation avant et après implantation in-situ, la variation de la tension exprimée en (%) ainsi que l'indicateur de leur pente de tension.

Cette variation de comportement peut s'expliquer par la différence des paramètres d'implantation appliqués. Pour plus de lisibilité, les différents paramètres d'implantation associés à chaque cas sont répertoriés dans le Tableau 5-2 ci-dessous.

Figure	Tension (V)	Fréquence (kHz)	Temps (minute)	Température (K)	E ( $V \cdot nm^2$ )
a	-1940	10	20	70	6
b	-1480	50	10	68	6,3
c	-2100	50	20	70	6,3
d	-1450	50	10	70	6,5

Tableau 5-2 : Récapitulatif des différents paramètres d'implantation in-situ dans le titane

Les temps d'implantation sont largement plus élevés dans le cas du titane que du nickel car son champ d'émission limite est plus bas. Sa limite empirique se situe autour de  $7 V \cdot nm^{-1}$  comme répertorié dans le chapitre 4 dans la section 4.2.1. Donc la quantité d'ions implantés est plus faible



pour un même temps d'implantation que dans le nickel, afin de compenser nous décidons d'augmenter le temps et/ou la fréquence.

Pour revenir à l'étude du gonflement, la Figure 5.5 montre que l'écart entre la tension d'évaporation après implantation et les pointillés rouges s'accroît à mesure que l'implantation devient plus importante. Comme précisé dans le chapitre 3 et 4, le paramètre le plus influent reste le champ d'émission d'électrons  $E$ . La densité d'électrons émis au sommet de l'échantillon — et donc le nombre d'ions implantés — suit une loi exponentielle en fonction du champ. Cela se traduit ici par une corrélation directe : plus le champ d'émission  $E$  augmente, plus la tension d'évaporation après implantation s'élève et ainsi que la variation de cette tension augmente exprimé en %.

L'une des plus probables raisons de ce gonflement est également la formation d'hydrure. En effet, comme vu précédemment dans le chapitre 1, la formation d'hydrure peut amener à un gonflement de la maille et donc de l'échantillon. Le gonflement peut aussi apparaître lorsque le taux de lacunes devient important, ce qui est possible lorsqu'une quantité importante d'hydrogène est présente au sein de la matière comme explique dans le chapitre 1 section 1.4.3.

### 5.2.2 Formation d'hydrure

Lorsque l'hydrogène pénètre la matière dans une certaine quantité il peut alors se former des hydrures. C'est notamment le cas du titane, où la limite de solubilité de l'hydrogène dans le diagramme de phase Ti-H est extrêmement faible à basse température ( $T < 200$  K) [274].

Expérimentalement, la formation d'hydrure de titane est visible sur un spectre de masse, comme représenté en Figure 5-7a, après l'implantation in-situ d'hydrogène.

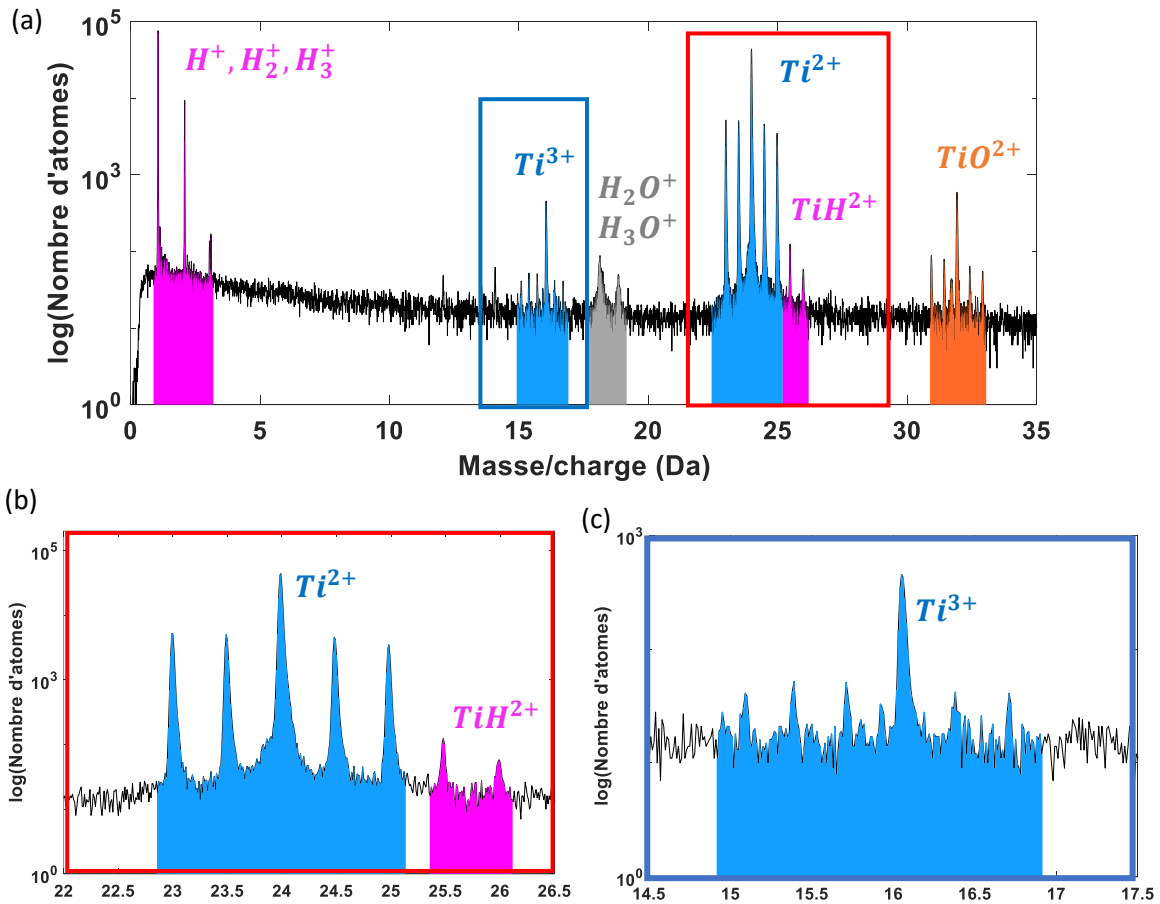


Figure 5-7 : Spectre de masse du titane après implantation in-situ. (a) spectre de masse général, (b) et (c) zoom sur la gamme de masse contenant la possible formation d'hydrure.

La formation d'hydrure semble être spécifique aux ions  $Ti^{2+}$  (Figure 5-7b), tandis qu'aucune formation d'hydrure n'est mesurée pour les ions  $Ti^{3+}$  (Figure 5-7c). On observe en revanche la présence d'hydrure  $TiH^{2+}$  et  $TiH_2^{2+}$  à 25,5 et 26 Da respectivement. En tenant compte de l'abondance naturelle des différents isotopes de titane, il est possible d'estimer la quantité d'hydrure formée après implantation. On précise que les analyses SAT avant implantation révèlent une très légère formation d'hydrure  $TiH^{2+}$  à hauteur de 0,11 % sans la présence de  $TiH_2^{2+}$ .

Nous partons du principe que le pic à 23 Da respecte l'abondance naturelle. En normalisant ce premier pic de sorte à obtenir l'abondance naturelle théorique de 8,25% on en déduit les autres pics. On précise qu'il y a néanmoins un biais, le premier pic de titane à 23 Da peut perdre une proportion d'atomes qui se retrouveront à 23,5 Da, en raison des hydrures formés.



Cette étude a été réalisée avec deux méthodes. La première utilise un code matlab permettant de calculer l'aire sous les pics. La seconde en utilisant l'outil MoDat, disponible sur le logiciel GPM 3D, développé par Fabien Delaroche et Benjamin Klaes au sein du laboratoire. Les valeurs incluant les deux méthodes ainsi que la comparaison aux expériences sont répertoriées dans le

Tableau 5-3 ci-dessous.

<b>Titane pic (Da)</b>	<b>Abondance naturelle théorique (%)</b>	<b>Expérience avant implantation Matlab (%)</b>	<b>Expérience après implantation Matlab (%)</b>	<b>Expérience après implantation MoDat (%)</b>	<b>Différence entre l'abondance naturelle et après implantation Matlab (%)</b>
23	8,25	8,25	8,25	8,76	0
23,5	7,44	7,45	8,10	7,9	+0,66
24	73,72	73,50	70,13	69,71	-3,57
24,5	5,41	5,52	7,32	7,81	+1,91
25	5,18	5,14	5,80	5,80	+0,62
25,5	0	0,11	0,25	0,20	+0,25
26	0	0	0,12	0,10	+0,12
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>99,97</b>	<b>99,98</b>	<b>100</b>	<b>X</b>



Tableau 5-3 : Comparaison des valeurs de l'abondance naturelle et de l'expérience après implantation in-situ d'hydrogène dans le cas titane.

L'étude des abondances naturelles théorique comparés aux résultats expérimentaux après implantation in-situ montre que la plus grande différence concerne le pic à 24 Da, dont l'abondance diminue de 3,57 % par rapport à la valeur attendue, pour les redistribuer dans les autres pics, en

Titane pic (Da)	Abondance naturelle théorique (%)	Expérience avant implantation Matlab (%)	Expérience après implantation Matlab (%)	Expérience après implantation MoDat (%)	Différence entre l'abondance naturelle et après implantation Matlab (%)
23	8,25	8,25	8,25	8,76	0
23,5	7,44	7,45	8,10	7,9	+0,66
24	73,72	73,50	70,13	69,71	-3,57
24,5	5,41	5,52	7,32	7,81	+1,91
25	5,18	5,14	5,80	5,80	+0,62
25,5	0	0,11	0,25	0,20	+0,25
26	0	0	0,12	0,10	+0,12
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>99,97</b>	<b>99,98</b>	<b>100</b>	<b>X</b>

particulier celui à 24,5 avec un gain de 1,91 %.

De façon inexplicable, des différences existent entre les isotopes concernant la formation d'hydrure. Les plus favorable à l'hydruration sont les isotopes à 47 et 48 Da. On rappelle que les études des enthalpies de formation des hydrures pour le titane ont montrés que l'hydrure le plus facile à former est le  $TiH_2$  ce qui n'est pas le cas ici, avec deux fois plus d'hydrure  $TiH$  que  $TiH_2$ . Cela peut s'expliquer par la dissociation des hydrures  $TiH_2$  en  $TiH + H$ . Phénomène de dissociation que l'on peut déduire en s'intéressant aux multi-coups. Lorsque l'on affiche la composition uniquement contenant les multi-coups, on observe une augmentation significative de la proportion d'hydrures  $TiH$  avec un facteur 10 comparé au  $TiH_2$ , passant ainsi de 1 % à 10 % comparé aux mono-coups. On observe

également que la formation d'hydrure pour les ions titane  $Ti^{3+}$  est très faible voire inexistante, comme le montre la Figure 5-7c avec des pics théoriquement attendue à 17 et 17,3 Da.

La formation d'hydrure après implantation est également visible dans le cas du nickel comme le montre la Figure 5-8 avec la comparaison avant/après implantation. Les hydrures concernent majoritairement les ions  $Ni^+$  avec comme hydrure formé  $NiH^+$  à 59 Da.

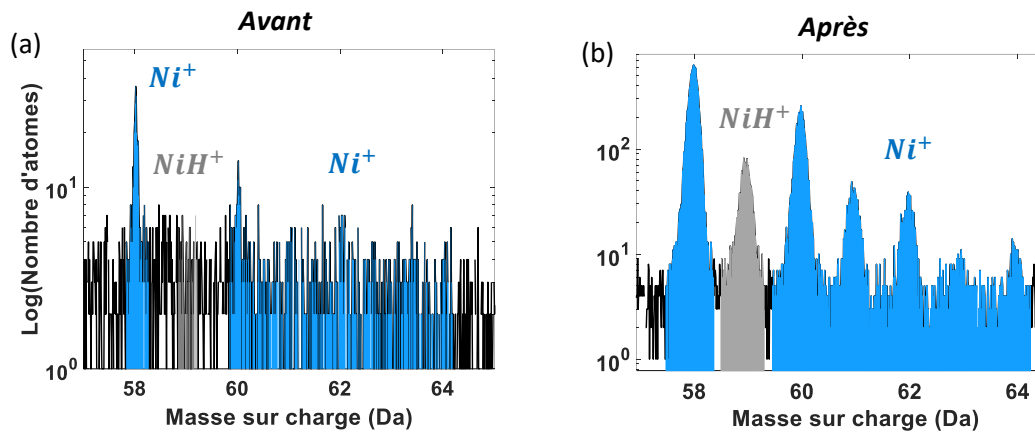


Figure 5-8 : Spectre de masse du nickel (a) avant et (b) après implantation in-situ d'hydrogène.

### 5.2.3 Nombre de déplacement par atome (dpa) au sein du profil

Durant l'implantation, des défauts sont générés dans le matériau. Les ions hydrogène pénètrent la matière avec une certaine énergie, ce qui peut engendrer des déplacements d'atomes. Cette partie vise à déterminer au maximum le nombre d'atomes déplacés au global mais aussi au cœur du profil d'implantation. Pour ce faire nous allons utiliser le logiciel SRIM et suivre la procédure décrite ci-dessous.

Une simulation de 100 000 ions hydrogène implanté dans une cible de nickel avec une énergie d'implantation de 0,5 keV est réalisé.

Dans les données récupérées, nous additionnons les deux types de lacunes créées à chaque nanomètre (10 Å) de profondeur. Celles créées par les ions incidents et celles créées par l'effet balistique secondaire, c'est-à-dire, lorsque l'atome du matériau cible est déplacé par le premier choc, si l'énergie restante est suffisante, il va à son tour déplacer un autre atome.





Ce nombre total de lacunes s'exprime en déplacement par Angstrom par atome (déplacement.  $\text{Angstrom}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$ ). Il faut également connaître la fluence d'implantation et la densité du matériau cible en  $\text{cm}^{-2}$ . Dans notre cas extrême expérimental, la fluence est d'environ  $50 \text{ ions} \cdot \text{nm}^2 = 50 \times 10^{14} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ , avec la densité du nickel connue de  $9,1 \times 10^{22} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-3}$ , soit  $9,1 \times 10^{15} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Angstrom}^{-1}$ . La formule pour calculer le nombre de déplacement par atome (dpa) sur SRIM [275] est donnée par :

$$\text{dpa} = \frac{\text{Lacunes total créées} \times \text{Fluence}}{\text{Densité du matériau cible}} \quad \text{eq. 5.1}$$

Il est donc possible d'obtenir le nombre de dpa générés durant l'implantation in-situ, à ceci près que SRIM ne calcule pas les lacunes créées par l'implantation des ions hydrogène, considérant le taux de lacunes trop faible pour être calculées compte tenu de ces faibles énergies d'implantation ( $0,2 \text{ keV} < E_c < 1 \text{ keV}$ ).

Pour contourner cette limitation, nous avons appliqué cette méthode pour différentes masses incidentes afin d'extrapoler et d'extraire le nombre de dpa que pourrait créer 100 000 ions hydrogène  $\text{H}_2^+$  et  $\text{H}^+$ . Pour chaque masse incidente, on simule l'implantation de 100 000 ions à 0,5 keV dans une cible de nickel et on prend la valeur maximale de lacunes créées que l'on appellera par la suite « dpa max ». On représente ensuite le dpa max pour différentes masse incidentes en Figure 5-9 ci-dessous.

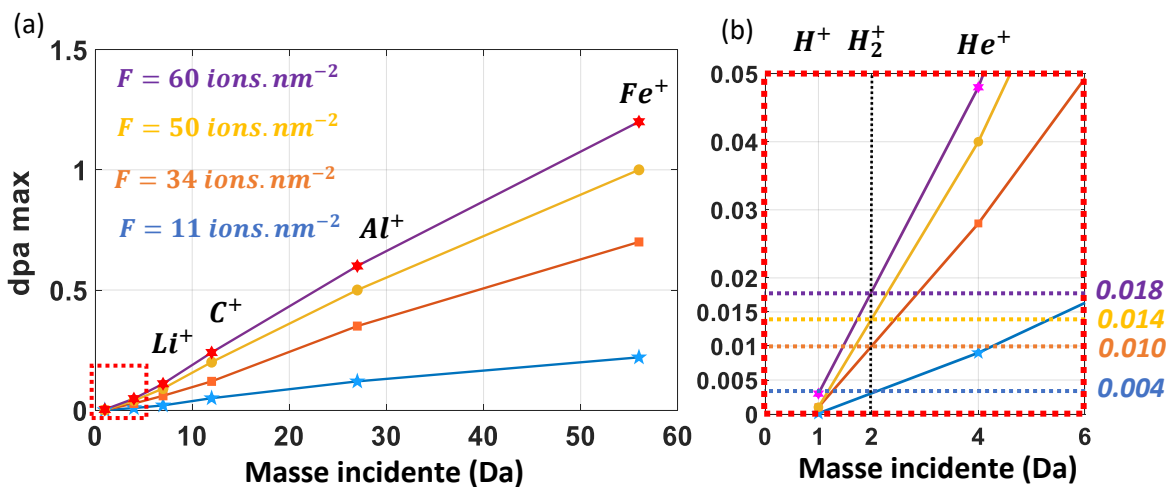




Figure 5-9 : Graphique des dpa max en fonction de la masse incidente dans une cible de nickel pour différentes fluences d'implantation avec une énergie de 0,5 keV. (a) vue global jusqu'à la masse incidente du fer (b) vue zoomée concernant les ions hydrogène  $H^+$  et  $H_2^+$ .

Le calcul des dpa max, a été fait pour plusieurs fluences  $F$  correspondant à plusieurs cas d'implantation que l'on verra par la suite. En projetant ces courbes, nous pouvons estimer le nombre de dpa induits par des ions incidents de masse 1 ou 2 Da. Les valeurs de dpa sont répertoriées dans le Tableau 5-4 ci-dessous.

Fluence ( $ions.nm^{-2}$ )	Dpa max	Atomes Ni max. déplacés au total ( $\%/nm^2$ )	Dpa au cœur du profil implanté (%)
<b>11</b>	<b>0.004</b>	<b>0,4</b>	<b>0.16</b>
<b>34</b>	<b>0.01</b>	<b>1</b>	<b>0.4</b>
<b>50</b>	<b>0.014</b>	<b>1.4</b>	<b>0.56</b>
<b>60</b>	<b>0.018</b>	<b>1.8</b>	<b>0.72</b>

Tableau 5-4: Valeur de dpa pour différentes fluences d'ions hydrogène  $H_2^+$  implantés dans du nickel. Le « dpa max » représente le nombre maximal de dpa obtenue aux sommets du profil de défaut, la seconde colonne représente la quantité d'atome de nickel qui peuvent être déplacé au maximum. Et enfin, la dernière colonne reprend cette quantité de dpa et l'ajuste en restant au cœur du profil implanté.

Avec cette méthode, on estime donc que le nombre de dpa au cœur du profil d'implantation représentent une valeur extrêmement faible avec 0,72 % de dpa dans les cas les plus extrêmes d'implantations.

## 5.2.4 Fragilisation lors du passage à température ambiante

### 5.2.4.1 Cas du nickel

Après avoir examiné le gonflement et/ou la dilatation, la formation d'hydrures ainsi que les dégâts causés par l'implantation in-situ, nous avons analysé les échantillons implantés après leur retour à



température ambiante, dans le but de permettre la diffusion de l'hydrogène implanté. Ces essais ont été réalisés à plusieurs reprises pour le nickel et le titane.

Pour le nickel, nous avons constaté une forme de « fragilisation », visible à travers de fortes variations de tension apparaissant pendant l'analyse en SAT, comme le montrent les Figure 5-10a et Figure 5-10b (cercles rouges). Les implantations ont suivi le même protocole conformément aux chapitres 3 et 4 et ont été ensuite laissés à température ambiante pendant environ 20 à 30 secondes pour la Figure 5.9a, et 1 minute pour la Figure 5.9b.

Ces essais, répétés à de nombreuses reprises, ont produit les mêmes résultats. Pour vérifier que ce comportement anormal était bien lié à l'implantation d'ions hydrogène, des essais complémentaires ont été réalisés. Dans un premier cas, du gaz H<sub>2</sub> a été introduit dans la chambre d'analyse sans émission d'électrons, puis l'échantillon a été placé à température ambiante puis ensuite analysé. Dans le second cas, l'émission d'électrons a été effectuée sans gaz, suivie par le passage à température ambiante avant l'analyse. Dans les deux cas, les résultats ont montré un comportement normal, avec une montée progressive de la tension jusqu'à atteindre une pente stable, sans variations significatives.

Nous avons également comparé les tensions avec des échantillons ayant subi l'implantation similaire, mais maintenus à température cryogénique ( $50\text{ K} < T < 80\text{ K}$ ), comme illustré en Figure 5.9c. Cette comparaison met en évidence les différences de comportement entre les cas A, B et C, qui présentent des courbes de tension classiques — une montée progressive suivie d'un changement de pente — tandis que les cas D et E révèlent des variations brusques de tension, avec de multiples chutes jusqu'à la rupture complète de l'échantillon, visible par une montée abrupte.

Ces grandes fluctuations de tension sont caractéristiques d'un flux d'atomes collectés très irrégulier au cours de la séquence d'évaporation. De grands paquets d'atomes peuvent être arrachés suite à une impulsion, entraînant une chute drastique de la tension afin de réguler, suivie d'une collecte sporadique d'atomes, qui provoque une hausse rapide de la tension. Ce type de comportement suggère une « fragilisation » locale de l'échantillon. Il convient de préciser que le terme « fragilisation » est ici utilisé de manière figurative, car il est généralement employé dans des études macroscopiques, comme lors d'essais de traction sur des éprouvettes.

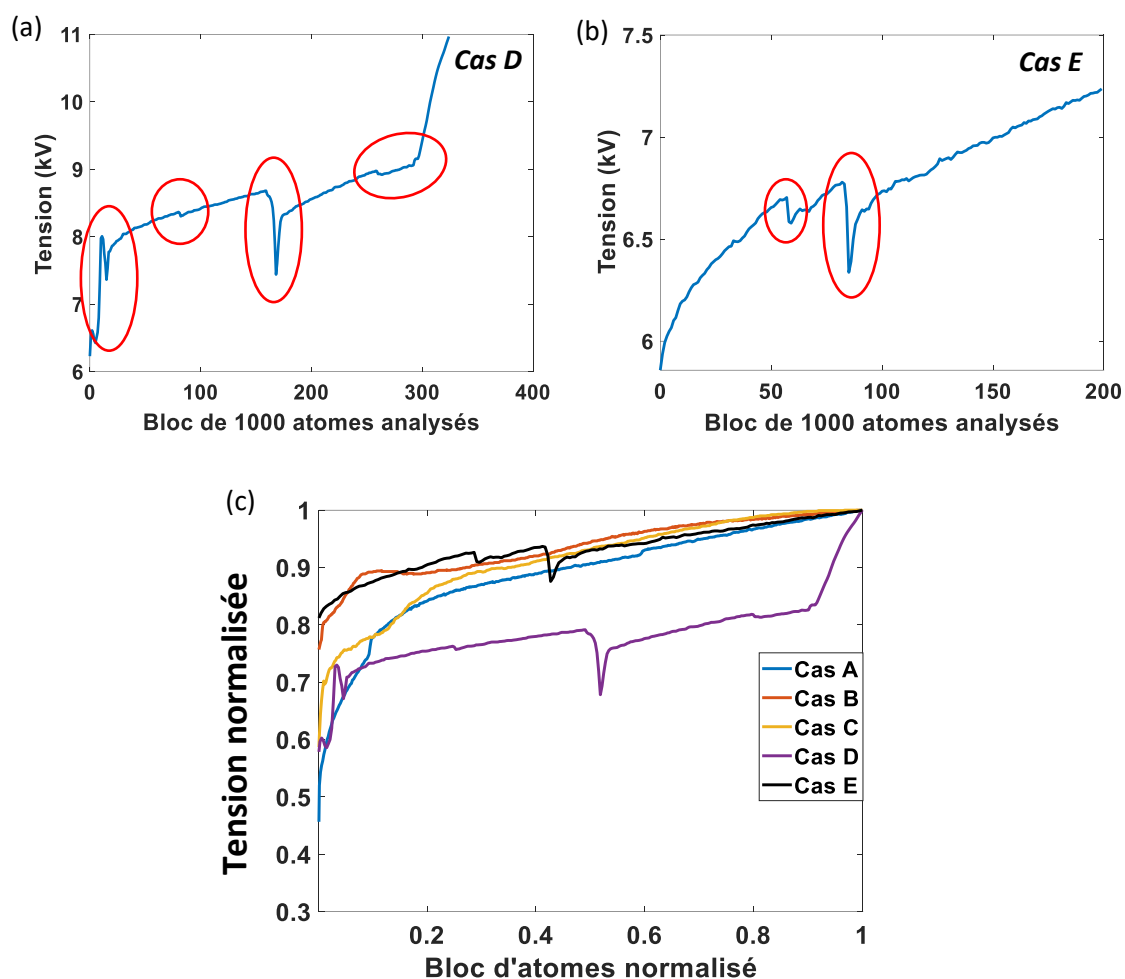


Figure 5-10 : (a) et (b) sont des courbes de tension lors d'analyse en SAT d'échantillons de nickel qui ont subi une implantation-in-situ d'hydrogène puis mis à température ambiante pendant quelques minutes avant d'être analysés. (c) Courbes de tension normalisée pour différents cas après implantation in-situ d'ions hydrogène dans du nickel. Les cas A, B et C représentent les cas après implantation in-situ en étant resté à température cryogénique tel que  $20K < T < 80K$ . Les cas D et E représentent les cas après implantation in-situ suivi d'une mise à température ambiante avant d'être analysés.

Ce phénomène de « fragilisation » due aux passages à température ambiante peut s'expliquer de différentes manières.

La première hypothèse s'appuie sur ce qui a été montré dans le chapitre 1 concernant les sites de fragilisation en section 1.4. L'hydrogène fragilise le matériau en allant dans certains sites spécifiques, dans certains défauts de la matière tel que des sites interstitiels, des lacunes, des joints de grains voir



des carbures. Étant présent en grande quantité, il peut alors fragiliser l'échantillon à de nombreux endroits.

Nous rappelons que lorsque l'hydrogène est implanté puis l'échantillon analysé à température cryogénique, il ne peut pas diffuser librement dans l'échantillon pour aller se piéger dans l'ensemble des sites de fragilisation. Nous estimons la longueur de diffusion en utilisant l'équation ci-dessous :

$$\lambda = \sqrt{2Dt} \quad \text{eq. 5.2}$$

Avec  $D$  le coefficient de diffusion (voir Tableau 5.12 du chapitre 1) qui s'exprime en  $m^2 \cdot s^{-1}$  et  $t$  le temps en seconde pendant laquelle l'atome a diffusé. À 80 K pendant 24h l'hydrogène a parcouru la longueur de  $10^{-15} m$  dans le nickel, autrement dit  $10^{-6} nm$ , ce qui le maintient figé. À température ambiante, l'hydrogène implanté peut diffuser librement dans l'ensemble de l'échantillon, la majorité va diffuser en dehors du volume. C'est pour cela que nous avons très peu d'hydrogène présent dans l'échantillon après son passage à température ambiante, illustré dans la Figure 5-11 ci-dessous. La Figure 5-11a présente les deux spectres de masse des cas D et E ainsi que les profils de composition en Figure 5-11b et 10c contenant environ 0,7 % et 0,9 % de concentration d'hydrogène. En 15h (le temps d'attente pour récupérer un ultravide et ainsi analyser l'échantillon après implantation), l'hydrogène a parcouru  $6 \times 10^{-5} m$ , autrement dit  $6 \times 10^4 nm$ , ce qui dépasse très largement nos échelles d'analyse en SAT.

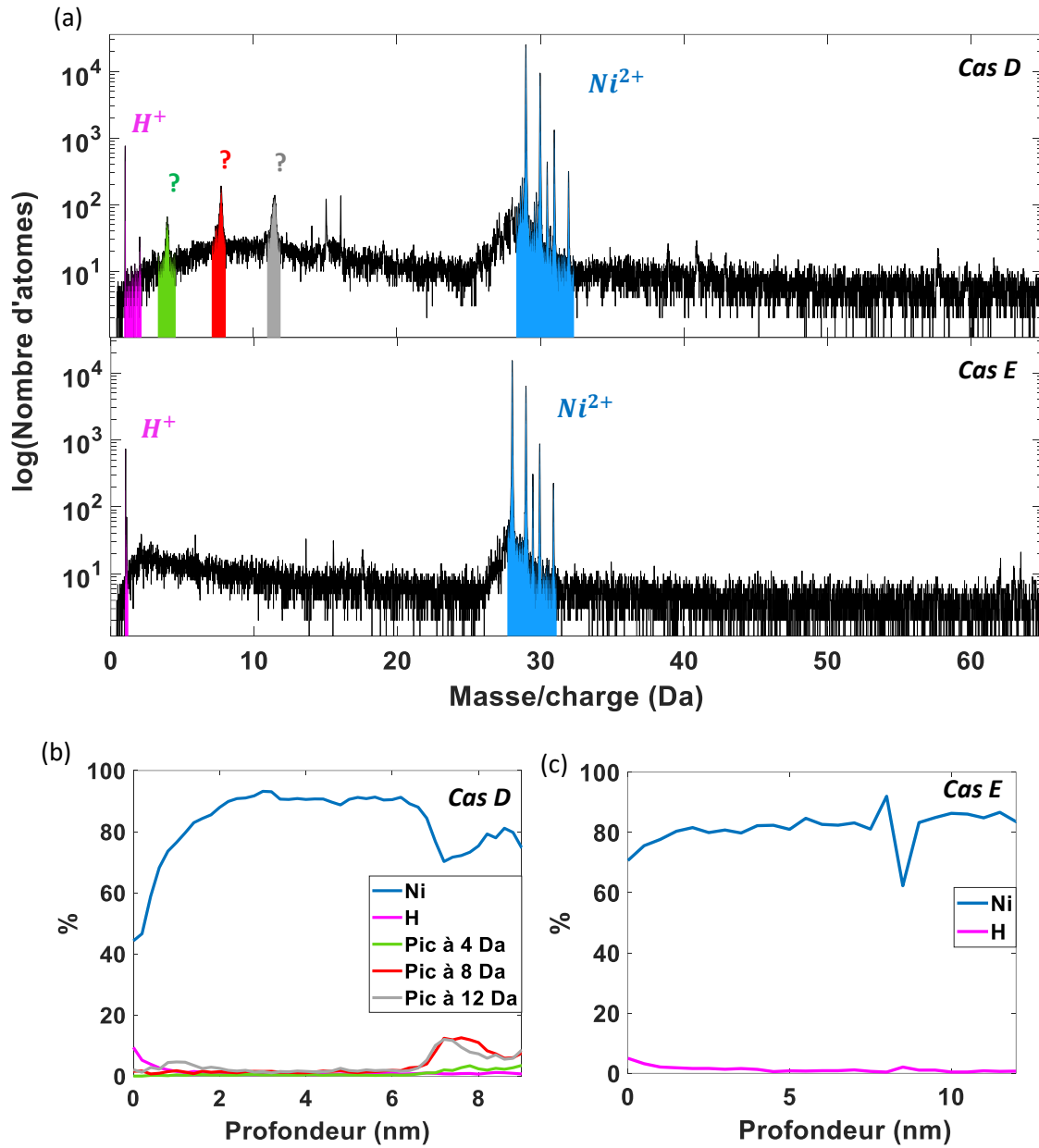


Figure 5-11 : (a) Spectres de masse des cas D et E et (b) et (c) les profils de composition respectifs.

La seconde hypothèse est que lorsque nous faisons diffuser l'hydrogène implanté, il peut se alors se former des hydrures plus librement, car la limite de solubilité de H dans Ni à température ambiante est très faible [267] [31] [30]. Ce qui causera une modification de la maille de l'échantillon, et donc une fragilisation.

La troisième hypothèse est que, lorsqu'un matériau est chargé en hydrogène et soumis à une contrainte de traction, la contrainte à la rupture peut se retrouver drastiquement diminué, ce qui peut



conduire à une rupture prématurée et anormale de l'échantillon. Or lors d'une analyse en SAT, nous appliquons également une contrainte de traction  $\sigma_{traction}$  à l'échantillon (voir chapitre 2 section 1.2.1 pour plus de détails). Nous rappelons l'équation ci-dessous :

$$\sigma_{traction} = \frac{\sigma_q^2}{2\varepsilon_0} = \varepsilon_0 \frac{E^2}{2} \quad eq. 5.3$$

En utilisant cette équation et en estimant le champ d'évaporation du nickel à  $35 V.nm^{-1}$  on obtient alors une contrainte continue de 3,7 GPa due à la tension continue  $V_{DC}$  et cyclique d'environ 5,4 GPa en prenant en compte l'ajout de l'impulsion. Ces valeurs de contrainte indiquent une sollicitation de la pointe importante au cours d'une analyse SAT et pourrait augmenter les risques de rupture lors d'une fragilisation par l'hydrogène.

Ce qui indiquerait une fois de plus que, laisser l'hydrogène implanté diffuser déclenche un processus de fragilisation, qui dans un second temps serait irréversible. Même si la majorité de l'hydrogène n'est plus présent au sein de l'échantillon, comme l'indique les profils en composition en Figure 5-11b et 10c, l'échantillon reste tout de même en partie fragilisé. Il y aurait donc un possible effet « mémoire » de l'hydrogène après diffusion dans des sites spécifique du matériau.

#### 5.2.4.2 Cas du titane

Dans le cas du titane, le comportement observé est différent. Après implantation, placer les échantillons à température ambiante rend impossibles l'analyse en SAT. On constate que les échantillons ont littéralement explosé. Comme discuté précédemment, l'implantation d'une quantité importante et localisée d'hydrogène dans le titane entraîne un gonflement significatif des échantillons et ce même à température cryogénique.

Après avoir placé les échantillons à température ambiante, tout comme le nickel, l'hydrogène va diffuser dans l'ensemble de l'échantillon. À 293 K pendant 24h on estime la longueur de parcours de l'hydrogène d'environ  $10^{-6} m$  là ou à température cryogénique, à 80 K, cette longueur est d'environ de  $10^{-17} m$  (voir Figure 1.34 dans le chapitre 1). On peut donc supposer que lorsque la diffusion

d'hydrogène est combinée à un gonflement préexistant, cela provoque une dégradation importante des échantillons, conduisant à une explosion ou à un éclatement localisé.

Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons procédé à l'implantation d'ions d'hydrogène, puis observé directement les pointes au microscope électronique comme le montre les figures ci-dessous avant/après sur deux échantillons de titane :

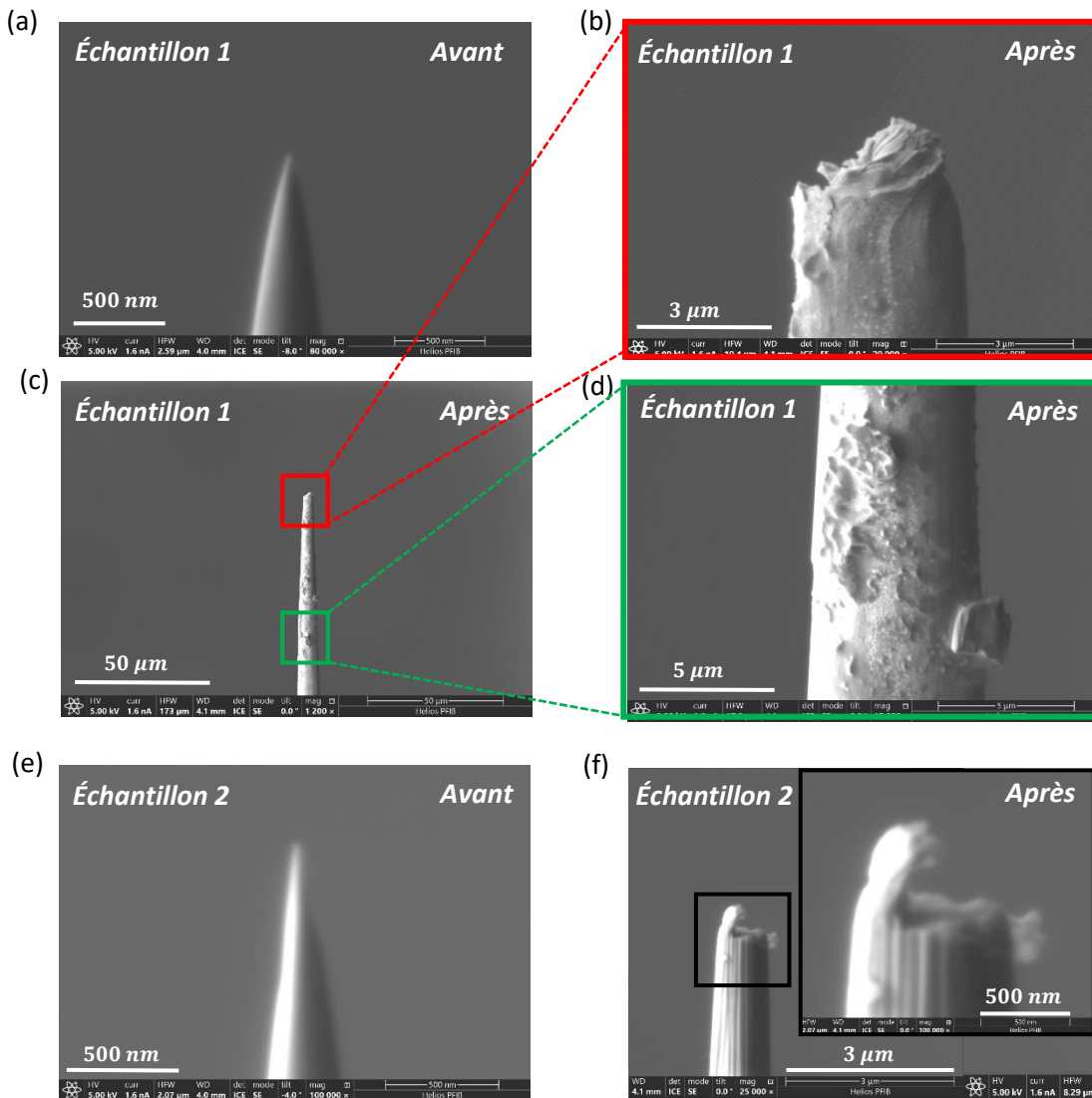


Figure 5-12 : Images obtenues au microscope électronique de deux échantillons de titane avant et après implantation in-situ d'hydrogène puis remis à température ambiante pendant plusieurs minutes. (a) Images de l'échantillon 1 avant implantation usiné au FIB, (b) (c) et (d) après l'implantation à différents zooms sur différents endroits. (e) représente l'échantillon numéro 2 avant l'implantation et (d) après l'implantation.





La Figure 5-12 illustre clairement le phénomène d'éclatement qui survient aux échantillons de titane lorsqu'ils sont implantés puis placés à température ambiante. Concernant l'échantillon 1, Figure 5-12a, il est usiné de manière classique par la technique des faisceaux d'ions focalisé. La pointe apparaît propre et fine avec un rayon de courbure  $R < 50 \text{ nm}$ . En revanche, après implantation in-situ, une rupture nette au niveau de la soudure de platine, entre la pré-pointe et la pointe, est visible sur la Figure 5-12b. Sur les Figure 5-12c et 11d on observe également de nombreux défauts et de petit points blancs le long de l'échantillon semblable à des dégâts causé par l'implantation. Concernant l'échantillon 2, le comportement est similaire, en comparant l'échantillon avant en Figure 5-12e et après implantation en Figure 5-12f, on observe également une rupture au niveau de la soudure de platine.

### 5.3 Tentative de distinction entre l'hydrogène provenant de la chambre d'analyse et l'hydrogène provenant de la pointe lors d'une analyse SAT

Après avoir examiné les conséquences morphologiques de l'implantation in-situ de l'hydrogène sur les échantillons, nous allons maintenant tenter de déterminer un critère permettant de distinguer l'hydrogène provenant de la chambre d'analyse de celui provenant de l'échantillon lui-même. À ce jour, la question de l'origine du signal de H lors d'une analyse SAT demeure un enjeu central au sein de la communauté scientifique (voir la section 1.7.2 dans le chapitre 2 pour plus de détails). Grâce aux expériences d'implantation in-situ, nous avons l'opportunité d'obtenir en grande quantité ces deux types d'hydrogène, ce qui nous pousse à rechercher un critère de distinction fiable.

Les sections suivantes présentent les tentatives et raisonnements entrepris dans le but d'identifier un critère pertinent pour différencier ces sources d'hydrogène.

#### 5.3.1 Étude sur les amplitudes des signaux et de la distance des premiers voisins

Une première hypothèse été de dire, si les ions récoltés viennent de la chambre, ils sont ionisés et attirés vers le détecteur potentiellement de manière différente que ceux provenant du matériau. Donc obtiennent potentiellement une amplification différente du signal.

L'étude des amplitudes des signaux est effectuée dans trois cas, un cas sous ultravide où la présence d'hydrogène est extrêmement faible, du nom de « UHV », un cas où la majorité du signal H provient



de la chambre durant l'analyse, « Surabondance », et enfin un dernier cas, après implantation où l'origine du signal H provient de l'échantillon, « Implanté », les résultats sont présentés dans la Figure 5-13 ci-dessous.

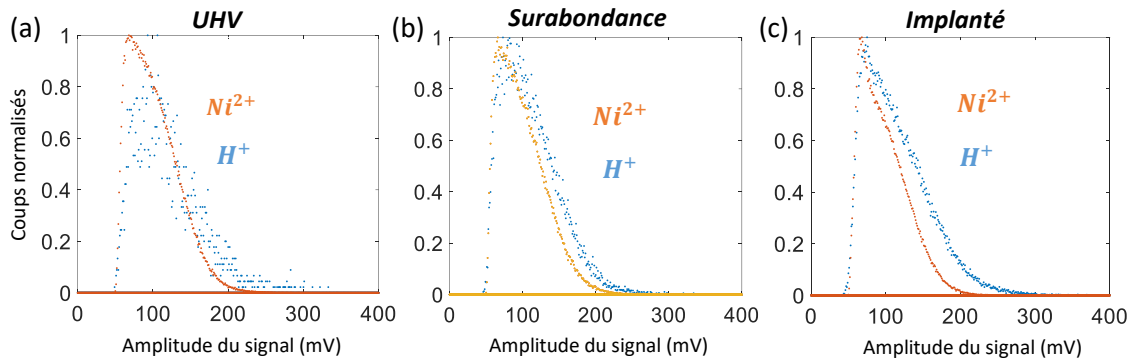


Figure 5-13 : (a) Histogrammes en amplitudes des signaux dans un cas où l'analyse est faite sous ultravide « UHV », (b) dans le cas « surabondance » et (c) dans le cas « implanté ».

Les trois histogrammes en amplitudes sont finalement similaires, très peu de différences sont constatées, le critère des amplitudes n'est donc pas pertinent.

Concernant l'étude sur les premiers voisins, l'hypothèse est la suivante : si l'hydrogène provient de l'échantillon alors il devrait respecter des distances spécifiques avec ses premiers voisins atomiques. En effet, lorsque l'hydrogène pénètre la matière et se retrouve piégé, il occupe des positions respectant la cristallographie de l'échantillon.

Dans le cas du nickel, il existe trois positions où l'hydrogène peut se localiser : un site interstitiel octaédrique, avec une distance premier voisin  $D = 1,76 \text{ \AA}$ , un site tétraédrique ou bien en substitution avec  $D = 1,52 \text{ \AA}$ . En revanche si l'hydrogène provient de la chambre d'analyse, il se dépose de manière aléatoire à la surface de l'échantillon et donc ne respecte pas de distances premiers voisins privilégiés.

Cette étude a été menée sur deux cas : un cas implanté, où la majorité de l'hydrogène provient de l'échantillon et un cas dit de « surabondance », où l'hydrogène provient majoritairement de la chambre d'analyse. Ces deux situations sont illustrées en Figure 5-14a et 12b respectivement.

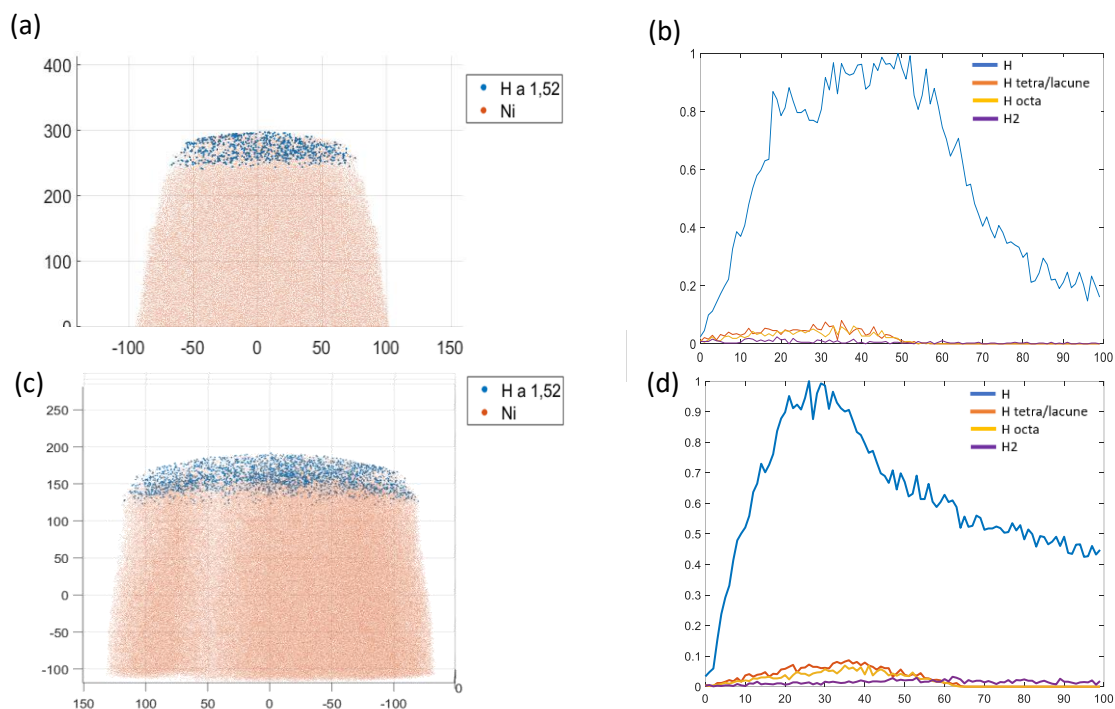


Figure 5-14 : (a) Représentation en 3D du volume analysé avec les ions hydrogènes ayant une distance premier voisin de 1,52 Angstrom en bleue, les atomes de nickel en orange ainsi que leur profil de composition dans le cas implanté, (b) Profil de composition avec l'hydrogène total en bleue, l'hydrogène théoriquement en position interstitiel tétraédrique ou lacune en orange, l'hydrogène en site octaédrique en jaune et le dihydrogène total en violet dans le cas implanté, (c) et (d) représente le cas en surabondance.

On observe finalement que dans les deux cas, implanté ou surabondance, nous n'observons pas de différence. Un biais apparaît d'ailleurs dans la représentation en 3D de l'échantillon, qui a tendance à attribuer les ions hydrogène avec une distance premiers voisins de 1,52 Å uniquement au sommet de l'échantillon, ce qui ne correspond pas à la réalité. De plus, comme le montrent les Figure 5-14b et Figure 5-14d on constate que les profils de composition sont similaires pour les deux cas. On s'attendrait plutôt à observer une augmentation des ions hydrogène venant de la pointe dans le cas implanté, c'est à dire des ions ayant une distance premier voisins d'environ 1,52 Å ou 1,76 Å.

Le critère de la distance des premiers voisins n'est donc pas pertinent. Les biais de reconstruction, combinés aux biais de trajectoires des ions, font que la résolution spatiale est insuffisante pour ce type d'étude. Cette résolution possède deux composantes, une en profondeur et une latérale. La première est de l'ordre de l'Angstrom, ce qui est suffisant, mais la seconde, est généralement estimée de l'ordre du nanomètre [276] ce qui est finalement insuffisant.



### 5.3.2 Étude sur le champ d'évaporation local et mise en place de l'algorithme

Une troisième piste explorée est l'étude du champ d'évaporation, qui s'appuie sur deux arguments.

Présenté au chapitre 2 en section 1.7.3, Loic Rousseau a réalisé une étude sur de l'aluminium [229] et a mis en évidence le comportement particulier des hydrures lors de l'évaporation sous impulsions électriques. Ainsi, il a été démontré que les hydrures d'aluminium  $AlH^+$  et  $AlH_2^+$  sont majoritairement évaporés quelques centaines de picosecondes avant le maximum de l'impulsion. Cette évaporation prématurée indique que le champ d'évaporation des hydrures est notablement plus faible que celui des atomes d'aluminium environnants. Il apparaît donc intéressant de mesurer localement le champ d'évaporation de chaque atome pour espérer observer une différence entre les impacts provenant du gaz résiduel et ceux provenant d'atomes de l'échantillon. On pourrait alors distinguer des champs d'évaporation différents suivant l'origine de l'hydrogène.

Deuxièmement, il existe une corrélation entre l'énergie de cohésion des atomes et le champ d'évaporation (voir chapitre 2 en section 1.2). Or nous savons également que l'hydrogène peut influencer l'énergie de cohésion entre les atomes (voir chapitre 1 en section 1.4). Il est donc envisageable, une fois de plus, que le champ d'évaporation entre l'hydrogène provenant de la chambre et celui provenant de la pointe soit différent, car s'il influence l'énergie de cohésion des atomes alors il influence aussi le champ.

Pour comprendre la relation entre énergie de cohésion et champ d'évaporation il sera nécessaire de revenir sur les modèles d'évaporation, mais avant, nous allons estimer le champ d'évaporation locale.

Nous allons attribuer une valeur de champ d'évaporation pour chaque atome présent dans le volume. Pour cela, nous avons réutilisé la théorie de post-ionisation, et les courbes théoriques de Kingham pour extraire le champ électrique local à l'évaporation autour de chaque atome [277]. Rappelons que la post-ionisation d'un ion se fait à quelques fractions de nanomètre de la surface. La probabilité de post-ionisation est essentiellement une propriété de l'ion considéré (le travail de sortie des électrons du métal influence au 2<sup>nd</sup> ordre le résultat) [170]. La probabilité de post-ionisation expérimentale doit être mesurée statistiquement, en mesurant la fréquence de mesure de chacune des espèces ionisées, il est donc nécessaire de disposer d'un échantillon représentatif pour avoir une mesure relativement précise. Dans le cas du nickel la présence de  $Ni^+$  et  $Ni^{2+}$  sont suffisantes ce qui n'est pas le cas du titane avec majoritairement la présence de  $Ti^{2+}$ .



L'algorithme est expliqué comme suit :

- Autour de chaque atome  $Ni^{2+}$  (bleue) on liste les 1000 premiers voisins (gris) ( $\sim 15 \text{ nm}^3$ , ou une sphère de rayon  $1.5 \text{ nm}$ )
- On fait le ratio des états de charge (CSR) dans cette liste de voisins tel que :

$$\frac{n(Ni^{2+})}{n(Ni^+ + Ni^{2+})} \quad \text{eq. 5.4}$$

- Grâce aux courbes de Kingham montrés en Figure 5-15 et avec les valeurs de CSR obtenues pour chaque atome  $Ni^{2+}$ , on obtient une valeur de champ d'évaporation en  $V \cdot nm^{-1}$ .

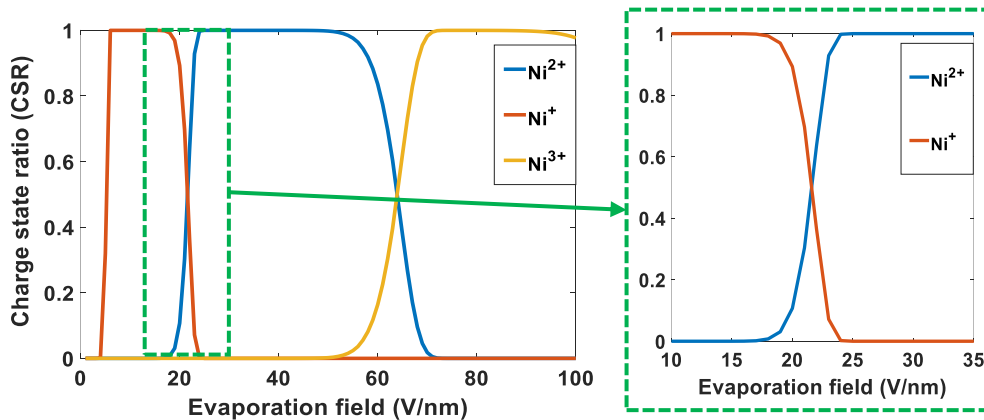


Figure 5-15 : Courbes de Kingham du nickel montrant les valeurs CSR suivant le champ d'évaporation en  $V \cdot nm^{-1}$ . Les courbes orange, bleue et jaune représentent le CSR avec l'espèce  $Ni^+$ ,  $Ni^{2+}$  et  $Ni^{3+}$  au numérateur.

- Chaque atome  $Ni^{2+}$  se voit donc attribué une valeur de champ d'évaporation
- La même chose est faite également pour chaque atome  $H^+$



On notera que pour chaque métal, seule une plage de champ d'évaporation est accessible par la méthode. Cette plage est dépendante de la quantité d'ions nécessaires pour obtenir une mesure de CSR [170]. Par exemple, le choix de 1000 atomes de nickel permet de mesurer des champs électriques entre 17 et 25  $V \cdot nm^{-1}$ . Au-dessus de 25  $V \cdot nm^{-1}$ , le nombre de  $Ni^+$  présent est trop faible, de même pour le  $Ni^{2+}$  en dessous de 17  $V \cdot nm^{-1}$  [170].

Afin de s'assurer que l'algorithme ne comporte pas de biais de position, que les calculs de distance avec les premiers voisins sont corrects et que les valeurs de champ correspondent bien aux courbes de Kingham, nous avons soumis l'algorithme à plusieurs volumes tests. Un exemple est donné ci-dessous, avec un volume d'aluminium composés de 3 précipités de scandium en Figure 5-16a. Nous savons empiriquement que le scandium a une valeur de champ plus élevée que l'aluminium, avec une quantité d' $Al^{2+}$  plus élevée à leur endroit, comme le montre la Figure 5-16b. On s'attend donc à obtenir des valeurs de champs plus élevées localement au niveau des précipités de scandium.

Une comparaison est faite entre le volume obtenue sur le logiciel GPM 3D et celui obtenue sur matlab avec l'algorithme, comme montré Figure 5-16c et Figure 5-16d. Les valeurs de champs sont obtenues avec le ratio  $CSR = Al^{2+} / (Al^{2+} + Al^+)$ , et avec la courbe de Kingham donnée en Figure 5-16e.

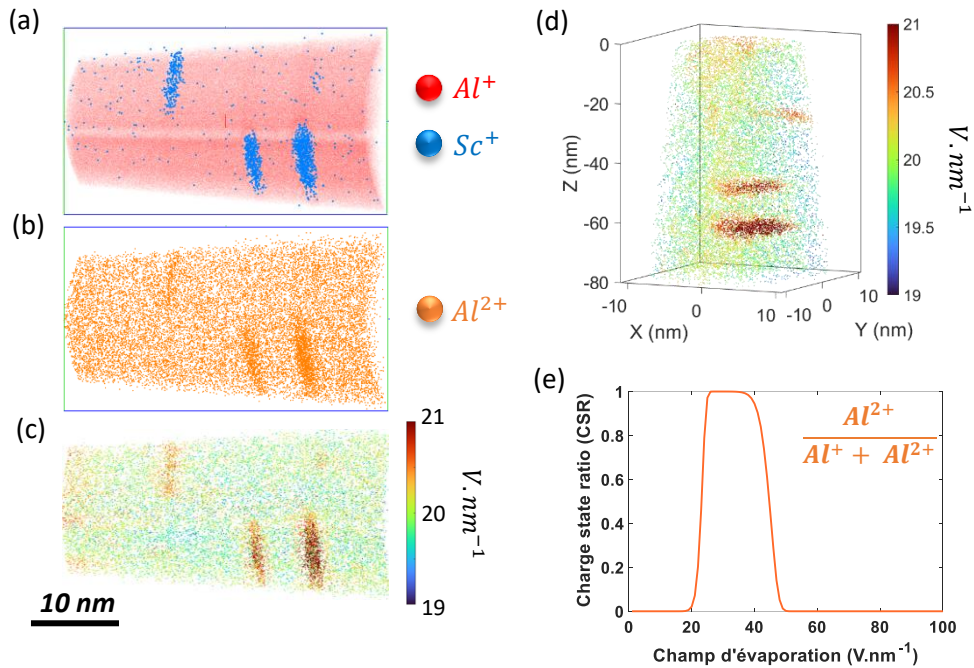


Figure 5-16 : (a) (b) Volume 3D d'un échantillon d'aluminium composé de 3 précipités de scandium sur GPM3D (c) (d) Même volume obtenu sur matlab avec le champ d'évaporation représenté en couleur pour chaque atome  $Al^{2+}$  et (e) courbe de Kingham de l'aluminium avec le  $CSR = Al^{2+} / (Al^+ + Al^{2+})$  utilisé dans l'algorithme.

Chaque atome  $Al^{2+}$  se voit attribuer une valeur de champ d'évaporation. Les résultats montrent effectivement des valeurs de champ d'évaporation plus élevées concernant les précipités, avec des valeurs autour de  $21 - 22 V \cdot nm^{-1}$ , tandis que la matrice d'aluminium présente des champs entre  $19$  et  $20 V \cdot nm^{-1}$ . Notons qu'il est précisé dans l'article de Kingham qu'il existe une incertitude d'environ 20 % sur la mesure absolue du champ électrique. Néanmoins, les valeurs relatives sont correctement reproduites par le modèle. Nous avons un écart de champ entre la matrice et les précipités d'environ  $\sim 2 V \cdot nm^{-1}$  ce qui représente un écart relatif de 10 % du champ d'évaporation de l'aluminium, ce qui est significatif.

Cela met en évidence la capacité de l'algorithme à imager les champs d'évaporation avec une résolution spatiale de quelques nanomètres, permettant ainsi de détecter des variations locales du comportement à l'évaporation.



## 5.4 Abaissement du champ d'évaporation et fragilisation

### 5.4.1 L'influence de l'hydrogène sur le champ d'évaporation

L'algorithme présenté précédemment est appliqué sur quatre cas. La Figure 5-17 présente les différents cas avec les profils de compositions obtenus en SAT ainsi que les volumes reconstruits. Le cas A, en Figure 5-17a correspond à échantillon de nickel analysé sous UHV ( $P \sim 10^{-10} \text{ mbar}$ ). Le cas B en Figure 5-17b représente un cas où l'hydrogène de chambre est présent en surabondance ( $P \sim 10^{-8} \text{ mbar}$ ) jusqu'à 80 % de concentration. Le cas C, représenté en Figure 5-17c, présente un échantillon analysé sous UHV ( $P \sim 10^{-10} \text{ mbar}$ ) après avoir subi une implantation in-situ d'hydrogène, nous avons sélectionné un cas où l'implantation est relativement importante, comme le montre le profil de composition avec un sommet à 40 % de concentration d'hydrogène. Et enfin le cas D, en Figure 5-17d, représente un échantillon implanté puis placé à température ambiante pendant quelques minutes pour être finalement analysé à température cryogénique.



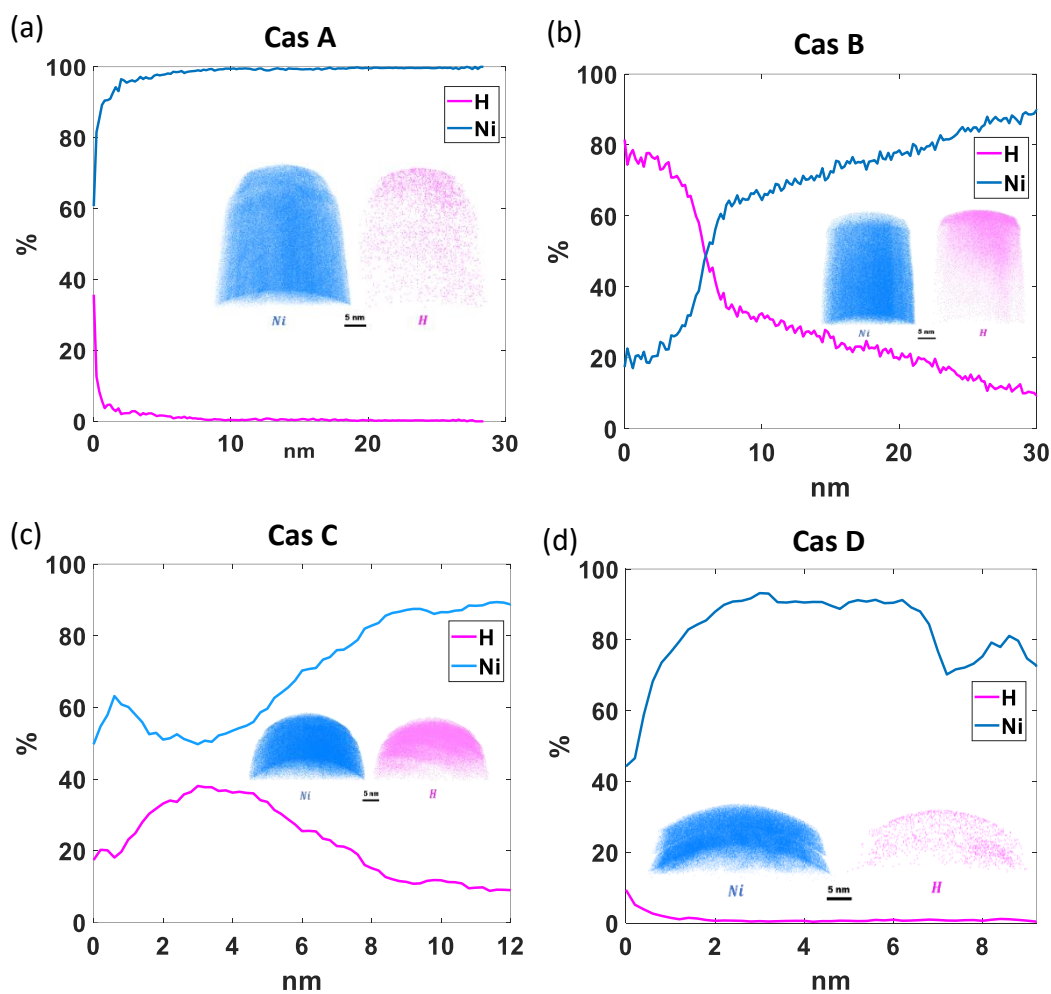


Figure 5-17 : Profil de composition et volume reconstruit dans différents cas d'expériences. (a) Cas A : Échantillon de nickel analysé sous UHV ( $P \sim 10^{-10}$  mbar), (b) Cas B : Échantillon de nickel analysé dans un environnement gazeux avec une surabondance d'hydrogène provenant de la chambre ( $P \sim 10^{-8}$  mbar), (c) Cas C : Échantillon de nickel analysé après implantation in-situ ( $P \sim 10^{-10}$  mbar), et (d) le cas D : Échantillon de nickel analysé après avoir été implanté et remis dans le sas de stockage à température ambiante ( $P \sim 10^{-7}$  mbar) puis analysé sous UHV.

À partir de ces 4 cas, nous procédons donc à l'application de l'algorithme. Les histogrammes des valeurs de champs d'évaporation associés aux ions  $Ni^{2+}$  sont montrés en Figure 5-18.

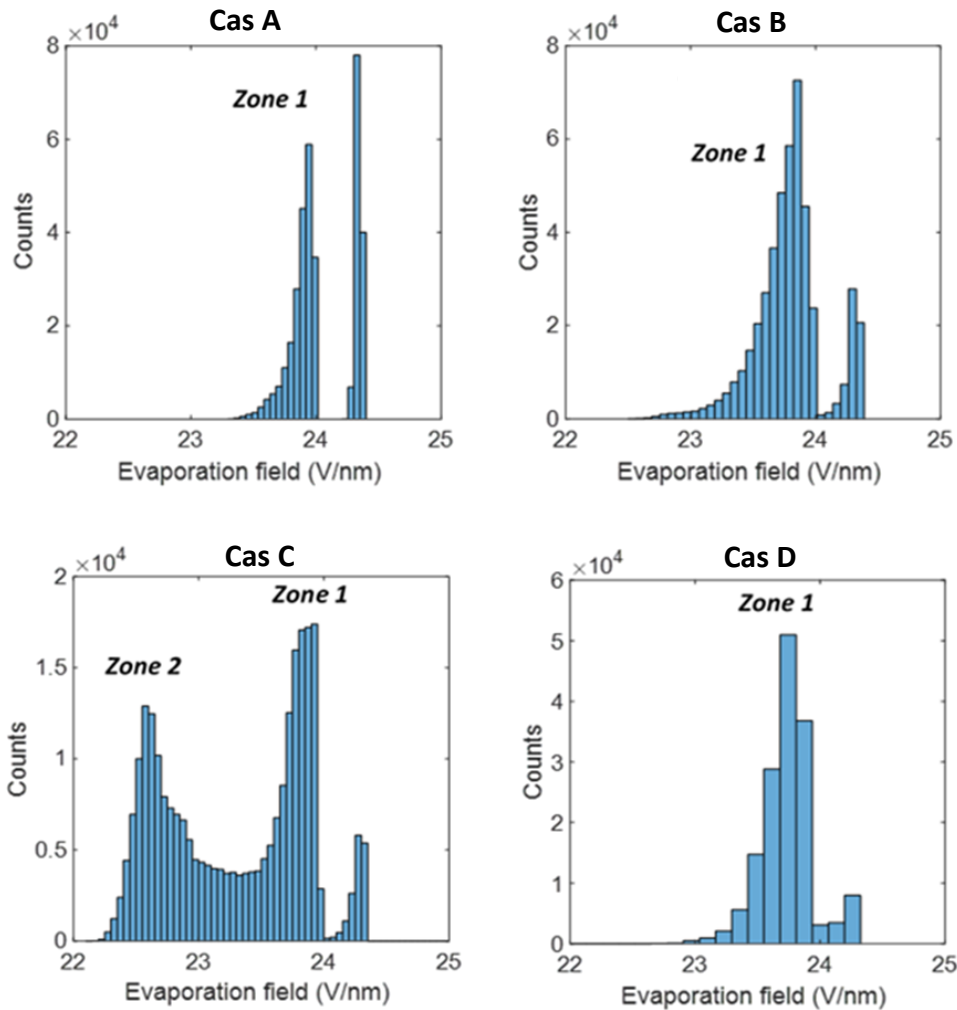


Figure 5-18 : Histogrammes des champs d'évaporation des ions  $Ni^{2+}$  obtenus à partir de l'algorithme et appliqués aux 4 cas présentés précédemment.

On constate premièrement que pour les cas A et B, en Figure 5-18a et 17b, les histogrammes sont relativement similaires, avec une majorité d'ions  $Ni^{2+}$  ayant un champ d'évaporation autour de  $23,8 V \cdot nm^{-1}$  que nous appelons « zone 1 » et une quantité non négligeable de Ni qui obtiennent une valeur de champ d'évaporation élevé autour de  $24,2 V \cdot nm^{-1}$  qui peut s'expliquer par l'émission sur les pôles de faible indices. En comparant les Figure 5-18a et 16b on observe également dans le cas B un étalement de l'histogramme vers les basses valeurs de champ d'évaporation. Dans le cas A, la valeur minimale est de  $23,3 V \cdot nm^{-1}$  alors que dans le cas B nous obtenons environ  $22,6 V \cdot nm^{-1}$ . Concernant le cas C en Figure 5-18c, on observe également la présence de cette même zone 1 autour de  $23,8 V \cdot nm^{-1}$  ainsi que l'apparition d'un second pic de champ d'évaporation autour de  $22,5 V \cdot nm^{-1}$  que l'on appelle « zone 2 ». Veuillez noter également la présence dans l'ensemble des



cas A, B, C et D une faible proportion de  $Ni^{2+}$  ayant un champ d'évaporation plus élevé autour de  $24,3 \text{ V} \cdot \text{nm}^{-1}$  probablement dû à l'émission d'ions au centre des pôles de faibles indices de Miller [278] [279].

Nous avons également appliqué ce même algorithme en prenant comme espèce de référence non pas  $Ni^{2+}$  mais  $H^+$  afin de confirmer que la cause de ce changement de champ d'évaporation des ions  $Ni^{2+}$  est due à l'hydrogène. La démarche est similaire, le CSR est calculé à partir des courbes de Kingham du nickel, mais cette fois l'ion  $H^+$  qui sera considéré au cœur des premiers voisins (Figure 5-19).

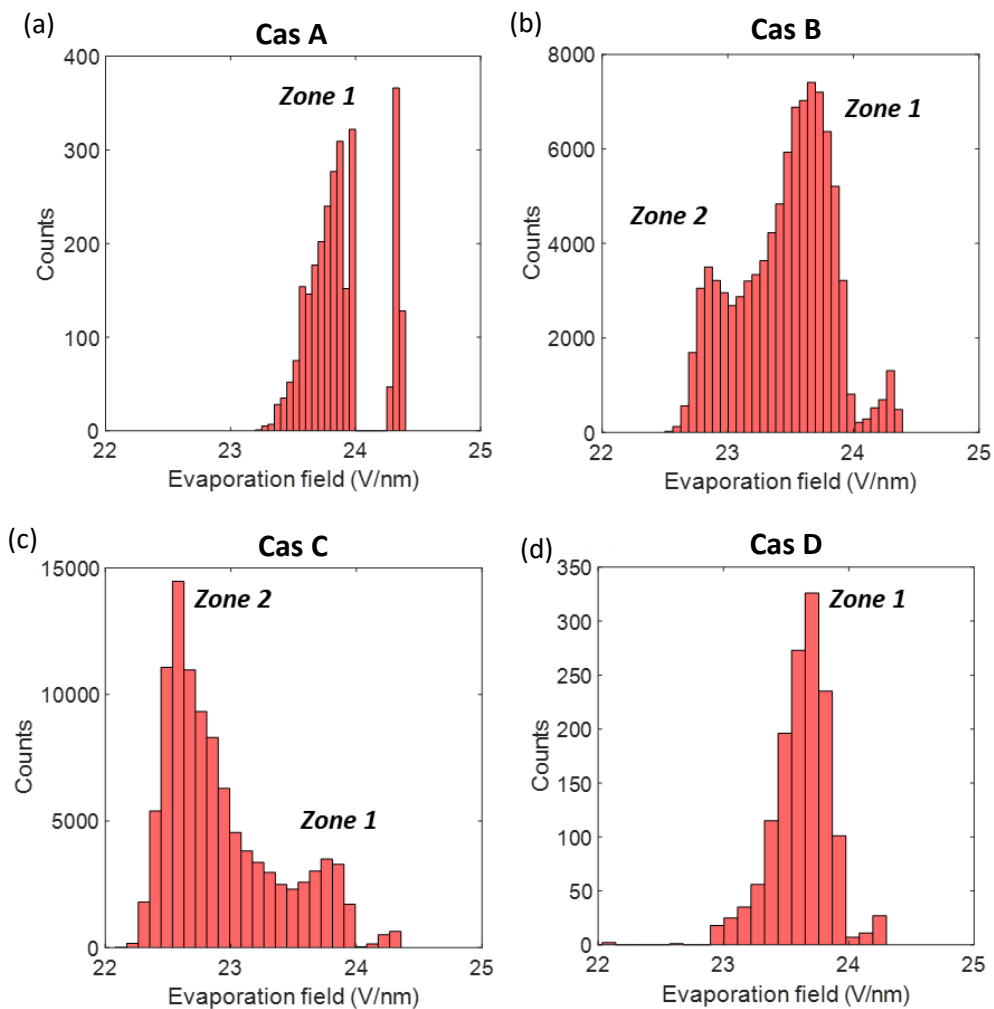


Figure 5-19 : Histogrammes des champs d'évaporation des ions  $H^+$  obtenus à partir de l'algorithme et appliqués aux 4 cas présentés précédemment.



La dynamique et les effets observés précédemment en Figure 5-18 sont confirmés ici. Dans le cas A, en Figure 5-19a, on constate un champ d'évaporation majoritaire autour de  $23,8 \text{ V} \cdot \text{nm}^{-1}$  avec un léger étalement vers les basses valeurs de champ. Pour le cas B, en Figure 5-19b, on note l'apparition d'un second pic autour de  $22,9 \text{ V} \cdot \text{nm}^{-1}$  qui n'était pas visible en Figure 5-18. Dans le cas C l'apparition d'un second pic est visible, en Figure 5-19c, avec la même valeur de champ d'évaporation autour de  $22,5 \text{ V} \cdot \text{nm}^{-1}$ , mais cette fois, ce second pic devient majoritaire. Enfin, le cas D, en Figure 5-19d, est assez similaire au cas D en Figure 5-18d.

En recoupant l'ensemble des informations données en Figure 5-18 et en Figure 5-19, il apparaît que dans le cas B, l'hydrogène de chambre, présent en forte concentration, a tendance à abaisser légèrement le champ d'évaporation du nickel. Cet abaissement est de l'ordre de 3 % pour une concentration de H entre 30 et 80 %. Ensuite, concernant l'hydrogène de pointe, on constate un abaissement de 5,5 % du champ d'évaporation du nickel pour une concentration de H variant de 10 à 40 %.

Dans le but de confirmer si cet abaissement de champ d'évaporation significatif dans le cas C est corrélé à l'hydrogène implanté, on représente le volume 3D de l'échantillon avec les valeurs de champ d'évaporation en Figure 5-20.

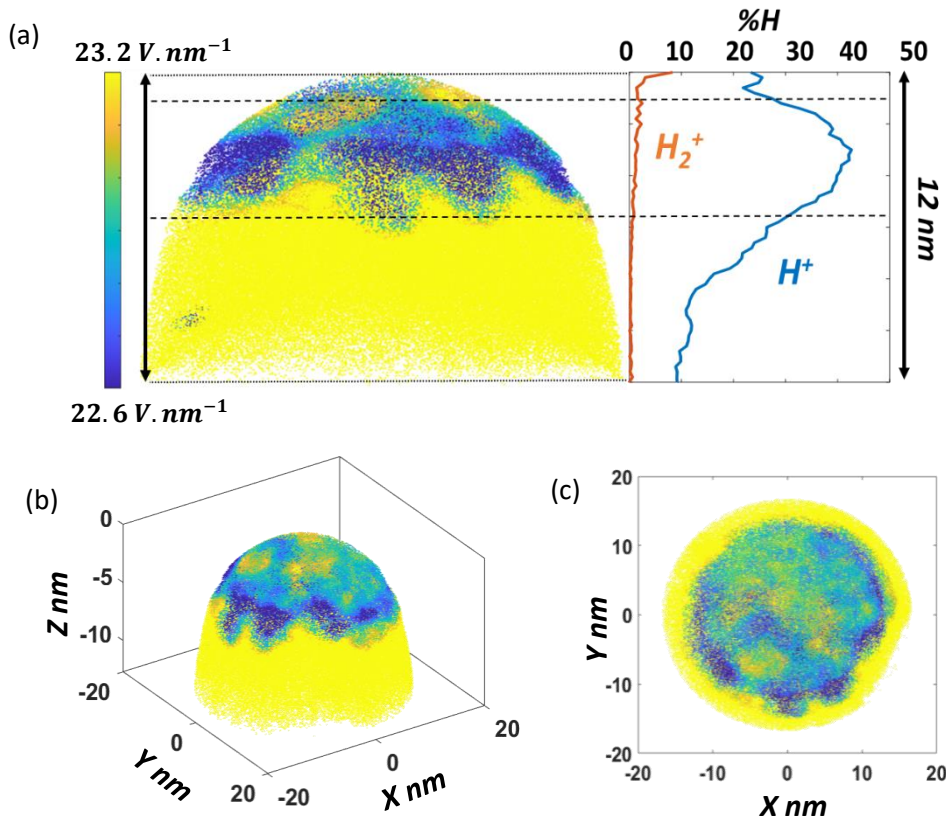


Figure 5-20 : Volume 3D d'un échantillon de nickel dans le cas implanté, avec la représentation en couleur des champs d'évaporation en  $V \cdot nm^{-1}$ . (a) Vue de profil de l'échantillon avec son profil d'implantation d'hydrogène à droite, (b) et (c) vues de dessus et de  $\frac{3}{4}$  de l'échantillon. En jaune, les espèces  $Ni^{2+}$  ayant un haut champ d'évaporation supérieur à  $23,2 V \cdot nm^{-1}$ , en bleue les espèces  $Ni^{2+}$  ayant un champ d'évaporation inférieur à  $22,6 V \cdot nm^{-1}$ .

Dans la Figure 5-20, on observe bien la corrélation entre l'abaissement de ce champ d'évaporation et l'hydrogène implanté, car cela suit le profil d'implantation de l'hydrogène comme représenté en Figure 5-20a. Les Figure 5-20b et 18c nous permet d'observer l'échantillon sous différents angles, nous apportant ainsi une preuve supplémentaire. La zone de faible champ est une coquille sphérique dont la position est bien corrélée à la présence de l'hydrogène implanté.

#### 5.4.2 Abaissement du champ d'évaporation et son seuil

Nous allons donc étudier l'abaissement du champ d'évaporation du nickel pour différents cas implantés représentés en Figure 5-21. Le cas A', en Figure 5-21a, représente un cas de faible

implantation avec une densité d'ions hydrogène implantés d'environ  $11 \text{ ions.nm}^2$ . Ensuite le cas B', en Figure 5-21b, représente un cas d'implantation modéré avec une densité de  $34 \text{ ions.nm}^2$ . Le cas C', un cas d'implantation forte, en Figure 5-21c, avec une densité de  $54 \text{ ions.nm}^2$  et enfin un second cas d'implantation forte autour de  $58 \text{ ions.nm}^2$ , en Figure 5-21d.

Ce qui distingue principalement ces différents cas d'implantation est le champ électrique d'émission d'électrons, plus ce champ est négatif, plus l'émission d'électrons est intense, ce qui augmente la quantité d'ions implantés.

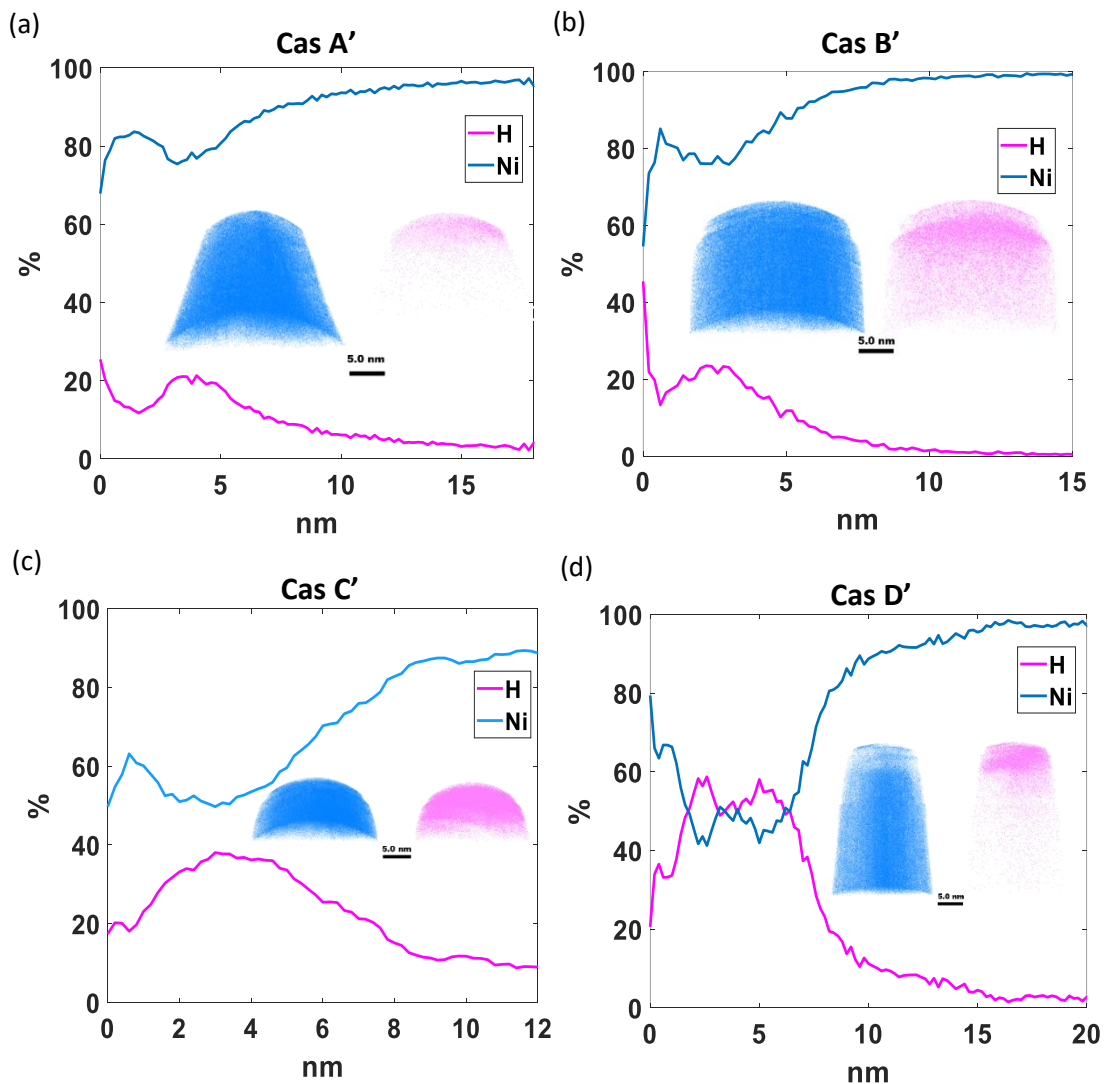


Figure 5-21 : Profil de composition et volume 3D des différents cas d'implantation d'hydrogène dans du nickel sous différentes conditions d'implantation. (a) Faible implantation,  $t = 1 \text{ min}$ ,  $E = -8 \text{ V/nm}$ ,  $f = 10 \text{ kHz}$ , (b) Implantation modérée,  $t = 1 \text{ min}$ ,  $E = -9 \text{ V/nm}$ ,  $f = 10 \text{ kHz}$ , (c) Forte implantation,  $t = 1 \text{ min}$ ,  $E = -10 \text{ V/nm}$ ,  $f = 10 \text{ kHz}$ , (d) Seconde forte implantation,  $t = 30 \text{ sec}$ ,  $E = -10,5 \text{ V/nm}$ ,  $f = 10 \text{ kHz}$ .



Maintenant que ces quatre cas d'implantation sont présentés, nous appliquons l'algorithme afin d'obtenir les valeurs de champ d'évaporation du  $Ni^{2+}$  au sein des profils d'implantation. Ci-dessous, en Figure 5-22, voici le graphique représentant ces valeurs de champs suivant la quantité d'ions implantés.

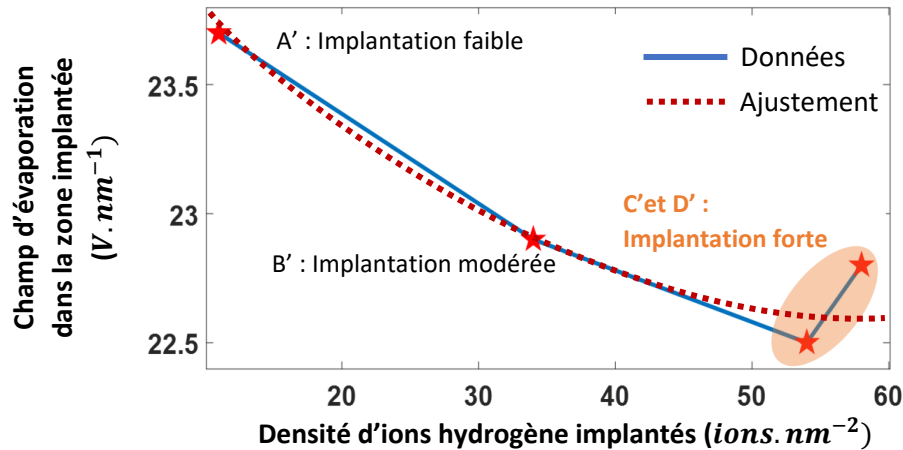


Figure 5-22 : Champ d'évaporation dans la région implantée en fonction de la densité d'hydrogène implantée pour 4 cas d'implantation.

Lors de l'étude du champ d'évaporation pour différents cas d'implantation, nous avons observé une saturation dans la diminution de ce champ, comme illustré à la Figure 5-22. Notre attention se porte sur la zone implantée, correspondant aux 5 premiers nanomètres de la pointe. Dans le cas A', la densité d'ions  $Ni^{2+}$  collectés dans cette région, montre un champ d'évaporation proche de  $23,8 V.nm^{-1}$ . Dans le cas B', cette valeur de champ réduite est d'environ  $22,9 V.nm^{-1}$ . Concernant les cas C' et D', nous observons une saturation de cette diminution, située entre  $22,5$  et  $22,7 V.nm^{-1}$ , malgré une implantation forte avec une concentration maximale en H dépassant 50 - 55 % de l'échantillon localement.

#### 5.4.3 Cause de l'abaissement du champ d'évaporation

La raison de cet abaissement plus important du champ d'évaporation dans les cas d'implantation pourrait provenir de la création de défauts ou de la formation d'hydrure. La présence de nombreux



défauts dans l'échantillon facilitant l'évaporation des atomes, nécessitant donc un champ d'évaporation plus bas. La formation d'hydrure pourrait également fragiliser l'échantillon et donc faire diminuer le champ nécessaire pour évaporer l'échantillon.

#### *5.4.3.1 Quantité de défauts au sein du profil*

Nous avons donc dans un premier temps étudié la création de défauts au sein du profil implanté estimant le nombre de déplacements par atome (dpa) dans le profil d'implantation (Plus de détails dans le chapitre 4 en section 4.3.6). Nous obtenons, avec l'aide du logiciel SRIM, différentes valeurs de dpa pour différents cas de fluence, les valeurs sont résumées ci-dessous, dans le Tableau 5-5.

<b>Fluence (<i>ions. nm<sup>2</sup></i>)</b>	<b>dpa dans le profil d'implantation (%)</b>
11	0,16
34	0,40
50	0,56
60	0,72

*Tableau 5-5 : Valeurs de dpa dans le profil d'implantation pour différents cas de fluence.*

À partir de ces faibles valeurs de dpa obtenues, nous pouvons conclure que l'influence des défauts sur la diminution du champ d'évaporation est relativement faible. Les défauts sont peu nombreux là où le champ est le plus réduit ; ils sont essentiellement présents dans les premières couches atomiques comme montré en Figure 5-23 avec l'aide du logiciel SRIM. Nous pouvons donc raisonnablement penser qu'ils ne sont pas la cause principale de cette réduction du champ d'évaporation.



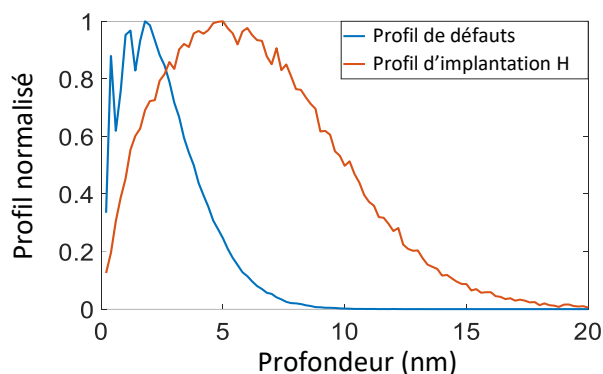


Figure 5-23 : Profil de défaut créés durant l'implantation obtenu avec la simulation SRIM en bleu et le profil d'implantation simulé dans le cas C'en orange.

On constate qu'au cœur du profil implanté, le profil de défaut créés est réduit. La majorité des défauts créés durant l'implantation sont situés quelques couches atomiques en amont. Il est donc peu probable que l'abaissement du champ d'évaporation soit dû à la création de défauts.

#### 5.4.3.2 Formation d'hydrure

Concernant la formation d'hydrure au sein du profil implanté, elle reste relativement faible. En effet la présence d'hydrure  $NiH$  est extrêmement faible dans l'analyse SAT, comme montré dans la Figure 5-24a et Figure 5-24b, avec une composition moyenne de 0,53 %. Cependant, les impacts multiples représentent environ 11 % des événements (Figure 5-24c). Il est donc possible que la phase  $NiH$  se dissocie en deux espèces  $Ni$  et  $H$  durant le vol, entraînant d'avantage d'impacts multiples. Par conséquent, nous nous concentrerons sur ces impacts multiples. Il convient de noter ici qu'il est impossible d'étudier directement la dynamique de dissociation en utilisant le diagramme de Saxey [280] en raison de la présence du reflectron sur l'instrument. Nous comparons donc les atomes de  $H$  provenant d'impacts multiples  $Ni - H$ , que l'on appelle «  $H(Ni)$  ». Ensuite, nous divisons par le nombre total d'atomes  $H$  dans l'analyse, que l'on appelle «  $H(total)$  » en fonction de la profondeur, pour obtenir le ratio  $H(Ni) / H(total)$  montré dans la Figure 5-24d.

Ce ratio représente la formation potentielle maximale de la phase d'hydrure  $NiH$  en fonction de la profondeur. Nous observons un décalage entre ce ratio et le profil implanté dans la Figure 5-24a dont

le maximum se situe à 4 nm et le profil  $H(Ni)$  dans la Figure 5-24e dont le maximum se trouve autour de 7-8 nm.

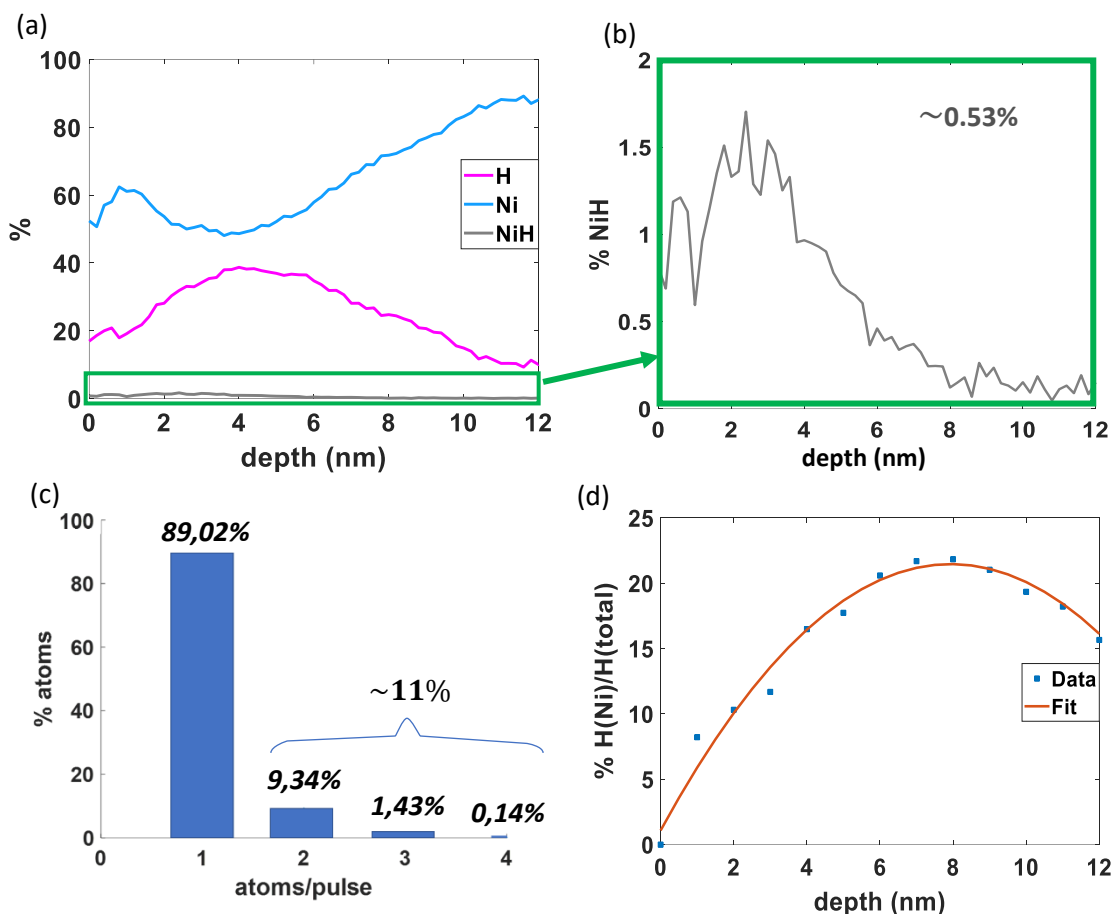


Figure 5-24 : (a) Profil de composition du cas C, avec comme espèce, Ni, H et NiH en fonction de la profondeur d'analyse en SAT, (b) Zoom sur la concentration de NiH en fonction de la profondeur dans le cas C, (c) Histogramme des impacts multiples, (d) Ratio entre H provenant des impacts multiples Ni-H «  $H(Ni)$  » et le H total en fonction de la profondeur  $H(total)$ .

L'abaissement du champ d'évaporation suit donc le profil implanté et non la potentiel formation d'hydrure  $H(Ni) / H(total)$ , ni le profil de défaut. Autrement dit, l'abaissement du champ d'évaporation semble être lié à l'hydrogène piégé au milieu des atomes de nickel, donc en solution solide ( $\alpha$ ) plutôt qu'en hydrure ( $\beta$ ).



#### 5.4.4 Champ d'évaporation et énergie de cohésion

Dans cette partie nous allons étudier le lien qui existe entre l'énergie de cohésion et le champ d'évaporation. Pour ce faire, nous nous appuyerons principalement sur deux modèles d'évaporation présentés et détaillés dans le chapitre 2.

Le premier modèle que nous prendrons est celui, connu comme le modèle de Muller, établi en 1956 [123] (eq. 5.5) :

$$E_{evap} = \frac{4\pi\epsilon_0}{n^3 e^3} (\Lambda + \sum_n I_n - n\phi_e)^2 \quad \text{eq. 5.5}$$

Ce modèle d'évaporation est l'un des plus couramment utilisés dans la communauté de la sonde atomique. Il considère que le champ nécessaire à l'évaporation d'un atome peut être décrit comme une somme de terme prenant en compte, l'énergie de cohésion des atomes, l'énergie requise pour ioniser un atome, en tenant compte de l'énergie libérée par l'électrons arraché de l'atome.

Le second modèle d'évaporation est celui de McMullen, établi plus récemment en 1987 [160]. Ce modèle existe en 3 dimensions mais pour des raisons de simplicité nous conserverons celui à unidimensionnelle dans la suite (eq. 5.6) :

$$E_{evap} = \left(\frac{2}{e} \frac{\alpha}{\epsilon_0 l}\right)^{1/2} \propto \left(\frac{\Lambda \cdot C_{11}}{r_{WS}^3}\right)^{1/4} \quad \text{eq. 5.6}$$

Pour plus de détails sur ces deux modèles, ils sont présentés dans le chapitre 2 en section 1.2.2. Bien que ces deux modèles d'évaporation soient différents, on constate qu'ils partagent un terme en commun, noté  $\Lambda$ , qui n'est autre que l'énergie de cohésion, exprimée en eV. Ce terme fondamental et essentiel souligne que lorsque l'on observe un abaissement du champ d'évaporation, cela reflète un abaissement de l'énergie de cohésion.

Cette observation est corroborée avec l'ensemble de la littérature présentée dans chapitre 1, où il est démontré que l'hydrogène influence l'énergie de cohésion entre les atomes du réseau.

Pour évaluer cette influence dans notre cas, on décide d'estimer l'énergie de cohésion dans le profil implanté. En Figure 5-25a, Figure 5-25b et Figure 5-25c est représenté respectivement, le volume 3D de l'échantillon, le profil de concentration en hydrogène ainsi que le champ d'évaporation estimé à l'aide l'algorithme. Nous avons ensuite normalisé le champ de sorte à obtenir un champ maximal de valeur 1 (Figure 5-25d), correspondant à une profondeur supérieure à 10 nm. A ce champ maximal, on attribue l'énergie de cohésion théorique du nickel pur de 4,44 eV [281], on considère à cet endroit l'influence de l'hydrogène négligeable (%H < 10 %) et être en dehors du profil implanté. L'abaissement de l'énergie de cohésion avec le champ est obtenu suivant la profondeur. Ce protocole est réalisé pour les deux modèles d'évaporation, révélant des variations dans l'abaissement de l'énergie de cohésion selon les équations 5 et 6, représenté en Figure 5-25e.

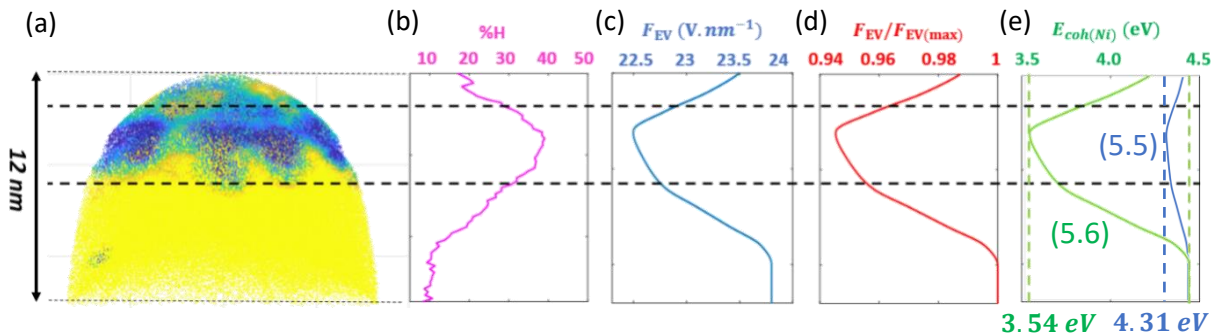


Figure 5-25 : (a) Reconstruction 3D de l'analyse de Ni implanté, (b) Profil de concentration de H, (c) Champ d'évaporation estimé avec CSR, (d) Champ d'évaporation normalisé, et (e) Estimation de l'énergie de cohésion  $E_{coh}$  du nickel suivant deux modèles de champ d'évaporation. La courbe bleue et verte représente l'énergie de cohésion suivant le premier modèle (eq. 5.3) et le second (eq. 5.4) respectivement.

On obtient un abaissement de l'énergie de cohésion du nickel, passant de 4,44 eV à 4,31 eV pour le premier modèle (eq. 5.7) et un abaissement jusqu'à 3,54 eV selon le second (eq. 5.8).

En termes relatifs, cela correspond à une diminution respectivement de 0,67 % et de 20,2 %. Ces résultats sont cohérents avec la littérature, qui rapporte des réductions de l'énergie de cohésion allant jusqu'à 20 % en présence d'hydrogène [43]. Ainsi notre étude par sonde atomique confirme le phénomène de « fragilisation » par l'hydrogène à l'échelle très locale grâce aux différentes expériences réalisées et à l'algorithme mis en place.



## 5.5 Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de fragilisation par l'hydrogène. Tout d'abord, avec l'étude de l'impact de l'hydrogène sur la morphologie des échantillons qui a montré un gonflement relativement important dans certains cas. Un cas très rare a été observé avec le nickel révélant un gonflement significatif observé au MET et de nombreux cas de gonflement dans le cas du titane. Il a été observé également que, lors de l'implantation d'hydrogène il pouvait y avoir une formation d'hydrure mais dans des proportions relativement faible (<10 %), un nombre de déplacement par atomes au sein du profil implanté également faible (<0,72 %).

Dans un second temps, dans le but de déterminer un critère permettant de distinguer les origines du signal d'hydrogène, un algorithme a été développé et appliqué dans différents cas. Une étude sur le champ d'évaporation locale a montré un abaissement plus marqué du champ d'évaporation en présence d'hydrogène provenant de la pointe.

L'explication actuellement donnée, qui s'appuie à la fois sur la théorie de l'évaporation et la littérature à propos de la fragilisation par l'hydrogène, indique que l'hydrogène abaisse l'énergie de cohésion entre les atomes de nickel, entraînant un abaissement du champ d'évaporation. Selon le modèle d'évaporation choisi, l'abaissement de l'énergie de cohésion varie de 0,6 à 20 %. Il a également été observé qu'il existe un seuil concernant cet abaissement de champ jusqu'à 6 % lorsque l'hydrogène provient de la pointe, et seulement 3 % lorsque l'hydrogène provient de la chambre.



## 5.6 Bibliographie

- [1] <https://www.ecosources.org/stockage-hydrogene> consulté le 12/04/24.
- [2] Y. Fukai, *The metal-hydrogen system: basic bulk properties*, 2nd rev. and Updated ed. in Springer series in materials science, no. 21. Berlin ; New York: Springer, 2005.
- [3] *Images obtenues sur le site* : <https://www.lesechos.fr/2014/11/toyota-lance-mirai-sa-premiere-voiture-a-hydrogene-313840>, consulté le 10/05/24.
- [4] *Image obtenue sur le site* <https://www.ariane.group/fr/>, consulté le 10/05/24.
- [5] *Photos obtenues sur le site* : *Challenger 1986 : une catastrophe en plein ciel pour la fin d'un rêve « étoilé »* ([radiofrance.fr](http://radiofrance.fr)) consulté le 15/05/24.
- [6] A. A. Pisarev, « Hydrogen adsorption on the surface of metals », in *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies*, Elsevier, 2012, p. 3-26. doi: 10.1533/9780857095374.1.3.
- [7] J. K. Norskov, « THEORETICAL ASPECTS OF SURFACE REACTIONS ».
- [8] R. M. Latanision et J. R. Pickens, Éd., *Atomistics of Fracture*. Boston, MA: Springer US, 1983. doi: 10.1007/978-1-4613-3500-9.
- [9] P. Nordlander, « HYDROGEN ADSORPTION ON METAL SURFACES ».
- [10] S. Trasatti, « Electronegativity, work function, and heat of adsorption of hydrogen on metals », *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, vol. 68, n° 0, p. 229, 1972, doi: 10.1039/f19726800229.
- [11] P. Ferrin, S. Kandoi, A. U. Nilekar, et M. Mavrikakis, « Hydrogen adsorption, absorption and diffusion on and in transition metal surfaces: A DFT study », *Surface Science*, vol. 606, n° 7-8, p. 679-689, avr. 2012, doi: 10.1016/j.susc.2011.12.017.
- [12] J. Sólyom, *Fundamentals of the Physics of Solids: Volume 3 - Normal, Broken-Symmetry, and Correlated Systems*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. doi: 10.1007/978-3-642-04518-9.
- [13] Yu. M. Dergachev, « A model of hydrogen absorption by metals », *Inorg Mater*, vol. 45, n° 8, p. 863-866, août 2009, doi: 10.1134/S002016850908007X.
- [14] D. Chandra, « Intermetallics for hydrogen storage », in *Solid-State Hydrogen Storage*, Elsevier, 2008, p. 315-356. doi: 10.1533/9781845694944.4.315.
- [15] T. R. Somo, T. C. Maponya, M. W. Davids, M. J. Hato, M. V. Lototskyy, et K. D. Modibane, « A Comprehensive Review on Hydrogen Absorption Behaviour of Metal Alloys Prepared through Mechanical Alloying », *Metals*, vol. 10, n° 5, p. 562, avr. 2020, doi: 10.3390/met10050562.
- [16] A. Fick, « Ueber Diffusion », *Annalen der Physik*, vol. 170, n° 1, p. 59-86, janv. 1855, doi: 10.1002/andp.18551700105.
- [17] S. Arrhenius, « ON THE REACTION VELOCITY OF THE INVERSION OF CANE SUGAR BY ACIDS », in *Selected Readings in Chemical Kinetics*, Elsevier, 1967, p. 31-35. doi: 10.1016/B978-0-08-012344-8.50005-2.
- [18] E. Wimmer *et al.*, « Temperature-dependent diffusion coefficients from *ab initio* computations: Hydrogen, deuterium, and tritium in nickel », *Phys. Rev. B*, vol. 77, n° 13, p. 134305, avr. 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.77.134305.
- [19] M. R. Louthan, J. A. Donovan, et G. R. Caskey, « Hydrogen diffusion and trapping in nickel », *Acta Materialia*, vol. 23, p. 745-749, juin 1975.
- [20] Y.-N. Liu, T. Wu, Y. Yu, X.-C. Li, X. Shu, et G.-H. Lu, « Hydrogen diffusion in tungsten: A molecular dynamics study », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 455, n° 1-3, p. 676-680, déc. 2014, doi: 10.1016/j.jnucmat.2014.09.003.



- [21] A. Rokhmanenkov, « Modeling of nonlinear hydrogen diffusion in titanium hydrides TiH<sub>x</sub> », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n° 35, p. 22610-22614, août 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.04.085.
- [22] J. Y. Choi, « Diffusion of hydrogen in iron », *Metall Trans*, vol. 1, n° 4, p. 911-919, avr. 1970, doi: 10.1007/BF02811773.
- [23] H. Hagi, Y. Hayashi, et N. Ohtani, « Diffusion Coefficient of Hydrogen in Pure Iron between 230 and 300 K », *Trans. JIM*, vol. 20, n° 7, p. 349-357, 1979, doi: 10.2320/matertrans1960.20.349.
- [24] W. Beck, J. O. Bockris, J. McBreen, et L. Nanis, « Hydrogen permeation in metals as a function of stress, temperature and dissolved hydrogen concentration », *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 290, n° 1421, p. 220-235, févr. 1966, doi: 10.1098/rspa.1966.0046.
- [25] H. Peisl, « Lattice strains due to hydrogen in metals », in *Hydrogen in Metals I*, vol. 28, G. Alefeld et J. Völkl, Éd., in Topics in Applied Physics, vol. 28., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1978, p. 53-74. doi: 10.1007/3540087052\_42.
- [26] M. W. Davids, M. Lototskyy, A. Nechaev, Q. Naidoo, M. Williams, et Y. Klochko, « Surface modification of TiFe hydrogen storage alloy by metal-organic chemical vapour deposition of palladium », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, n° 16, p. 9743-9750, août 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.05.036.
- [27] F. R. Boer, W. C. M. Mattens, R. Boom, A. R. Miedema, et A. K. Niessen, *Cohesion in metals*, North-Holland., vol. 1. in Cohesion and Structure, no. 1, vol. 1. 1988.
- [28] D. G. Ivey et D. O. Northwood, « Storing energy in metal hydrides: a review of the physical metallurgy », *J Mater Sci*, vol. 18, n° 2, p. 321-347, févr. 1983, doi: 10.1007/BF00560621.
- [29] A. Andreasen, *Predicting formation enthalpies of metal hydrides*. 2004.
- [30] M. L. Wayman et G. C. Weatherly, « The H-Ni (Hydrogen-Nickel) system », *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 10, n° 5, p. 569-580, oct. 1989, doi: 10.1007/BF02882416.
- [31] Y. Sakamoto, « Nickel-Hydrogen System », *SSP*, vol. 73-75, p. 137-206, août 2000, doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.73-75.137.
- [32] A. Andreasen, *Predicting formation enthalpies of metal hydrides*. 2004.
- [33] P. C. P. Bouten et A. R. Miedema, « On the heats of formation of the binary hydrides of transition metals », *Journal of the Less Common Metals*, vol. 71, n° 1, p. 147-160, mai 1980, doi: 10.1016/0022-5088(80)90110-1.
- [34] J. F. Herbst, « On extending Miedema's model to predict hydrogen content in binary and ternary hydrides », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 337, n° 1-2, p. 99-107, mai 2002, doi: 10.1016/S0925-8388(01)01939-9.
- [35] M. Dornheim, « Thermodynamics of Metal Hydrides: Tailoring Reaction Enthalpies of Hydrogen Storage Materials », in *Thermodynamics - Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases*, J. C. Moreno Piraján, Éd., InTech, 2011. doi: 10.5772/21662.
- [36] Y. F. Jiang, B. Zhang, Y. Zhou, J. Q. Wang, E.-H. Han, et W. Ke, « Atom probe tomographic observation of hydrogen trapping at carbides/ferrite interfaces for a high strength steel », *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 34, n° 8, p. 1344-1348, août 2018, doi: 10.1016/j.jmst.2017.11.008.
- [37] M. Wang, E. Akiyama, et K. Tsuzaki, « Effect of hydrogen on the fracture behavior of high strength steel during slow strain rate test », *Corrosion Science*, vol. 49, n° 11, p. 4081-4097, nov. 2007, doi: 10.1016/j.corsci.2007.03.038.
- [38] A. Shibata, T. Matsuoka, A. Ueno, et N. Tsuji, « Fracture surface topography analysis of the hydrogen-related fracture propagation process in martensitic steel », *Int J Fract*, vol. 205, n° 1, p. 73-82, mai 2017, doi: 10.1007/s10704-017-0182-6.



- [39] L. Chen, S.-J. Lee, et B. C. De Cooman, « Mechanical Properties of H-charged Fe<sup>18</sup>Mn<sup>1</sup>Al<sup>1.5</sup>C<sup>0.6</sup> TWIP Steel », *ISIJ Int.*, vol. 52, n° 9, p. 1670-1677, 2012, doi: 10.2355/isijinternational.52.1670.
- [40] J. S. Kim, Y. H. Lee, D. L. Lee, K.-T. Park, et C. S. Lee, « Microstructural influences on hydrogen delayed fracture of high strength steels », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 505, n° 1-2, p. 105-110, avr. 2009, doi: 10.1016/j.msea.2008.11.040.
- [41] M. L. Martin, J. A. Fenske, G. S. Liu, P. Sofronis, et I. M. Robertson, « On the formation and nature of quasi-cleavage fracture surfaces in hydrogen embrittled steels », *Acta Materialia*, vol. 59, n° 4, p. 1601-1606, févr. 2011, doi: 10.1016/j.actamat.2010.11.024.
- [42] J. B. Condon et T. Schober, « Hydrogen bubbles in metals », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 207, p. 1-24, déc. 1993, doi: 10.1016/0022-3115(93)90244-S.
- [43] S. Wang, M. L. Martin, I. M. Robertson, et P. Sofronis, « Effect of hydrogen environment on the separation of Fe grain boundaries », *Acta Materialia*, vol. 107, p. 279-288, avr. 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.01.067.
- [44] H. C. H. Carpenter, « The effect of occluded hydrogen on the tensile strength of iron », vol. 112, n° 6, p. 182-195, 1926.
- [45] M. L. Fullarton, R. E. Voskoboïnikov, et S. C. Middleburgh, « Hydrogen accommodation in -iron and nickel », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 587, p. 794-799, févr. 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.10.169.
- [46] R. Nazarov, T. Hickel, et J. Neugebauer, « *Ab initio* study of H-vacancy interactions in fcc metals: Implications for the formation of superabundant vacancies », *Phys. Rev. B*, vol. 89, n° 14, p. 144108, avr. 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.89.144108.
- [47] R. Nazarov, T. Hickel, et J. Neugebauer, « *Ab initio* study of H-vacancy interactions in fcc metals: Implications for the formation of superabundant vacancies », *Phys. Rev. B*, vol. 89, n° 14, p. 144108, avr. 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.89.144108.
- [48] G. P. Tiwari et R. V. Patil, « A correlation between vacancy formation energy and cohesive energy », *Scripta METALLURGICA*, vol. 9, n° 8, p. 833-836, 1975.
- [49] R. Nazarov, T. Hickel, et J. Neugebauer, « Vacancy formation energies in fcc metals: Influence of exchange-correlation functionals and correction schemes », *Phys. Rev. B*, vol. 85, n° 14, p. 144118, avr. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.85.144118.
- [50] M. Doyama et J. S. Koehler, « The relation between the formation energy of a vacancy and the nearest neighbor interactions in pure metals and liquid metals », *Acta Metallurgica*, vol. 24, n° 9, p. 871-879, sept. 1976, doi: 10.1016/0001-6160(76)90055-9.
- [51] T. Hiroi, Y. Fukai, et K. Mori, « The phase diagram and superabundant vacancy formation in Fe-H alloys revisited », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 404-406, p. 252-255, déc. 2005, doi: 10.1016/j.jallcom.2005.02.076.
- [52] Y. Fukai, *The metal-hydrogen system: basic bulk properties*, 2nd rev. and Updated ed. in Springer series in materials science, no. 21. Berlin ; New York: Springer, 2005.
- [53] A. Zinbi et A. Bouchou, « Delayed cracking in 301 austenitic steel after bending process: Martensitic transformation and hydrogen embrittlement analysis », *Engineering Failure Analysis*, vol. 17, n° 5, p. 1028-1037, juill. 2010, doi: 10.1016/j.engfailanal.2009.11.007.
- [54] M. Ohata, T. Omura, et F. Minami, « Weibull Model for Hydrogen-induced Fracture of High Strength Steel », *ISIJ Int.*, vol. 52, n° 2, p. 323-328, 2012, doi: 10.2355/isijinternational.52.323.
- [55] P. Novak, R. Yuan, B. P. Somerday, P. Sofronis, et R. O. Ritchie, « A statistical, physical-based, micro-mechanical model of hydrogen-induced intergranular fracture in





- steel », *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 58, n° 2, p. 206-226, févr. 2010, doi: 10.1016/j.jmps.2009.10.005.
- [56] T. Matsumoto, J. Eastman, et H. K. Birnbaum, « DIRECT OBSERVATIONS OF ENHANCED DISLOCATION MOBILITY DUE TO HYDROGEN », vol. 15, n° 9.
- [57] M. Dadfarnia, M. L. Martin, A. Nagao, P. Sofronis, et I. M. Robertson, « Modeling hydrogen transport by dislocations », *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 78, p. 511-525, mai 2015, doi: 10.1016/j.jmps.2015.03.002.
- [58] D. Xie *et al.*, « Hydrogenated vacancies lock dislocations in aluminium », *Nat Commun*, vol. 7, n° 1, p. 13341, nov. 2016, doi: 10.1038/ncomms13341.
- [59] T. E. García, C. Rodríguez, F. J. Belzunce, et I. I. Cuesta, « Effect of hydrogen embrittlement on the tensile properties of CrMoV steels by means of the small punch test », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 664, p. 165-176, mai 2016, doi: 10.1016/j.msea.2016.03.134.
- [60] D. G. Chakrapani et E. N. Pugh, « Hydrogen embrittlement in a Mg-Al alloy », *Metall Trans A*, vol. 7, n° 2, p. 173-178, févr. 1976, doi: 10.1007/BF02644454.
- [61] E. Martínez-Pañeda, Z. D. Harris, S. Fuentes-Alonso, J. R. Scully, et J. T. Burns, « On the suitability of slow strain rate tensile testing for assessing hydrogen embrittlement susceptibility », *Corrosion Science*, vol. 163, p. 108291, févr. 2020, doi: 10.1016/j.corsci.2019.108291.
- [62] L. Liu, C. Zhai, C. Lu, W. Ding, A. Hirose, et K. F. Kobayashi, « Study of the effect of  $\delta$  phase on hydrogen embrittlement of Inconel 718 by notch tensile tests », *Corrosion Science*, vol. 47, n° 2, p. 355-367, févr. 2005, doi: 10.1016/j.corsci.2004.06.008.
- [63] « Tiwari et al. - 2000 - A study of internal hydrogen embrittlement of steel.pdf ».
- [64] M. Nagumo, « Hydrogen related failure of steels – a new aspect », *Materials Science and Technology*, vol. 20, n° 8, p. 940-950, août 2004, doi: 10.1179/026708304225019687.
- [65] R. B. McLellan et Z. R. Xu, « Hydrogen-induced vacancies in the iron lattice », *Scripta Materialia*, vol. 36, n° 10, p. 1201-1205, mai 1997, doi: 10.1016/S1359-6462(97)00015-8.
- [66] K. Sakaki *et al.*, « The effect of hydrogen on vacancy generation in iron by plastic deformation », *Scripta Materialia*, vol. 55, n° 11, p. 1031-1034, déc. 2006, doi: 10.1016/j.scriptamat.2006.08.030.
- [67] T. Neeraj, R. Srinivasan, et J. Li, « Hydrogen embrittlement of ferritic steels: Observations on deformation microstructure, nanoscale dimples and failure by nanovoiding », *Acta Materialia*, vol. 60, n° 13-14, p. 5160-5171, août 2012, doi: 10.1016/j.actamat.2012.06.014.
- [68] M. L. Martin, I. M. Robertson, et P. Sofronis, « Interpreting hydrogen-induced fracture surfaces in terms of deformation processes: A new approach », *Acta Materialia*, vol. 59, n° 9, p. 3680-3687, mai 2011, doi: 10.1016/j.actamat.2011.03.002.
- [69] J. P. Chateau, D. Delafosse, et T. Magnin, « Numerical simulations of hydrogen–dislocation interactions in fcc stainless steels. Part II: hydrogen effects on crack tip plasticity at a stress corrosion crack », *Acta Materialia*, 2002.
- [70] J. P. Chateau, D. Delafosse, et T. Magnin, « Numerical simulations of hydrogen–dislocation interactions in fcc stainless steels. Part I: hydrogen–dislocation interactions in bulk crystals », *Acta Materialia*, 2002.
- [71] H. Matsui, H. Kimura, et S. Moriya, « The effect of hydrogen on the mechanical properties of high purity iron I. Softening and hardening of high purity iron by hydrogen charging during tensile deformation », *Materials Science and Engineering*, vol. 40, n° 2, p. 207-216, oct. 1979, doi: 10.1016/0025-5416(79)90191-5.



- [72] N. M. Vlasov et V. A. Zaznoba, « The effect of hydrogen atoms on the mobility of edge dislocations », *Phys. Solid State*, vol. 41, n° 3, p. 404-406, mars 1999, doi: 10.1134/1.1130791.
- [73] A. H. Cottrell et B. A. Bilby, « Dislocation Theory of Yielding and Strain Ageing of Iron », *Proc. Phys. Soc. A*, vol. 62, n° 1, p. 49-62, janv. 1949, doi: 10.1088/0370-1298/62/1/308.
- [74] H. Yu, I. H. Katzarov, A. T. Paxton, A. C. F. Cocks, et E. Tarleton, « Influence of hydrogen core force shielding on dislocation junctions in iron », *Phys. Rev. Materials*, vol. 4, n° 3, p. 033607, mars 2020, doi: 10.1103/PhysRevMaterials.4.033607.
- [75] H. K. Birnbaum et P. Sofronis, « Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 176, n° 1-2, p. 191-202, mars 1994, doi: 10.1016/0921-5093(94)90975-X.
- [76] Z. Tarzimoghadam, D. Ponge, J. Klöwer, et D. Raabe, « Hydrogen-assisted failure in Ni-based superalloy 718 studied under in situ hydrogen charging: The role of localized deformation in crack propagation », *Acta Materialia*, vol. 128, p. 365-374, avr. 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2017.02.059.
- [77] Y. Kim *et al.*, « Hydrogen Softening in the Thin Plate of Microcrystalline 316L Stainless Steel », *steel research int.*, vol. 84, n° 8, p. 812-817, août 2013, doi: 10.1002/srin.201300082.
- [78] J. Li, C. Lu, L. Pei, C. Zhang, R. Wang, et K. Tieu, « Effects of H segregation on shear-coupled motion of  $\langle 110 \rangle$  grain boundaries in  $\alpha$ -Fe », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, n° 33, p. 18616-18627, juill. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.071.
- [79] G. Stenerud, R. Johnsen, J. S. Olsen, J. He, et A. Barnoush, « Effect of hydrogen on dislocation nucleation in alloy 718 », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n° 24, p. 15933-15942, juin 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.04.290.
- [80] J. Song et W. A. Curtin, « Mechanisms of hydrogen-enhanced localized plasticity: An atomistic study using  $\alpha$ -Fe as a model system », *Acta Materialia*, vol. 68, p. 61-69, avr. 2014, doi: 10.1016/j.actamat.2014.01.008.
- [81] Y. Jagodzinski, H. Hänninen, O. Tarasenko, et S. Smuk, « Interaction of hydrogen with dislocation pile-ups and hydrogen induced softening of pure iron », *Scripta Materialia*, vol. 43, n° 3, p. 245-251, juill. 2000, doi: 10.1016/S1359-6462(00)00398-5.
- [82] O. Tarasenko, « HYDROGEN-DISLOCATION INTERACTIONS AND THEIR ROLE IN HELP MECHANISM OF HYDROGEN EMBRITTLEMENT ».
- [83] C. D. Spataru, K. Chu, R. B. Sills, et X. Zhou, « Molecular Statics Analyses of Thermodynamics and Kinetics of Hydrogen Cottrell Atmosphere Formation Around Edge Dislocations in Aluminum », *JOM*, vol. 72, n° 8, p. 3020-3027, août 2020, doi: 10.1007/s11837-020-04213-5.
- [84] P. J. Ferreira, I. M. Robertson, et H. K. Birnbaum, « Hydrogen effects on the interaction between dislocations », *Acta Materialia*, vol. 46, n° 5, p. 1749-1757, mars 1998, doi: 10.1016/S1359-6454(97)00349-2.
- [85] A. Laureys, T. Depover, R. Petrov, et K. Verbeken, « Microstructural characterization of hydrogen induced cracking in TRIP-assisted steel by EBSD », *Materials Characterization*, vol. 112, p. 169-179, févr. 2016, doi: 10.1016/j.matchar.2015.12.017.
- [86] H. K. Birnbaum et P. Sofronis, « Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 176, n° 1-2, p. 191-202, mars 1994, doi: 10.1016/0921-5093(94)90975-X.



- [87] I. M. Robertson, « The effect of hydrogen on dislocation dynamics », *Engineering Fracture Mechanics*, 2001.
- [88] M. Hatano, M. Fujinami, K. Arai, H. Fujii, et M. Nagumo, « Hydrogen embrittlement of austenitic stainless steels revealed by deformation microstructures and strain-induced creation of vacancies », *Acta Materialia*, vol. 67, p. 342-353, avr. 2014, doi: 10.1016/j.actamat.2013.12.039.
- [89] J. Han, J.-H. Nam, et Y.-K. Lee, « The mechanism of hydrogen embrittlement in intercritically annealed medium Mn TRIP steel », *Acta Materialia*, vol. 113, p. 1-10, juill. 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.04.038.
- [90] I. M. Robertson et H. K. Birnbaum, « An HVEM study of hydrogen effects on the deformation and fracture of nickel », *Acta Metallurgica*, vol. 34, n° 3, p. 353-366, mars 1986, doi: 10.1016/0001-6160(86)90071-4.
- [91] G. M. Pressouyre, « A classification of hydrogen traps in steel », *Metall Trans A*, vol. 10, n° 10, p. 1571-1573, oct. 1979, doi: 10.1007/BF02812023.
- [92] G. M. Pressouyre et I. M. Bernstein, « A quantitative analysis of hydrogen trapping », *Metall Trans A*, vol. 9, n° 11, p. 1571-1580, nov. 1978, doi: 10.1007/BF02661939.
- [93] J.-Y. Lee et J.-L. Lee, « A trapping theory of hydrogen in pure iron », *Philosophical Magazine A*, vol. 56, n° 3, p. 293-309, sept. 1987, doi: 10.1080/01418618708214387.
- [94] S. Jakob, M. Sattari, B. Sefer, S. Ooi, et M. Thuvander, « Characterization of hydrogen traps in a co-precipitation steel investigated by atom probe experiments without cryogenic transfer », *Scripta Materialia*, vol. 243, p. 115963, avr. 2024, doi: 10.1016/j.scriptamat.2023.115963.
- [95] Y. Song *et al.*, « Effect of Cementite on the Hydrogen Diffusion/Trap Characteristics of 2.25Cr-1Mo-0.25V Steel with and without Annealing », *Materials*, vol. 11, n° 5, p. 788, mai 2018, doi: 10.3390/ma11050788.
- [96] M. Alexander Stopher et P. E. J. Rivera-Diaz-del-Castillo, « Hydrogen embrittlement in bearing steels », *Materials Science and Technology*, vol. 32, n° 11, p. 1184-1193, juill. 2016, doi: 10.1080/02670836.2016.1156810.
- [97] Y.-S. Chen *et al.*, « Observation of hydrogen trapping at dislocations, grain boundaries, and precipitates », *Science*, vol. 367, n° 6474, p. 171-175, janv. 2020, doi: 10.1126/science.aaz0122.
- [98] H. K. D. H. Bhadeshia, « Prevention of Hydrogen Embrittlement in Steels », *ISIJ International*, vol. 56, n° 1, p. 24-36, 2016, doi: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-430.
- [99] D. Mallick, N. Mary, V. S. Raja, et B. Normand, « Study of Diffusible Behavior of Hydrogen in First Generation Advanced High Strength Steels », *Metals*, vol. 11, n° 5, p. 782, mai 2021, doi: 10.3390/met11050782.
- [100] D. Di Stefano, R. Nazarov, T. Hickel, J. Neugebauer, M. Mrovec, et C. Elsässer, « First-principles investigation of hydrogen interaction with TiC precipitates in  $\alpha$ -Fe », *Phys. Rev. B*, vol. 93, n° 18, p. 184108, mai 2016, doi: 10.1103/PhysRevB.93.184108.
- [101] A. J. Breen *et al.*, « Solute hydrogen and deuterium observed at the near atomic scale in high-strength steel », *Acta Materialia*, vol. 188, p. 108-120, avr. 2020, doi: 10.1016/j.actamat.2020.02.004.
- [102] D. Tweddle, P. Hamer, Z. Shen, V. P. Markevich, M. P. Moody, et P. R. Wilshaw, « Direct observation of hydrogen at defects in multicrystalline silicon », *Prog Photovolt Res Appl*, vol. 29, n° 11, p. 1158-1164, nov. 2021, doi: 10.1002/pp.3184.



- [103] J. Takahashi, K. Kawakami, et Y. Kobayashi, « Origin of hydrogen trapping site in vanadium carbide precipitation strengthening steel », *Acta Materialia*, vol. 153, p. 193-204, juill. 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2018.05.003.
- [104] J. Takahashi, K. Kawakami, Y. Kobayashi, et T. Tarui, « The first direct observation of hydrogen trapping sites in TiC precipitation-hardening steel through atom probe tomography », *Scripta Materialia*, vol. 63, n° 3, p. 261-264, août 2010, doi: 10.1016/j.scriptamat.2010.03.012.
- [105] Y.-C. Lin, I. E. McCarroll, Y.-T. Lin, W.-C. Chung, J. M. Cairney, et H.-W. Yen, « Hydrogen trapping and desorption of dual precipitates in tempered low-carbon martensitic steel », *Acta Materialia*, vol. 196, p. 516-527, sept. 2020, doi: 10.1016/j.actamat.2020.06.046.
- [106] K. Verbeken, « Analysing hydrogen in metals: bulk thermal desorption spectroscopy (TDS) methods », in *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies*, Elsevier, 2012, p. 27-55. doi: 10.1533/9780857095374.1.27.
- [107] D. Pérez Escobar, T. Depover, L. Duprez, K. Verbeken, et M. Verhaege, « Combined thermal desorption spectroscopy, differential scanning calorimetry, scanning electron microscopy and X-ray diffraction study of hydrogen trapping in cold deformed TRIP steel », *Acta Materialia*, vol. 60, n° 6-7, p. 2593-2605, avr. 2012, doi: 10.1016/j.actamat.2012.01.026.
- [108] Y. Yagodzinsky, O. Todoshchenko, S. Papula, et H. Hänninen, « Hydrogen Solubility and Diffusion in Austenitic Stainless Steels Studied with Thermal Desorption Spectroscopy », *steel research int.*, vol. 82, n° 1, p. 20-25, janv. 2011, doi: 10.1002/srin.201000227.
- [109] C. Hurley, F. Martin, L. Marchetti, J. Chêne, C. Blanc, et E. Andrieu, « Numerical modeling of thermal desorption mass spectroscopy (TDS) for the study of hydrogen diffusion and trapping interactions in metals », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, n° 8, p. 3402-3414, mars 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.01.001.
- [110] F. J. Castro et G. Meyer, « Thermal desorption spectroscopy (TDS) method for hydrogen desorption characterization (I): theoretical aspects », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 330-332, p. 59-63, janv. 2002, doi: 10.1016/S0925-8388(01)01625-5.
- [111] F. von Zeppelin, M. Haluška, et M. Hirscher, « Thermal desorption spectroscopy as a quantitative tool to determine the hydrogen content in solids », *Thermochimica Acta*, vol. 404, n° 1-2, p. 251-258, sept. 2003, doi: 10.1016/S0040-6031(03)00183-7.
- [112] T. Izumi et G. Itoh, « Thermal Desorption Spectroscopy Study on the Hydrogen Trapping States in a Pure Aluminum », *Mater. Trans.*, vol. 52, n° 2, p. 130-134, 2011, doi: 10.2320/matertrans.L-M2010825.
- [113] E. Legrand, A. Oudriss, C. Savall, J. Bouhattate, et X. Feugas, « Towards a better understanding of hydrogen measurements obtained by thermal desorption spectroscopy using FEM modeling », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, n° 6, p. 2871-2881, févr. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.069.
- [114] A. L. Cabrera, « Desorption studies of hydrogen and carbon monoxide from nickel surfaces using thermal desorption spectroscopy ».
- [115] W. Y. Choo et J. Y. Lee, « Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron », *Metall Trans A*, vol. 13, n° 1, p. 135-140, janv. 1982, doi: 10.1007/BF02642424.
- [116] D. Tanguy, Y. Wang, et D. Connétable, « Stability of vacancy-hydrogen clusters in nickel from first-principles calculations », *Acta Materialia*, vol. 78, p. 135-143, oct. 2014, doi: 10.1016/j.actamat.2014.06.021.



- [117] B. Gault *et al.*, « Atom probe tomography », *Nat Rev Methods Primers*, vol. 1, n° 1, p. 51, juill. 2021, doi: 10.1038/s43586-021-00047-w.
- [118] A. Duchaussoy, « Déformation intense d'alliages d'aluminium à durcissement structural: mécanismes de précipitation et comportement mécanique ».
- [119] R. Ishikawa, « Direct imaging of hydrogen-atom columns in a crystal by annular bright-field electron microscopy », *NATURE MATERIALS*, vol. 10, 2011.
- [120] J. C. Meyer, C. O. Girit, M. F. Crommie, et A. Zettl, « Imaging and dynamics of light atoms and molecules on graphene », *Nature*, vol. 454, n° 7202, p. 319-322, juill. 2008, doi: 10.1038/nature07094.
- [121] S. de Graaf, J. Momand, C. Mitterbauer, S. Lazar, et B. J. Kooi, « Resolving hydrogen atoms at metal-metal hydride interfaces », *Sci. Adv.*, vol. 6, n° 5, p. eaay4312, janv. 2020, doi: 10.1126/sciadv.aay4312.
- [122] J. A. Panitz, « The 10 cm Atom Probe », *Review of Scientific Instruments*, vol. 44, n° 8, p. 1034-1038, août 1973, doi: 10.1063/1.1686295.
- [123] E. W. Muller, « Das Feldionenmikroskop », *Z. Physik*, vol. 131, n° 1, p. 136-142, mars 1951, doi: 10.1007/BF01329651.
- [124] J. A. Panitz, « Imaging atom-probe mass spectroscopy », *Progress in Surface Science*, vol. 8, n° 6, p. 219-262, janv. 1978, doi: 10.1016/0079-6816(78)90002-3.
- [125] D. Blavette et X. Sauvage, « Early Developments and Basic Concepts », in *Atom Probe Tomography*, Elsevier, 2016, p. 1-15. doi: 10.1016/B978-0-12-804647-0.00001-2.
- [126] D. Blavette, B. Deconihout, A. Bostel, J. M. Sarrau, M. Bouet, et A. Menand, « The tomographic atom probe: A quantitative three-dimensional nanoanalytical instrument on an atomic scale », *Review of Scientific Instruments*, vol. 64, n° 10, p. 2911-2919, oct. 1993, doi: 10.1063/1.1144382.
- [127] T. F. Kelly *et al.*, « First Data from a Commercial Local Electrode Atom Probe (LEAP) », *Microsc Microanal*, vol. 10, n° 3, p. 373-383, juin 2004, doi: 10.1017/S1431927604040565.
- [128] T. F. Kelly et D. J. Larson, « Local Electrode Atom Probes ».
- [129] T. F. Kelly, P. P. Camus, D. J. Larson, L. M. Holzman, et S. S. Bajikar, « On the many advantages of local-electrode atom probes », *Ultramicroscopy*, vol. 62, n° 1-2, p. 29-42, janv. 1996, doi: 10.1016/0304-3991(95)00086-0.
- [130] H. Nordén et H. O. Andréén, « Atom-Probe analysis of grain boundary segregation », *Surface & Interface Analysis*, vol. 12, n° 3, p. 179-184, juill. 1988, doi: 10.1002/sia.740120302.
- [131] D. Blavette, E. Cadel, A. Fraczkiewicz, et A. Menand, « Three-Dimensional Atomic-Scale Imaging of Impurity Segregation to Line Defects », *Science*, vol. 286, n° 5448, p. 2317-2319, déc. 1999, doi: 10.1126/science.286.5448.2317.
- [132] T. F. Kelly *et al.*, « Laser pulsing of field evaporation in atom probe tomography », *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 18, n° 2, p. 81-89, avr. 2014, doi: 10.1016/j.cossms.2013.11.001.
- [133] J. Bogdanowicz *et al.*, « Laser-assisted atom probe tomography of semiconductors: The impact of the focused-ion beam specimen preparation », *Ultramicroscopy*, vol. 188, p. 19-23, mai 2018, doi: 10.1016/j.ultramic.2018.03.001.
- [134] H. Tamura, M. Tsukada, K. P. McKenna, A. L. Shluger, T. Ohkubo, et K. Hono, « Laser-assisted field evaporation from insulators triggered by photoinduced hole accumulation », *Phys. Rev. B*, vol. 86, n° 19, p. 195430, nov. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.86.195430.



- [135] B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney, et S. P. Ringer, *Atom Probe Microscopy*, vol. 160. in Springer Series in Materials Science, vol. 160. New York, NY: Springer New York, 2012. doi: 10.1007/978-1-4614-3436-8.
- [136] F. Vurpillot, « Field Ion Emission Mechanisms », in *Atom Probe Tomography*, Elsevier, 2016, p. 17-72. doi: 10.1016/B978-0-12-804647-0.00002-4.
- [137] T. Sakurai et E. W. Müller, « Field calibration using the energy distribution of a free-space field ionization », *Journal of Applied Physics*, vol. 48, n° 6, p. 2618-2625, juin 1977, doi: 10.1063/1.323985.
- [138] B. Gault *et al.*, « Dynamic reconstruction for atom probe tomography », *Ultramicroscopy*, vol. 111, n° 11, p. 1619-1624, nov. 2011, doi: 10.1016/j.ultramic.2011.08.005.
- [139] F. Vurpillot, M. Gruber, G. Da Costa, I. Martin, L. Renaud, et A. Bostel, « Pragmatic reconstruction methods in atom probe tomography », *Ultramicroscopy*, vol. 111, n° 8, p. 1286-1294, juill. 2011, doi: 10.1016/j.ultramic.2011.04.001.
- [140] P. J. Birdseye et D. A. Smith, « The electric field and the stress on a field-ion specimen », *Surface Science*, vol. 23, n° 1, p. 198-210, oct. 1970, doi: 10.1016/0039-6028(70)90013-0.
- [141] I. M. Mikhailovskij, N. Wanderka, V. E. Storizhko, V. A. Ksenofontov, et T. I. Mazilova, « A new approach for explanation of specimen rupture under high electric field », *Ultramicroscopy*, vol. 109, n° 5, p. 480-485, avr. 2009, doi: 10.1016/j.ultramic.2008.12.003.
- [142] K. D. Rendulic et E. W. Müller, « Elastic Deformation of Field-Ion-Microscope Tips », *Journal of Applied Physics*, vol. 38, n° 5, p. 2070-2072, avr. 1967, doi: 10.1063/1.1709831.
- [143] K. D. Rendulic et E. W. Müller, « Twinning of Iridium in a Field Ion Microscope », *Journal of Applied Physics*, vol. 37, n° 7, p. 2593-2595, juin 1966, doi: 10.1063/1.1782089.
- [144] M. A. Fortes et B. Ralph, « The occurrence of glissile Shockley loops in field-ion specimens of iridium », *Philosophical Magazine*, vol. 18, n° 154, p. 787-805, oct. 1968, doi: 10.1080/14786436808227501.
- [145] I. M. Mikhailovskij, N. Wanderka, V. E. Storizhko, V. A. Ksenofontov, et T. I. Mazilova, « A new approach for explanation of specimen rupture under high electric field », *Ultramicroscopy*, vol. 109, n° 5, p. 480-485, avr. 2009, doi: 10.1016/j.ultramic.2008.12.003.
- [146] M. K. Miller et K. F. Russell, « In-situ phase transformation in the field ion microscope », *Surface Science*, vol. 246, n° 1-3, p. 299-303, avr. 1991, doi: 10.1016/0039-6028(91)90430-Z.
- [147] N. Mayama, C. Yamashita, T. Kaito, M. Nojima, et M. Owari, « Stress of needle specimen on the three-dimensional atom probe (3DAP) », *Surface & Interface Analysis*, vol. 40, n° 13, p. 1610-1613, déc. 2008, doi: 10.1002/sia.2905.
- [148] H. C. Eaton, « A numerical and experimental study of the electric field distribution within field emission systems », *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 19, n° 4, p. 1033-1036, nov. 1981, doi: 10.1116/1.571163.
- [149] I. M. Mikhailovskij, N. Wanderka, V. E. Storizhko, V. A. Ksenofontov, et T. I. Mazilova, « A new approach for explanation of specimen rupture under high electric field », *Ultramicroscopy*, vol. 109, n° 5, p. 480-485, avr. 2009, doi: 10.1016/j.ultramic.2008.12.003.



- [150] H. C. Eaton et R. J. Bayuzick, « Field-induced stresses in field emitters », *Surface Science*, vol. 70, n° 1, p. 408-426, janv. 1978, doi: 10.1016/0039-6028(78)90423-5.
- [151] C. K. S. Moy, G. Ranzi, T. C. Petersen, et S. P. Ringer, « Macroscopic electrical field distribution and field-induced surface stresses of needle-shaped field emitters », *Ultramicroscopy*, vol. 111, n° 6, p. 397-404, mai 2011, doi: 10.1016/j.ultramic.2011.01.024.
- [152] R. G. Forbes, « Field evaporation theory: a review of basic ideas », *Applied Surface Science*, vol. 87-88, p. 1-11, mars 1995, doi: 10.1016/0169-4332(94)00526-5.
- [153] C. G. Sánchez \*, A. Y. Iozovoi, et A. Alavi, « Field-evaporation from first-principles », *Molecular Physics*, vol. 102, n° 9-10, p. 1045-1055, mai 2004, doi: 10.1080/00268970410001727673.
- [154] T. Ono, T. Sasaki, J. Otsuka, et K. Hirose, « First-principles study on field evaporation of surface atoms from W(0 1 1) and Mo(0 1 1) surfaces », *Surface Science*, vol. 577, n° 1, p. 42-46, févr. 2005, doi: 10.1016/j.susc.2004.12.024.
- [155] R. G. Forbes, « CHARGE HOPPING AND CHARGE DRAINING: TWO MECHANISMS OF FIELD DESORPTION ».
- [156] E. W. Müller, « Field Desorption », *Phys. Rev.*, vol. 102, n° 3, p. 618-624, mai 1956, doi: 10.1103/PhysRev.102.618.
- [157] E. W. Muller, « Abreiben adsorbierter Ionen durch hohe elektrische Feldstärken », *Naturwissenschaften*, vol. 29, n° 35, p. 533-534, août 1941, doi: 10.1007/BF01481175.
- [158] G. L. Kellogg, « Measurement of activation energies for field evaporation of tungsten ions as a function of electric field », *Phys. Rev. B*, vol. 29, n° 8, p. 4304-4312, avr. 1984, doi: 10.1103/PhysRevB.29.4304.
- [159] N. Ernst, « Experimental investigation on field evaporation of singly and doubly charged rhodium », *Surface Science*, vol. 87, n° 2, p. 469-482, août 1979, doi: 10.1016/0039-6028(79)90542-9.
- [160] E. R. McMullen et J. P. Perdew, « Theory of field evaporation of the surface layer in jellium and other metals », *Phys. Rev. B*, vol. 36, n° 5, p. 2598-2606, août 1987, doi: 10.1103/PhysRevB.36.2598.
- [161] E. R. McMullen, J. P. Perdew, et J. H. Rose, « Effects of an intense electric field on metal surface geometry », *Solid State Communications*, vol. 44, n° 6, p. 945-949, nov. 1982, doi: 10.1016/0038-1098(82)90310-6.
- [162] W. Lefebvre-Ulrikson, Éd., *Atom probe tomography: put theory into practice*. London: Academic Press, 2016.
- [163] D. R. Kingham, « THE POST-IONIZATION OF FIELD EVAPORATED IONS: A THEORETICAL EXPLANATION OF MULTIPLE CHARGE STATES », *Surface Science*, n° 116, p. 273-301, 1982, doi: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(82\)90434-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(82)90434-4).
- [164] L. Ernst et J. H. Block, « FIELD ION M~RDS~OPY OF G~RMAN~M~ FIELD IONIZATION AND SURFACE STATES ».
- [165] L. Rigutti *et al.*, « Statistical correction of atom probe tomography data of semiconductor alloys combined with optical spectroscopy: The case of Al<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N », *J. Appl. Phys.*, 2016.
- [166] E. A. Marquis et B. Gault, « Determination of the tip temperature in laser assisted atom-probe tomography using charge state distributions », *J. Appl. Phys.*, 2015.
- [167] A. Shariq, S. Mutas, K. Wedderhoff, C. Klein, H. Hortenbach, et S. Teichert, « Investigations of field-evaporated end forms in voltage- and laser-pulsed atom probe tomography », 2009.



- [168] G. L. Kellogg, « Experimental evidence for multiple post-ionization of field-evaporated ions », *Phys. Rev. B*, vol. 24, n° 4, p. 1848-1851, août 1981, doi: 10.1103/PhysRevB.24.1848.
- [169] R. Haydock et D. R. Kingham, « SURFACE SCIENCE LETTERS ».
- [170] L. Tegg, L. T. Stephenson, et J. M. Cairney, « Estimation of the Electric Field in Atom Probe Tomography Experiments Using Charge State Ratios », *Microscopy and Microanalysis*, p. ozae047, juin 2024, doi: 10.1093/mam/ozae047.
- [171] C. Pareige, W. Lefebvre-Ulrikson, F. Vurpillot, et X. Sauvage, « Time-of-Flight Mass Spectrometry and Composition Measurements », in *Atom Probe Tomography*, Elsevier, 2016, p. 123-154. doi: 10.1016/B978-0-12-804647-0.00005-X.
- [172] C. Pareige, W. Lefebvre-Ulrikson, F. Vurpillot, et X. Sauvage, « Time-of-Flight Mass Spectrometry and Composition Measurements », in *Atom Probe Tomography*, Elsevier, 2016, p. 123-154. doi: 10.1016/B978-0-12-804647-0.00005-X.
- [173] P. Poschenrieder, « PART I. TOFMS WITH EQUAL MOMENTUM ACCELERATION\*» ».
- [174] P. Poschenrieder, « MASS SPECTROMETERS ACCELERATION ».
- [175] E. W. Müller et S. V. Krishnaswamy, « Energy deficits in pulsed field evaporation and deficit compensated atom-probe designs », *Review of Scientific Instruments*, vol. 45, n° 9, p. 1053-1059, sept. 1974, doi: 10.1063/1.1686808.
- [176] B. Deconihout, A. Menand, M. Bouet, et J. M. Sarrau, « Performance of an energy compensated time-of-flight mass spectrometer », *Surface Science*, vol. 266, n° 1-3, p. 523-528, avr. 1992, doi: 10.1016/0039-6028(92)91070-R.
- [177] E. Bémont *et al.*, « Effects of incidence angles of ions on the mass resolution of an energy compensated 3D atom probe », *Ultramicroscopy*, vol. 95, p. 231-238, mai 2003, doi: 10.1016/S0304-3991(02)00321-2.
- [178] A. Cerezo, T. J. Godfrey, S. J. Sijbrandij, G. D. W. Smith, et P. J. Warren, « Performance of an energy-compensated three-dimensional atom probe », *Review of Scientific Instruments*, vol. 69, n° 1, p. 49-58, janv. 1998, doi: 10.1063/1.1148477.
- [179] Z. Peng, P.-P. Choi, B. Gault, et D. Raabe, « Evaluation of Analysis Conditions for Laser-Pulsed Atom Probe Tomography: Example of Cemented Tungsten Carbide », *Microsc Microanal*, vol. 23, n° 2, p. 431-442, avr. 2017, doi: 10.1017/S1431927616012654.
- [180] P. Panayi, P. H. Clifton, G. Lloyd, G. Shellswell, et A. Cerezo, « A Wide Angle Achromatic Reflectron for the Atom Probe », in *2006 19th International Vacuum Nanoelectronics Conference*, Guilin, China: IEEE, juill. 2006, p. 63-63. doi: 10.1109/IVNC.2006.335353.
- [181] A. Cerezo, T. J. Godfrey, S. J. Sijbrandij, G. D. W. Smith, et P. J. Warren, « Performance of an energy-compensated three-dimensional atom probe », *Review of Scientific Instruments*, vol. 69, n° 1, p. 49-58, janv. 1998, doi: 10.1063/1.1148477.
- [182] J. L. Wiza, « MICROCHANNEL PLATE DETECTORS ».
- [183] R. S. Gao, P. S. Gibner, J. H. Newman, K. A. Smith, et R. F. Stebbings, « Absolute and angular efficiencies of a microchannel-plate position-sensitive detector », *Review of Scientific Instruments*, vol. 55, n° 11, p. 1756-1759, nov. 1984, doi: 10.1063/1.1137671.
- [184] H. C. Straub, M. A. Mangan, B. G. Lindsay, K. A. Smith, et R. F. Stebbings, « Absolute detection efficiency of a microchannel plate detector for kilo-electron volt energy ions », *Review of Scientific Instruments*, vol. 70, n° 11, p. 4238-4240, nov. 1999, doi: 10.1063/1.1150059.





- [185] G. Da Costa, « Atom Probe Tomography », in *Atom Probe Tomography*, Elsevier, 2016, p. 155-181. doi: 10.1016/B978-0-12-804647-0.00006-1.
- [186] G. Da Costa, F. Vurpillot, A. Bostel, M. Bouet, et B. Deconihout, « Design of a delay-line position-sensitive detector with improved performance », *Review of Scientific Instruments*, vol. 76, n° 1, p. 013304, janv. 2005, doi: 10.1063/1.1829975.
- [187] B. Gault *et al.*, « Advances in the calibration of atom probe tomographic reconstruction », *Journal of Applied Physics*, vol. 105, n° 3, p. 034913, févr. 2009, doi: 10.1063/1.3068197.
- [188] H. N. Southworth et J. M. Walls, « The projection geometry of the field-ion image », *Surface Science*, vol. 75, n° 1, p. 129-140, juill. 1978, doi: 10.1016/0039-6028(78)90057-2.
- [189] F. Vurpillot, « Three-Dimensional Reconstruction in Atom Probe Tomography », in *Atom Probe Tomography*, Elsevier, 2016, p. 183-249. doi: 10.1016/B978-0-12-804647-0.00007-3.
- [190] P. Pareige *et al.*, « Three-dimensional atom probe study of irradiated, annealed and re-irradiated VVER 440 weld metals », *Surface & Interface Analysis*, vol. 36, n° 5-6, p. 581-584, mai 2004, doi: 10.1002/sia.1705.
- [191] M. K. Miller, P. Pareige, et M. G. Burke, « Understanding Pressure Vessel Steels: An Atom Probe Perspective ».
- [192] T. M. Schwarz *et al.*, « Field evaporation and atom probe tomography of pure water tips », *Sci Rep*, vol. 10, n° 1, p. 20271, nov. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-77130-x.
- [193] F. Exertier, L. Tegg, A. Taylor, J. M. Cairney, J. Fu, et R. K. W. Marceau, « Nanoscale Analysis of Frozen Water by Atom Probe Tomography Using Graphene Encapsulation and Cryo-Workflows », *Microscopy and Microanalysis*, p. ozae054, juin 2024, doi: 10.1093/mam/ozae054.
- [194] S. M. Reddy *et al.*, « Atom Probe Tomography: Development and Application to the Geosciences », *Geostandard Geoanalytic Res*, vol. 44, n° 1, p. 5-50, mars 2020, doi: 10.1111/ggr.12313.
- [195] J. Houard *et al.*, « A photonic atom probe coupling 3D atomic scale analysis with *in situ* photoluminescence spectroscopy », *Review of Scientific Instruments*, vol. 91, n° 8, p. 083704, août 2020, doi: 10.1063/5.0012359.
- [196] K. A. DeRocher *et al.*, « Chemical gradients in human enamel crystallites », *Nature*, vol. 583, n° 7814, p. 66-71, juill. 2020, doi: 10.1038/s41586-020-2433-3.
- [197] B. Langelier, X. Wang, et K. Grandfield, « Atomic scale chemical tomography of human bone », *Sci Rep*, vol. 7, n° 1, p. 39958, janv. 2017, doi: 10.1038/srep39958.
- [198] V. R. Adineh, R. K. W. Marceau, T. Velkov, J. Li, et J. Fu, « Near-Atomic Three-Dimensional Mapping for Site-Specific Chemistry of 'Superbugs' », *Nano Lett.*, vol. 16, n° 11, p. 7113-7120, nov. 2016, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b03409.
- [199] Y.-S. Chen *et al.*, « Observation of hydrogen trapping at dislocations, grain boundaries, and precipitates », *Science*, vol. 367, n° 6474, p. 171-175, janv. 2020, doi: 10.1126/science.aaz0122.
- [200] R. Gemma, T. Al-Kassab, R. Kirchheim, et A. Puntdt, « APT analyses of deuterium-loaded Fe/V multi-layered films », *Ultramicroscopy*, vol. 109, n° 5, p. 631-636, avr. 2009, doi: 10.1016/j.ultramic.2008.11.005.
- [201] R. Gemma, T. Al-Kassab, R. Kirchheim, et A. Puntdt, « Analysis of deuterium in V-Fe5at.% film by atom probe tomography (APT) », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, p. S872-S876, sept. 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.11.122.



- [202] P. A. J. Bagot, T. Visart de Bocarmé, A. Cerezo, et G. D. W. Smith, « 3D atom probe study of gas adsorption and reaction on alloy catalyst surfaces I: Instrumentation », *Surface Science*, vol. 600, n° 15, p. 3028-3035, août 2006, doi: 10.1016/j.susc.2006.05.026.
- [203] G. L. Kellogg et J. K. G. Panitz, « A direct observation of the trapping of deuterium ions at a grain boundary in tungsten », *Applied Physics Letters*, vol. 37, n° 7, p. 625-627, oct. 1980, doi: 10.1063/1.91999.
- [204] S. D. Walck et J. J. Hren, « FIM/IAP/TEM STUDIES OF HYDROGEN IN METALS », *J. Phys. Colloques*, vol. 45, n° C9, p. C9-355-C9-360, déc. 1984, doi: 10.1051/jphyscol:1984959.
- [205] J. Y. Cavaille et M. Drechsler, « Ion impact on field emitter crystals », *Rev. Phys. Appl. (Paris)*, vol. 12, n° 10, p. 1631-1639, 1977, doi: 10.1051/rphysap:0197700120100163100.
- [206] J. Y. Cavaille et M. Drechsler, « Surface self-diffusion by ion impact », *Surface Science*, vol. 75, n° 2, p. 342-354, juill. 1978, doi: 10.1016/0039-6028(78)90256-X.
- [207] O. V. Dudka, V. A. Ksenofontov, A. A. Masilov, et E. V. Sadanov, « Formation of interstitial atoms in surface layers of helium-implanted tungsten », *Tech. Phys. Lett.*, vol. 39, n° 11, p. 960-963, nov. 2013, doi: 10.1134/S1063785013110035.
- [208] A. A. Mazilov, « DETERMINATION OF THE SPECTRA OF ION He AND H2 BOMBARDMENT OF AUTOEMITTER SURFACE », 2015.
- [209] O. L. Golubev, « Modification of the tungsten carbide field emitter surface to localize the electron and ion emission », *Tech. Phys.*, vol. 56, n° 6, p. 859-864, juin 2011, doi: 10.1134/S1063784211060065.
- [210] « Rousseau et al. - 2020 - Dynamic Effects in Voltage Pulsed Atom Probe.pdf ».
- [211] <http://www.megaimpulse.com/>.
- [212] B. Klaes *et al.*, « Development of Wide Field of View Three-Dimensional Field Ion Microscopy and High-Fidelity Reconstruction Algorithms to the Study of Defects in Nuclear Materials », *Microsc Microanal*, vol. 27, n° 2, p. 365-384, avr. 2021, doi: 10.1017/S1431927621000131.
- [213] B. Klaes, « Nouvelle méthode d'imagerie 3D et d'analyse quantitative des défauts ponctuels et amas de défauts pour l'étude du vieillissement des matériaux. ».
- [214] E. W. Müller, « Resolution of the Atomic Structure of a Metal Surface by the Field Ion Microscope », *Journal of Applied Physics*, vol. 27, n° 5, p. 474-476, mai 1956, doi: 10.1063/1.1722406.
- [215] B. Klaes, « Nouvelle méthode d'imagerie 3D et d'analyse quantitative des défauts ponctuels et amas de défauts pour l'étude du vieillissement des matériaux. ».
- [216] W. Lefebvre-Ulrikson, Éd., *Atom probe tomography: put theory into practice*. London: Academic Press, 2016.
- [217] M. K. Miller et R. G. Forbes, *Atom-Probe Tomography*. Boston, MA: Springer US, 2014. doi: 10.1007/978-1-4899-7430-3.
- [218] L. A. Giannuzzi et F. A. Stevie, « A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation », *Micron*, vol. 30, n° 3, p. 197-204, juin 1999, doi: 10.1016/S0968-4328(99)00005-0.
- [219] M. K. Miller et K. F. Russell, « Atom probe specimen preparation with a dual beam SEM/FIB miller », *Ultramicroscopy*, vol. 107, n° 9, p. 761-766, sept. 2007, doi: 10.1016/j.ultramic.2007.02.023.



- [220] G. J. C. Carpenter, J. A. Jackman, J. P. McCaffrey, et R. Alani, « *In Situ* Hydride Formation in Zirconium and Titanium during Ion Milling », *Microsc Microanal*, vol. 1, n° 4, p. 175-184, août 1995, doi: 10.1017/S1431927695111757.
- [221] Y.-S. Chen, P. A. J. Bagot, M. P. Moody, et D. Haley, « Observing hydrogen in steel using cryogenic atom probe tomography: A simplified approach », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, n° 60, p. 32280-32291, déc. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.09.232.
- [222] G. Sundell, M. Thuvander, et H.-O. André, « Hydrogen analysis in APT: Methods to control adsorption and dissociation of H<sub>2</sub> », *Ultramicroscopy*, vol. 132, p. 285-289, sept. 2013, doi: 10.1016/j.ultramic.2013.01.007.
- [223] M. S. Meier, M. E. Jones, P. J. Felfer, M. P. Moody, et D. Haley, « Extending Estimating Hydrogen Content in Atom Probe Tomography Experiments Where H<sub>2</sub> Molecule Formation Occurs », *Microsc Microanal*, p. 1-14, juill. 2021, doi: 10.1017/S1431927621012332.
- [224] P. Felfer *et al.*, « An Atom Probe with Ultra-Low Hydrogen Background », *Microsc Microanal*, p. 1-9, déc. 2021, doi: 10.1017/S1431927621013702.
- [225] S.-H. Yoo, S.-H. Kim, E. Woods, B. Gault, M. Todorova, et J. Neugebauer, « Origins of the hydrogen signal in atom probe tomography: case studies of alkali and noble metals », *New J. Phys.*, vol. 24, n° 1, p. 013008, janv. 2022, doi: 10.1088/1367-2630/ac40cd.
- [226] Y.-S. Chen *et al.*, « Direct observation of individual hydrogen atoms at trapping sites in a ferritic steel », *Science*, vol. 355, n° 6330, p. 1196-1199, mars 2017, doi: 10.1126/science.aal2418.
- [227] Y. H. Chang *et al.*, « Quantification of solute deuterium in titanium deuteride by atom probe tomography with both laser pulsing and high-voltage pulsing: influence of the surface electric field », *New J. Phys.*, vol. 21, n° 5, p. 053025, mai 2019, doi: 10.1088/1367-2630/ab1c3b.
- [228] D. Haley, S. V. Merzlikin, P. Choi, et D. Raabe, « Atom probe tomography observation of hydrogen in high-Mn steel and silver charged via an electrolytic route », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, n° 23, p. 12221-12229, août 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.05.169.
- [229] L. Rousseau, J.-B. Maillet, L. Stephenson, B. Gervais, B. Gault, et F. Vurpillot, « Mysterious Field Evaporation Behavior of Hydrogen in Aluminium Based Material Analyzed with Atom Probe Tomography », *Microscopy and Microanalysis*, vol. 28, n° S1, p. 690-691, août 2022, doi: 10.1017/S1431927622003233.
- [230] D. W. Saxey, « Correlated ion analysis and the interpretation of atom probe mass spectra », *Ultramicroscopy*, vol. 111, n° 6, p. 473-479, mai 2011, doi: 10.1016/j.ultramic.2010.11.021.
- [231] B. Gault *et al.*, « Behavior of molecules and molecular ions near a field emitter », *New J. Phys.*, vol. 18, n° 3, p. 033031, mars 2016, doi: 10.1088/1367-2630/18/3/033031.
- [232] Z. Peng, F. Vurpillot, P.-P. Choi, Y. Li, D. Raabe, et B. Gault, « On the detection of multiple events in atom probe tomography », *Ultramicroscopy*, vol. 189, p. 54-60, juin 2018, doi: 10.1016/j.ultramic.2018.03.018.
- [233] E. W. Müller, S. Nakamura, O. Nishikawa, et S. B. McLane, « Gas-Surface Interactions and Field-Ion Microscopy of Nonrefractory Metals », *Journal of Applied Physics*, vol. 36, n° 8, p. 2496-2503, août 1965, doi: 10.1063/1.1714519.



- [234] E. W. Müller, « Field Ionization and Field Ion Microscopy », in *Advances in Electronics and Electron Physics*, vol. 13, Elsevier, 1960, p. 83-179. doi: 10.1016/S0065-2539(08)60210-3.
- [235] T. T. Tsong, « FIELD ION IMAGE FORMATION », *Surface Science*, vol. 70, p. 211-233, 1978.
- [236] T. C. Clements et E. W. Müller, « Occurrence of H<sup>3+</sup> in the Field Ionization of Hydrogen », 2014.
- [237] T. T. Tsong, T. J. Kinkus, et C. F. Ai, « Field induced and surface catalyzed formation of novel ions : A pulsed-laser time-of-flight atom-probe study », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 78, n° 7, p. 4763-4775, avr. 1983, doi: 10.1063/1.445276.
- [238] M. Wada et R. Uemori, « EFFECT OF HYDROGEN ON THE EVAPORATION FIELD OF METALS ».
- [239] G. L. Kellogg, « Pulsed laser stimulated field desorption of hydrogen from molybdenum », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 74, n° 2, p. 1479-1487, janv. 1981, doi: 10.1063/1.441162.
- [240] M. E. Jones *et al.*, « Improving the Quantification of Deuterium in Zirconium Alloy Atom Probe Tomography Data Using Existing Analysis Methods », *Microsc Microanal*, p. 1-10, oct. 2021, doi: 10.1017/S1431927621012848.
- [241] I. Mouton *et al.*, « Quantification Challenges for Atom Probe Tomography of Hydrogen and Deuterium in Zircaloy-4 », *Microsc Microanal*, vol. 25, n° 2, p. 481-488, avr. 2019, doi: 10.1017/S143192761801615X.
- [242] L. Rousseau *et al.*, « Dynamic Effects in Voltage Pulsed Atom Probe », *Microsc Microanal*, vol. 26, n° 6, p. 1133-1146, déc. 2020, doi: 10.1017/S1431927620024587.
- [243] S. T. Loi, B. Gault, S. P. Ringer, D. J. Larson, et B. P. Geiser, « Electrostatic simulations of a local electrode atom probe: The dependence of tomographic reconstruction parameters on specimen and microscope geometry », *Ultramicroscopy*, vol. 132, p. 107-113, sept. 2013, doi: 10.1016/j.ultramic.2012.12.012.
- [244] H. D. Beckey, H. Krone, et F. W. Roellgen, « Comparison of tips, thin wires and sharp metal edges as emitters for field ionization mass spectrometry ».
- [245] G. S. Gipson, « An improved empirical formula for the electric field near the surface of field emitters », *Journal of Applied Physics*, vol. 51, n° 7, p. 3884-3889, juill. 1980, doi: 10.1063/1.328134.
- [246] « Fowler-Nordheim equation », in *Introduction to the Physics of Electron Emission*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2017, p. 139-148. doi: 10.1002/9781119051794.ch13.
- [247] W. P. Dyke et W. W. Dolan, « Field Emission », in *Advances in Electronics and Electron Physics*, vol. 8, Elsevier, 1956, p. 89-185. doi: 10.1016/S0065-2539(08)61226-3.
- [248] R. G. Forbes, « Physics of generalized Fowler-Nordheim-type equations », *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 26, n° 2, p. 788-793, mars 2008, doi: 10.1116/1.2827505.
- [249] K. Eimre, S. Parviainen, A. Aabloo, F. Djurabekova, et V. Zadin, « Application of the general thermal field model to simulate the behaviour of nanoscale Cu field emitters », *Journal of Applied Physics*, vol. 118, n° 3, p. 033303, juill. 2015, doi: 10.1063/1.4926490.
- [250] K. L. Jensen, « General formulation of thermal, field, and photoinduced electron emission », *Journal of Applied Physics*, vol. 102, n° 2, p. 024911, juill. 2007, doi: 10.1063/1.2752122.



- [251] K. L. Jensen, Y. Y. Lau, D. W. Feldman, et P. G. O'Shea, « Electron emission contributions to dark current and its relation to microscopic field enhancement and heating in accelerator structures », *Phys. Rev. ST Accel. Beams*, vol. 11, n° 8, p. 081001, août 2008, doi: 10.1103/PhysRevSTAB.11.081001.
- [252] R. H. Fowler et L. Nordheim, « Electron emission in intense electric fields », *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 119, n° 781, p. 173-181, mai 1928, doi: 10.1098/rspa.1928.0091.
- [253] R. G. Forbes et J. H. B. Deane, « Reformulation of the standard theory of Fowler–Nordheim tunnelling and cold field electron emission », *Proc. R. Soc. A.*, vol. 463, n° 2087, p. 2907-2927, nov. 2007, doi: 10.1098/rspa.2007.0030.
- [254] C. Herring et M. H. Nichols, « Thermionic Emission », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 21, n° 2, p. 185-270, avr. 1949, doi: 10.1103/RevModPhys.21.185.
- [255] J. Paulini, T. Klein, et G. Simon, « Thermo-field emission and the Nottingham effect », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 26, n° 8, p. 1310-1315, août 1993, doi: 10.1088/0022-3727/26/8/024.
- [256] R. G. Forbes, « Comments on Paulini et al. paper [J. Phys. D. 26 (1993) 1310] and its context. » 24 avril 2024.
- [257] B. Senzec, T. Minea, P. Dessante, P. Teste, et G. Maynard, *Theoretical Treatment of Electron Emission and Related Phenomena*, 1<sup>re</sup> éd., vol. 1. in Springer Nature Switzerland AG 2022, vol. 1. 2023.
- [258] A. Mayer, « Exact solutions for the field electron emission achieved from a flat metal using the standard Fowler–Nordheim equation with a correction factor that accounts for the electric field, the work function, and the Fermi energy of the emitter », *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 29, n° 2, p. 021803, mars 2011, doi: 10.1116/1.3562965.
- [259] L. Rousseau, « Génération d'impulsions haute tension et étude de son impact sur l'évaporation par effet de champ en Sonde Atomique Tomographique ».
- [260] L. Rousseau *et al.*, « Dynamic Effects in Voltage Pulsed Atom Probe », *Microsc. Microanal.*, vol. 26, n° 6, p. 1133-1146, déc. 2020, doi: 10.1017/S1431927620024587.
- [261] H. C. Straub, P. Renault, B. G. Lindsay, K. A. Smith, et R. F. Stebbings, « Absolute partial cross sections for electron-impact ionization of H 2 , N 2 , and O 2 from threshold to 1000 eV », *Phys. Rev. A*, vol. 54, n° 3, p. 2146-2153, sept. 1996, doi: 10.1103/PhysRevA.54.2146.
- [262] A. A. Mazilov, « DETERMINATION OF THE SPECTRA OF ION He AND H2 BOMBARDMENT OF AUTOEMITTER SURFACE ».
- [263] E. Krishnakumar et S. K. Srivastava, « Ionisation cross sections of rare-gas atoms by electron impact », *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 21, n° 6, p. 1055-1082, mars 1988, doi: 10.1088/0953-4075/21/6/014.
- [264] J. C. Maxwell, « Illustrations of the dynamical theory of gases ». 1860.
- [265] P. Lucasson et A. Lucasson, « Fonctions de potentiel interatomiques déduites d'énergies. Seuil de déplacements », *J. Phys. France*, vol. 24, n° 7, p. 503-507, 1963, doi: 10.1051/jphys:01963002407050300.
- [266] R. V. Fajardo, « Calculation of the Equilibrium Lattice Constants and Stable Lattice Structure of Nickel », *Introduction to Density Functional Theory Calculations*, 2016.
- [267] G. Vg, « Electron structure and thermodynamics of solid solutions in Ni–H system », *MSEIJ*, vol. 2, n° 4, p. 101-109, juill. 2018, doi: 10.15406/mseij.2018.02.00042.



- [268] A. W. Ehler, « Dissociation of Vibrationally Excited  $H_2^+$  Ions by an Electric Field », *Journal of Applied Physics*, vol. 35, n° 10, p. 2858-2861, oct. 1964, doi: 10.1063/1.1713119.
- [269] S. J. Blanksby et G. B. Ellison, « Bond Dissociation Energies of Organic Molecules », *Acc. Chem. Res.*, vol. 36, n° 4, p. 255-263, avr. 2003, doi: 10.1021/ar020230d.
- [270] G. Hachet *et al.*, « The influence of hydrogen on cyclic plasticity of oriented nickel single crystal. Part I: Dislocation organisations and internal stresses », *International Journal of Plasticity*, vol. 126, p. 102611, mars 2020, doi: 10.1016/j.ijplas.2019.09.017.
- [271] F. Besenbacher, J. Bo/ttiger, et S. M. Myers, « Defect trapping of ion-implanted deuterium in nickel », *Journal of Applied Physics*, vol. 53, n° 5, p. 3536-3546, mai 1982, doi: 10.1063/1.331132.
- [272] F. Besenbacher, H. Bogh, A. A. Pisarev, M. J. Puska, S. Holloway, et J. K. Nørskov, « Interaction of deuterium with lattice defects in nickel », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 4, n° 3, p. 374-387, août 1984, doi: 10.1016/0168-583X(84)90582-2.
- [273] T. T. Tsong, « FIELD ION IMAGE FORMATION », *Surface Science*, vol. 70, p. 211-233, 1978.
- [274] F. Ducastelle, R. Caudron, et P. Costa, « Propriétés électroniques des hydrures des systèmes Ti-H et Zr-H », *J. Phys. France*, vol. 31, n° 1, p. 57-64, 1970, doi: 10.1051/jphys:0197000310105700.
- [275] R. E. Stoller, M. B. Toloczko, G. S. Was, A. G. Certain, S. Dwaraknath, et F. A. Garner, « On the use of SRIM for computing radiation damage exposure », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 310, p. 75-80, sept. 2013, doi: 10.1016/j.nimb.2013.05.008.
- [276] F. Vurpillot, G. Da Costa, A. Menand, et D. Blavette, « Structural analyses in three-dimensional atom probe: a Fourier transform approach », *Journal of Microscopy*, vol. 203, n° 3, p. 295-302, sept. 2001, doi: 10.1046/j.1365-2818.2001.00923.x.
- [277] D. R. Kingham, « The post-ionization of field evaporated ions: A theoretical explanation of multiple charge states », *Surface Science*, vol. 116, n° 2, p. 273-301, avr. 1982, doi: 10.1016/0039-6028(82)90434-4.
- [278] F. Vurpillot *et al.*, « Crystallographic Dependence of Field Evaporation Energy Barrier in Metals Using Field Evaporation Energy Loss Spectroscopy Mapping », *Microscopy and Microanalysis*, p. ozae083, sept. 2024, doi: 10.1093/mam/ozae083.
- [279] A. R. Waugh, E. D. Boyes, et M. J. Southon, « Investigations of field evaporation with a field-desorption microscope », *Surface Science*, vol. 61, n° 1, p. 109-142, déc. 1976, doi: 10.1016/0039-6028(76)90411-8.
- [280] D. W. Saxey, « Correlated ion analysis and the interpretation of atom probe mass spectra », *Ultramicroscopy*, vol. 111, n° 6, p. 473-479, mai 2011, doi: 10.1016/j.ultramic.2010.11.021.
- [281] W. Lefebvre-Ulrikson, Éd., *Atom probe tomography: put theory into practice*. London: Academic Press, 2016.



---

## Conclusion générale et perspectives

La nouvelle méthode de chargement intitulée « implantation in-situ pulsée » s'est avérée être un succès, en particulier dans des matériaux comme le Ni et le Ti. Cette technique permet d'implanter une quantité importante d'hydrogène au sein de la matière, pouvant atteindre localement jusqu'à environ 50 % atomique dans l'échantillon. Nous avons pu également, grâce à l'ajout d'impulsions, surmonter les limitations précédemment rencontrées dans la littérature, en augmentant l'énergie d'implantation moyenne de 130 à 320 eV correspondant à une profondeur d'environ 4 à 5 nm dans l'échantillon.

Un modèle quantitatif a également été réalisé à l'aide de nombreuses simulations, prenant en compte divers paramètres, tels que l'émission d'électrons, la trajectoire des ions, et le champ de vision sur la pointe. Ce modèle permet de prédire une densité d'ions implantés et analysée ensuite en SAT. Une comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle quantitatif montre une bonne concordance. Néanmoins, il reste quelques ambiguïtés à lever, notamment l'estimation du champ d'émission d'électrons expérimentalement, car ce paramètre reste difficile à estimer alors qu'il a une dépendance exponentielle dans la quantité attendue d'ions implantés.

Les nombreuses expériences ont permis de montrer le possible gonflement des échantillons après chargement allant jusqu'à 16 % du rayon de courbure concernant le Ni. Un phénomène similaire a été observé pour le Ti, bien que la dégradation complète des échantillons à température ambiante ait empêché une observation directe. Il semblerait que ces phénomènes soient irréversibles dans notre étude, même lorsque la totalité de l'hydrogène a diffusé hors de l'échantillon, ce dernier reste néanmoins gonflé.

Nous avons également trouvé un critère de distinction entre l'hydrogène provenant de la chambre et celui issu de l'échantillon, en s'intéressant au champ d'évaporation, grâce au développement d'un nouvel algorithme. En effet, un abaissement plus important du champ d'évaporation a été constaté lorsque l'hydrogène provient de l'échantillon, provoquant une diminution jusqu'à 6 % du champ d'évaporation, contre seulement de 3 % pour l'hydrogène provenant de la chambre.



Pour aller plus loin, nous avons proposé une hypothèse concernant cette différence : Un abaissement plus important du champ d'évaporation lorsque l'hydrogène provient de l'échantillon pourrait être lié à un abaissement de l'énergie de cohésion. En effet, l'énergie de cohésion est un terme présent dans plusieurs modèles de champ d'évaporation, et de plus, à travers un état l'art approfondi au-delà de la SAT, nous avons constaté que l'hydrogène était susceptible d'impacter cette énergie de cohésion de manière significative. En s'appuyant sur le modèle de Muller, cet abaissement de l'énergie de cohésion serait d'environ 0,6 %, tandis que, pour celui de McMullen on l'estime autour de 20 %. Bien que cette hypothèse reste à confirmer, elle repose sur de nombreuses preuves corroborées par différents domaines d'études.

Ce manuscrit, et les travaux de thèse qui l'accompagnent, ont balayé de nombreux aspects de la recherche, nécessitant une polyvalence des compétences. Il a fallu, dans un premier temps, approfondir la littérature afin de mieux comprendre les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène, leurs causes et leurs conséquences. Des compétences également électronique et techniques ont été requises afin de modifier, installer et calibrer l'instrument permettant ainsi le développement de cette nouvelle méthode de chargement. La réalisation de simulations a également été nécessaire afin de mieux comprendre les phénomènes physiques à œuvre durant cette nouvelle méthode de chargement, ce qui a demandé une autonomie et une capacité d'adaptation avec l'utilisation de divers logiciels comme Lorentz-2E, SRIM, GPM3D et Matlab. De nombreuses expériences ont également été réalisées, exigeant à la fois un savoir-faire pratique, une remise en question des paramètres à ajuster, de la réflexion et de la persévérance. Et enfin, afin de mieux comprendre l'ensemble, un regard plus éloigné et critique a été nécessaire afin de rédiger ce manuscrit.

Ce nouveau type de chargement ouvre des perspectives intéressantes et plusieurs axes d'améliorations sont envisageables :

- Premièrement, la réalisation de ce type de chargement sur des échantillons d'intérêts, ayant des précipités susceptibles de piéger fortement l'hydrogène. Des essais préliminaires ont été effectués à plusieurs reprises sur des alliages l'Al-Sc et de l'Al-Zr, mais les résultats étaient difficiles à interpréter. Nous avons





déecté une quantité relativement plus importante d'hydrogène autour des précipités après l'implantation, mais sans pour autant pouvoir être catégorique sur la provenance de ces hydrogènes, en raison de leur faible quantité.

- Le second axe d'amélioration, serait une étude plus approfondie de la diffusion de l'hydrogène après son implantation. Comme nous l'avons vu, l'hydrogène une fois implanté, se retrouve figé à température cryogénique ( $T < 100$  K), et nous le faisons ensuite diffuser à température ambiante. Une alternative intéressante serait d'étudier cette diffusion avec un meilleur contrôle de la température de l'échantillon.
- Le troisième axe d'amélioration, serait d'accéder à des énergies d'implantation plus élevées. Effectivement aujourd'hui, nous avons au maximum une énergie de 1 keV, en tenant compte des proportions, la moyenne se retrouve plutôt autour de 320 eV, ce qui reste assez faible. L'énergie d'implantation est contrôlée par la *ddp* entre l'échantillon et le détecteur, il serait donc intéressant d'augmenter cette *ddp*. Nous sommes actuellement limités à 3 kV d'impulsion, pour contourner cette limitation, l'installation d'une seconde impulsion synchronisée pourraient nous permettre d'augmenter cette *ddp*.
- Et enfin, le dernier axe concerne l'algorithme permettant d'accéder à un champ local d'évaporation au sein du volume. Certes, cela ne concerne pas spécifiquement l'étude de l'hydrogène, mais cet algorithme pourrait fournir des informations importantes dans d'autres domaines de recherche en SAT, comme l'étude des différences de champ d'évaporation entre la matrice et les amas dans des aciers de cuves irradiés par exemple.



---

## Résumé

L'investigation de l'hydrogène en sonde atomique tomographie (SAT) constitue un défi en raison de sa faible masse, de son coefficient de diffusion élevé et de sa présence en tant que gaz résiduel dans les chambres ultravide, et entraîne de multiples complications. Différentes solutions ont été proposées dans la littérature, telles que le chargement ex-situ associé à un cryotransfert ou le chargement en hydrogène à haute température dans une chambre adjacente. Cependant, ces solutions ont souvent rencontré des difficultés en raison du contrôle complexe de la température de l'échantillon pendant le chargement en hydrogène et du transfert de l'échantillon pour l'analyse. Ce manuscrit propose une approche alternative pour le chargement en hydrogène in-situ dans une chambre de SAT, dérivée d'une méthode développée en microscopie ionique par effet de champ. En appliquant des impulsions négatives de quelques nanosecondes sur l'échantillon dans une chambre de SAT sous basse pression d' $H_2$ , nous montrons qu'une forte dose d'hydrogène peut être implantée à une profondeur allant de 2 à 20 nm sous la surface de l'échantillon. Une chambre de SAT a été modifiée pour permettre l'application directe d'impulsions négatives avec un contrôle de la pression du gaz, de la fréquence de répétition des impulsions et de l'amplitude des impulsions. Grâce à des simulations électrodynamiques, nous montrons que l'énergie d'implantation se situe dans une plage de 100 à 1 000 eV, et une profondeur et une densité théorique d'implantation sont prédites et comparées aux expériences. Dans un second temps, les travaux se sont portés sur l'investigation des conséquences de ces nouveaux chargements. Nous montrons principalement deux effets : le premier est le gonflement d'environ 10 à 15 % des échantillons grâce à l'étude MET, et le second, est un effet de « fragilisation » avec un abaissement de l'énergie de cohésion de 0,6 % à 20 % entre les atomes du matériau cible suivant le modèle théorique utilisé.

**Mots-clés** : Sonde Atomique Tomographique, Microscope Ionique, Hydrogène, Chargement, Fragilisation, Gonflement, Dilatation



---

## Abstract

The investigation of hydrogen in atom probe tomography (APT) presents a challenge due to its low mass, high diffusion coefficient, and presence as a residual gas in ultra-high vacuum chambers, leading to multiple complications. Various solutions have been proposed in the literature, such as ex-situ loading coupled with cryotransfer or high-temperature hydrogen loading in an adjacent chamber. However, these solutions often face difficulties due to the complex control of the specimen temperature during hydrogen loading and the transfer of the specimen for analysis. This manuscript proposes an alternative approach for in-situ hydrogen loading in an APT chamber, derived from a method developed in field ion microscopy. By applying negative nanosecond pulses to the specimen in an APT chamber under low H<sub>2</sub> pressure, we demonstrate that a high dose of hydrogen can be implanted at depths ranging from 2 to 20 nm beneath the specimen surface. An APT chamber was modified to enable the direct application of negative pulses with controlled gas pressure, pulse repetition rate, and pulse amplitude. Through electrodynamic simulations, we show that the implantation energy falls within the range of 100 to 1,000 eV, and a theoretical implantation depth and density are predicted and compared to experiments. Subsequently, the work focused on investigating the consequences of these new loadings. We primarily show two effects: the first is swelling or expansion of about 10 to 15 % of the specimens observed through TEM studies, and the second is an "embrittlement" effect, with a reduction in the cohesive energy of 0.6 % to 20 % between the atoms of the target material depending on the theoretical model used.

**Keywords:** Atom Probe Tomography, Field Ion Microscopy, Hydrogen, Loading, Embrittlement, Swelling, Expansion